

Sept '04

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2004

Section: B& C

Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

Applications et transferts	AT
Questions de cours	QC
Exercices numériques	EN

1) Valine et stéréochimie

AT 8 + EN 2

La valine est un acide α -aminé dont le résidu acide aminé est un groupement isopropyle

- a) Dessiner les formules de Fischer et décider s'il s'agit de formes D ou L AT 2
- b) A quelle série appartient la valine naturelle? AT 1
- c) Dessiner la représentation spatiale des énantiomères AT 1
- d) Préciser la configuration des énantiomères en nomenclature CIP AT 1
- e) Peut on déduire le caractère dextrogyre de la valine naturelle à partir de sa configuration? AT 1
- f) En partant des formules de structure spatiale, représenter les énantiomères par des formules de Newman décalées en regardant la molécule suivant l'axe C-C du deuxième vers le troisième atome de carbone de la molécule AT 2
- g) Dans 1 litre d'une solution renfermant 0,13 mol de (+)valine on dissout 26 g de son énantiomère. La solution obtenue est-elle lévogyre, dextrogyre ou sans activité optique? EN 2

2) Le benzaldéhyde, son oxydation et sa chaîne carbonée

AT 8 + QC 6

- a) Quelle est la formule de l'alcool qui permet, par oxydation, d'obtenir le benzaldéhyde. Sachant que cette oxydation se fait à l'air libre, écrire l'équation. AT 1
- b) Sachant que le benzaldéhyde présente une mésomérie semblable à celle du nitrobenzène, dessiner les formes contributives AT 3
- c) Le benzaldéhyde est oxydé par le nitrate d'argent ammoniacal: écrire les équations. Quel est le nom du composé organique formé? AT 4
- d) Interprétation électronique de l'acidité du groupement $-\text{COOH}$ QC 6

3) Substitutions électrophiles

QC 2 + AT 4 + EN 2

- a) Quel est le schéma général de la substitution électrophile? QC 2
- b) Le benzène, en présence du catalyseur chlorure d'aluminium, réagit avec le chlorométhane pour former du méthylbenzène: dresser l'équation globale AT 1
- c) Dresser les équations qui traduisent le mécanisme réactionnel et la régénération du catalyseur AT 3
- d) La réaction se faisant avec un rendement de 67 %, quel est le volume de benzène qu'il faut utiliser pour la préparation d'un kg de méthylbenzène?
($\rho_{\text{benzène}}: 878 \text{ kg/m}^3$) EN 2

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2004

Section: B& C

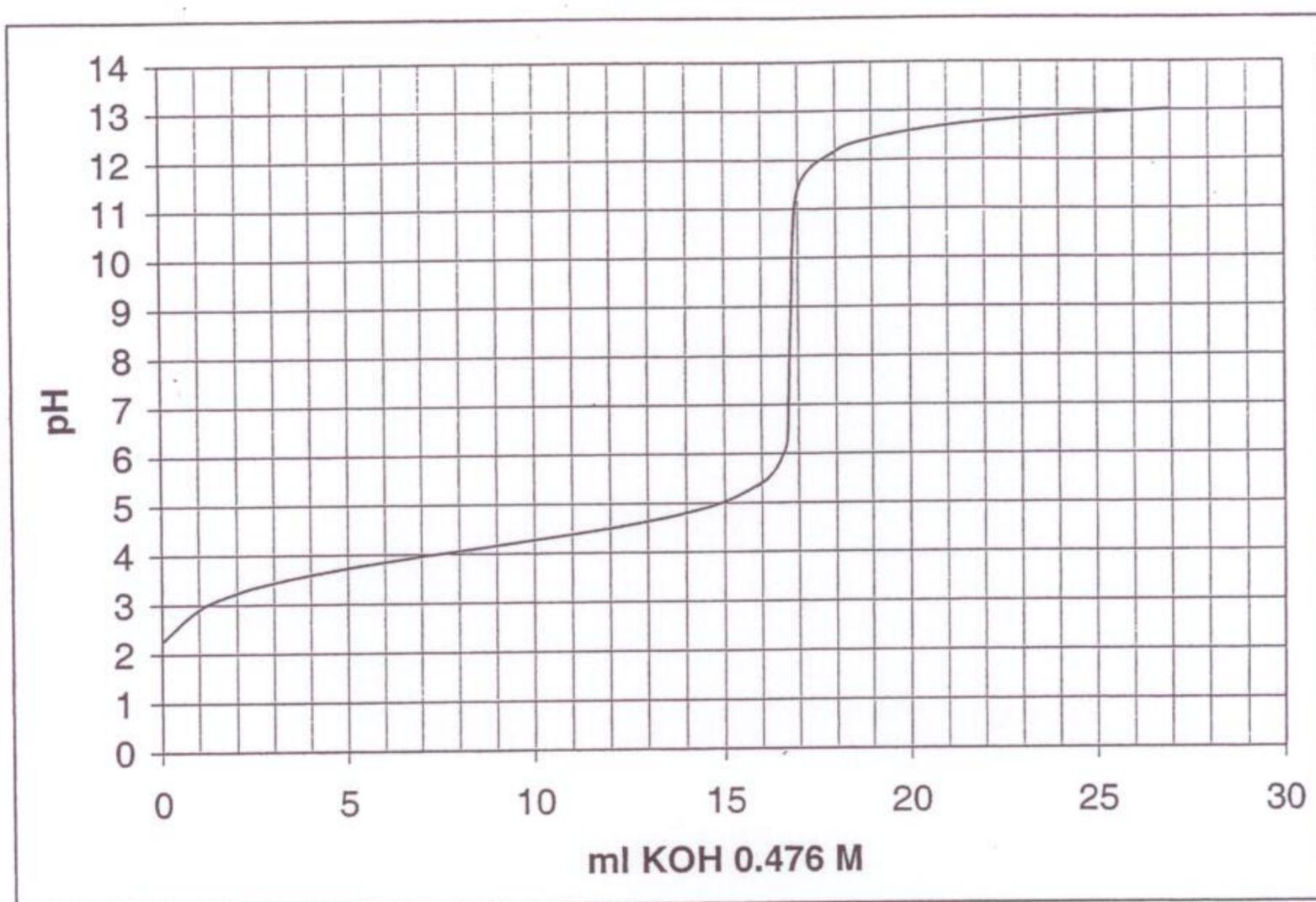
Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

