

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2005	Nom et prénom du candidat:
Section: ...B et C.....	07 JUIN 2005
Branche: ...CHIMIE.....	Repêchage

page 1

(QC=cours ; AT=application et transfert ; EN=exercice numérique)

I. Propriétés acido-basiques de certains composés organiques (12 points)

1. Etudier les propriétés acido-basiques des alcools (QC8)
2. Décrire les propriétés acido-basiques des acides aminés (QC4)

II. Composés oxygénés : propriétés et isoméries, (17 points)

1. Une masse de 5,40 g d'une cétone aliphatique à chaîne saturée, contient 1,20 g d'oxygène. Prouver par le calcul que cette cétone est la butanone. (EN1)
2. On peut obtenir la butanone à partir d'un alcool « A », par oxydation ménagée à l'aide de dichromate de potassium en solution aqueuse acidifiée :
 - a) Donner la formule structurale et le nom de cet alcool « A ». (AT 1)
 - b) Etablir les demi-équations et l'équation rédox de l'oxydation de A. (AT 3)
 - c) Quel volume d'alcool A de masse volumique $\rho = 0,810 \text{ g / cm}^3$ faut-il utiliser afin d'obtenir une masse de 14,4 g de butanone. Quelle quantité (en mol) d'oxydant faut-il ? Le rendement global de la transformation est de 100%. (EN 3)
3. On s'intéresse à différents composés isomères répondant à la même formule moléculaire brute que celle de la butanone (*non cyclisés*)
Rechercher les deux composés nommés «B» et «C», isomères de fonction de la butanone. Donner leur formule semi-développée, leurs noms et préciser la nature de l'isomérie qu'ils présentent entre eux. (AT 3)
4. Parmi les composés isomères de la butanone figurent également trois alcools insaturés, à savoir : « D », le but-3-ène-1-ol ; « E », le but-2-ène-1-ol et « F », le but-3-ène-2-ol.
 - a) Tracer les formules de structure de D, E et F (AT1,5)
 - b) Lequel de ces trois alcools insaturés pourra se présenter sous forme de deux isomères de configuration Z / E ? Tracer les deux formules de structure et donner à chacun son nom scientifique exact. (AT2,5)
 - c) Lequel des ces trois alcools pourra être chiral ? Justifier et tracer la structure spatiale de son énantiomère « S ». On donne la séquence : $\text{OH} > \text{CH}_2 = \text{CH} > \text{CH}_3$. (AT2)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2005	Nom et prénom du candidat:
Section: ...B et C.....
Branche:...CHIMIE.....

page 2

III. Composés azotés, (15 points)

1. Montrer les propriétés nucléophiles des amines par les réactions suivantes :
 - a) action de la triéthylamine sur l'iodoéthane. (QC4)
 - b) action de certaines amines sur un chlorure d'acyle. (QC4)
2. On donne les constantes de basicité suivantes : $K_b(\text{cyclohexylamine}) = 4,57 \times 10^{-4}$ et $K_b(\text{aniline}) = 3,80 \times 10^{-10}$. Les classer par force basique décroissante et justifier votre classement en tenant compte de leur structure moléculaire et électronique. (AT3)
3. Une solution aqueuse de diméthylamine de densité $d = 0,886$ est à 40% (en masse). On prélève $5,00 \text{ cm}^3$ de cette solution et on la dilue en ajoutant 350 cm^3 d'eau. Ecrire l'équation de la dissociation de cette amine dans l'eau et calculer le pH du mélange résultant. Consulter les tables. (EN4)

IV. Etude de l'acide benzoïque, (8 points).

1. On dissout une masse $0,610 \text{ g}$ d'acide benzoïque dans de l'eau de façon à obtenir 500 cm^3 de solution aqueuse S1.
 - a) Ecrire la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau, désigner les couples acide-base et établir l'expression de sa constante d'acidité. (AT1)
 - b) Le pH de la solution S1 vaut 3,11. En déduire la constante d'acidité de l'acide benzoïque par le calcul et comparer avec les tables ci-jointes. (EN2)
 - c) Calculer le pourcentage de dissociation de l'acide benzoïque dans la solution S1 (EN1)
 - d) Quelle serait la concentration molaire d'une solution aqueuse d'acide nitrique qui aurait le même pH que S1? (EN1)
2. A 500 mL d'une autre solution aqueuse S2 d'acide benzoïque $0,025 \text{ M}$ on ajoute $0,350 \text{ g}$ d'hydroxyde de potassium solide. (variation de volume négligeable)
 - a) Ecrire l'équation de la réaction qui se déroulera. (AT1)
 - b) Calculer le pH du mélange résultant. (EN2)

Epreuve écrite

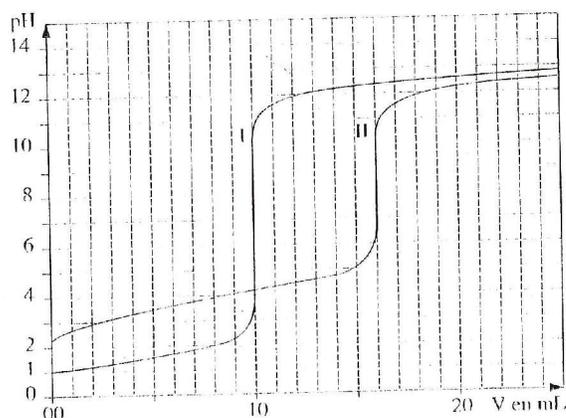
Examen de fin d'études secondaires 2005	Nom et prénom du candidat:
Section: ...B et C.....
Branche: ...CHIMIE.....

page 3

V. Identification de deux acides par titrage acido-basique (8 points)

Les étiquettes de deux flacons contenant respectivement une solution d'un monoacide carboxylique faible et une solution d'acide perchlorique sont illisibles. Afin d'identifier les deux solutions et de déterminer leurs concentrations, on procède au dosage.

Un volume de 10,0 mL de chaque solution est titré par une solution d'hydroxyde de sodium dont $C_o = 0,100$ mol/L. Les courbes de l'évolution du pH en fonction du volume de base ajouté sont reportées sur la même feuille. Voir le graphe ci-dessous.



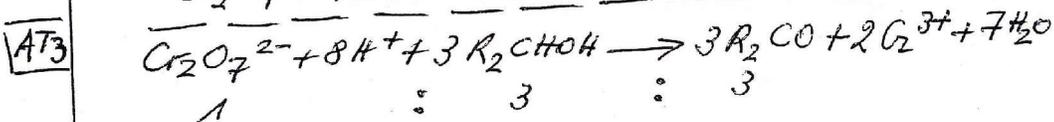
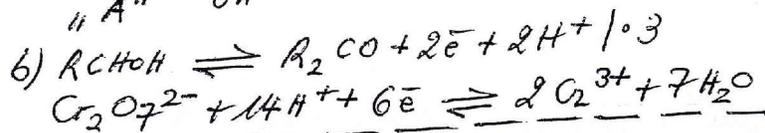
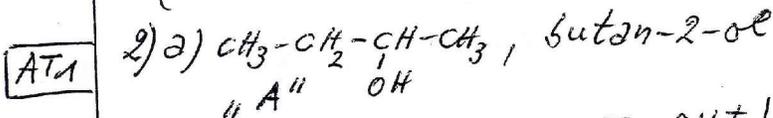
1. Attribuer à chaque acide sa courbe de titrage en justifiant votre choix. (AT1)
2. Ecrire les équations des titrages respectifs. En vous basant sur le graphe, déterminer pour l'acide perchlorique le volume de base qu'il a fallu verser pour atteindre l'équivalence et calculer sa concentration initiale C_o . (AT2, EN1)
3. Déterminer le pK_a approximatif du couple acide-base de l'acide carboxylique et justifier votre méthode. (AT2)
4. Pour le titrage de l'acide carboxylique, calculer le pH de la solution après addition d'un volume de 20,0 mL d'hydroxyde de Na 0,100 M. (EN 2)

Chimie 2005 : Réponses et barème

①

- QC8 I 1) manuel I, page 52
 QC4 2) manuel I, page 85

EN1 II 1) masse de 1 mole de butanone: $\frac{5,40 \cdot 16}{1,20} = 72 \text{ g}$
 $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3) = 72 \text{ g mol}^{-1}$
 (autres méthodes possibles)



c) $n(\text{butanone}) = m/M = \frac{14,4}{72,0} = 0,200 \text{ mol}$

Vu que $\frac{n(\text{R}_2\text{CHOH})}{n(\text{R}_2\text{CO})} = \frac{3}{3}$, $n(\text{butanol}) = 0,200 \text{ mol}$

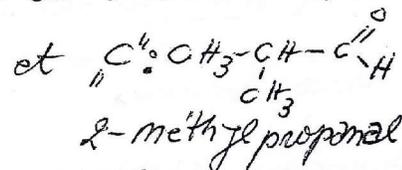
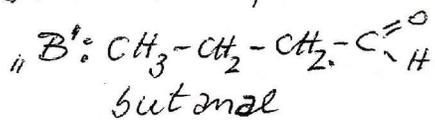
$m(\text{butanol}) = n \cdot M = 0,200 \cdot 74,0 = 14,8 \text{ g}$

$V(\text{butanol}) = \frac{m}{\rho} = \frac{14,8}{0,810} = 18,27 \sim \underline{18,3 \text{ cm}^3 (\text{mL})}$

puisque : $\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{n(\text{butanol})} = \frac{1}{3}$

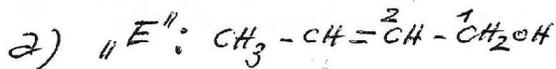
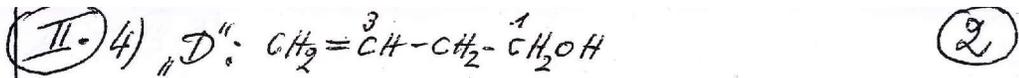
EN3 $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{butanol})}{3} = \frac{0,200}{3} = \underline{0,066 \text{ mol}}$

3) isomères de fonction de la butanone:

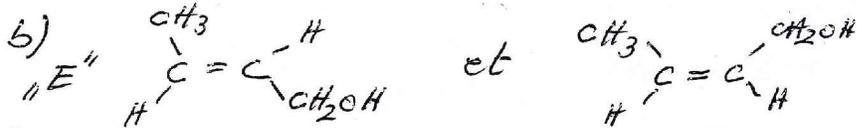
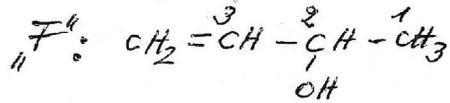


isomères de chaîne

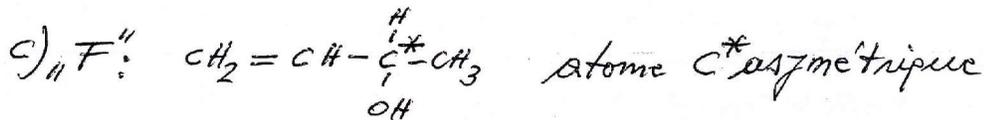
AT3



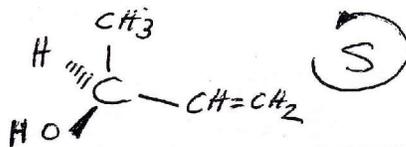
AT1,5



AT2,5

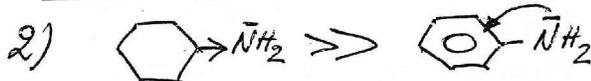


AT2



QC4
QC4

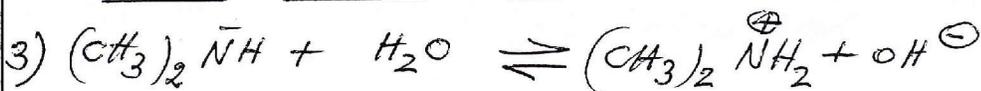
(III) 1) a) manuel I page 83
b) idem



AT3

Pour la cyclohexylamine la sensibilité électronique sur l'atome N est encore renforcée par l'effet +I du groupe (cyclo)alkyle. Pour l'aniline, par contre, la sensibilité électronique sur N est diminuée par l'effet M+ (donneur de doublet) car participation du doublet à la mésomérie. le doublet sera moins disponible pour capter H^+

(Toute explication correcte et semblable est acceptée)



Annexe III.3)

(3)

$$pK_b(\text{diméthylamine}) = 14 - 10,87 = 3,13, \text{ donc } K_b = 10^{-3,13} = 7,41 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{masse de } 500 \text{ cm}^3 \text{ de solution} = \rho \cdot V = 0,886 \cdot 500 = 4,43 \text{ g}$$

$$m(\text{amine}) = 4,43 \cdot 0,40 = 1,77 \text{ g}$$

$$V(\text{mélange}) = V_1 + V_2 = 500 + 350 = 850 \text{ cm}^3 = 0,85 \text{ L}$$

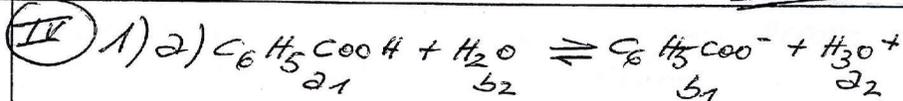
$$C_0(\text{amine}) = \frac{m}{M \cdot V_{\text{sol}}} = \frac{1,77}{45 \cdot 0,85} = 0,111 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = x; x^2 + K_b x - K_b C_0 = 0 \quad (0 < x < C_0)$$

$$x^2 + 7,41 \cdot 10^{-4} x - 7,41 \cdot 10^{-4} \cdot 0,111 = 0 \quad (-----)$$

$$[\text{OH}^-] = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

EN4 $p\text{OH} = 2,06$ alors $p\text{H} = 14 - 2,06 = 11,94$



AT1 $K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,11} \text{ mol L}^{-1}$ pour S1

$$C_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,610}{122 \cdot 0,500} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

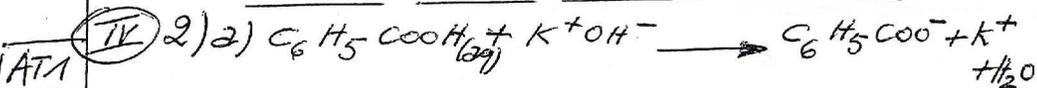
EN9 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])} = \frac{(10^{-3,11})^2}{(0,01 - 10^{-3,11})} = 6,53 \cdot 10^{-5}$

tables: $pK_a = 4,19$ alors: $-\log 6,53 \cdot 10^{-5} = 4,185 !!$

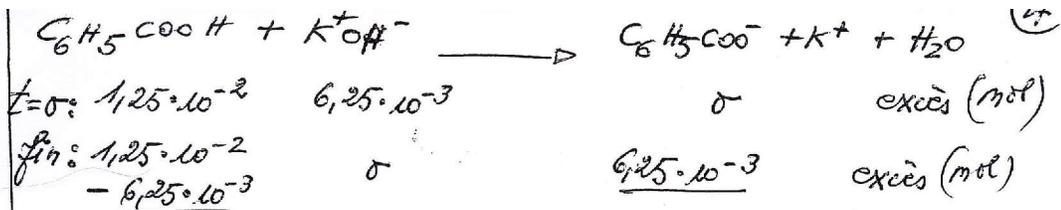
c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 x = 10^{-3,11} \text{ mol L}^{-1}$

EN1 $x = \frac{10^{-3,11}}{0,01} = 0,078$, alors % age de diss = 7,8%

EN1 d) HNO_3 , acide fort $\Leftrightarrow C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,11} \text{ mol L}^{-1}$
 $C_0(\text{HNO}_3) = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



b) $n_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ dans S2 = $V \cdot C_0 = 0,500 \cdot 0,025 = 0,0125 \text{ mol}$
 $n_0(\text{KOH}) = m/M = 0,350/56 = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



EN2 \Rightarrow solution tampon équimolaire: $pH = pK_a = 4,19$

AT1 **V** 1) courbe I: $HClO_4$, fort car $pH_E = 7$
 courbe II: $RCOOH$, faible car $pH_E > 7$



Vu que $pH_E = 7$ pour $HClO_4$, $V_{0,E} = 10 \text{ mL}$

AT2
 EN1 $C_0(HClO_4) = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1} = \frac{10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

3) par la méthode des titres II on trouve pour $RCOOH$:

$V_{0,E} = 16,0 \text{ mL}$ donc $V_{1/2,E} = 8,00 \text{ mL}$

Au point de $1/2$ équivalence $pH_{1/2,E} \approx pK_a = 3,9$
 (mélange tampon équimolaire)

AT2

4) il y a excès de base forte (base faible négligeable)

$n(OH^-)_{ajouté} = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(OH^-)_{neutralisé} = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 1,600 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(OH^-)_{excès} = 0,400 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$V(\text{mélange}) = V_1 + V_2 = (10 + 20) \cdot 10^{-3} \text{ L}$

$C(OH^-) = \frac{0,400 \cdot 10^{-3}}{30,0 \cdot 10^{-3}} = 0,013 \text{ mol L}^{-1}$

$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,013 = 1,89$

EN2

$pH = 14 - 1,89 = 12,11 \rightarrow \text{graphe}$

Bilan: QC: 20 pts

AT: 23 pts

EN: 17 pts