4) Dosage de l'acide β -chloropropanoïque $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$ et pH

EN 15

Le titrage d'une prise de 20 ml d'une solution d'acide β -chloropropanoïque de concentration inconnue avec une solution 0,476 M d'hydroxide de potassium a donné la courbe de titration suivante:



- Quelle est la concentration initiale de la solution d'acide β -chloropropanoïque?
- Quel est le pK_a de cet acide?
- Calculer le degré de dissociation exact de cet acide avant la titration
- Calculer le pH de la solution initiale
- Quel serait le pH d'une solution d'acide perchlorique de même concentration?
- Calculer le pH au point d'équivalence
- Quelle est la composition molaire du mélange au pH 5?
- Quel volume de KOH 0.476 M faut-il ajouter pour obtenir un pH de 13.0 ?

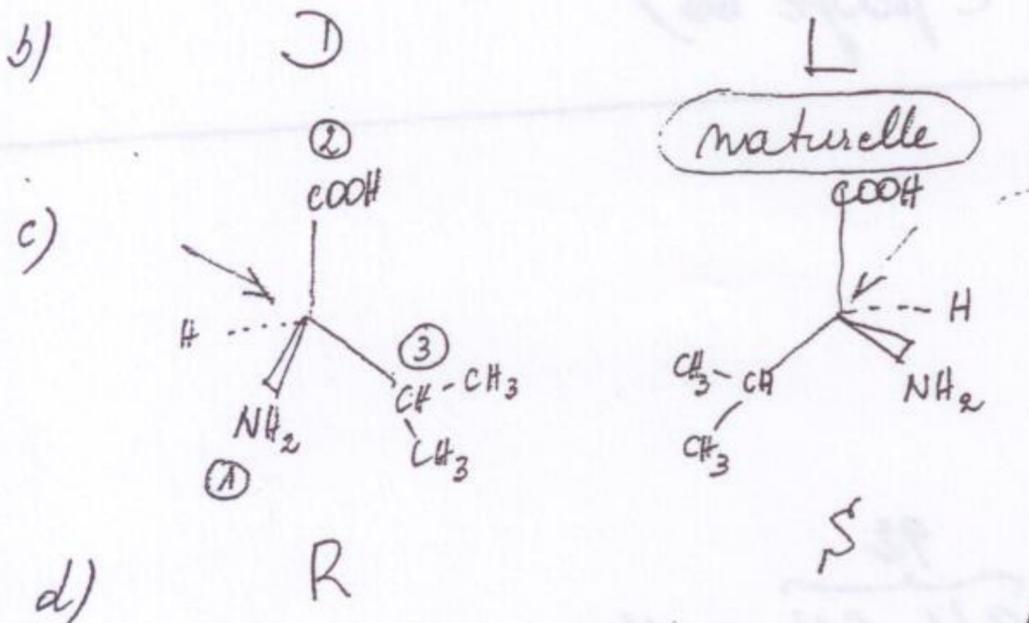
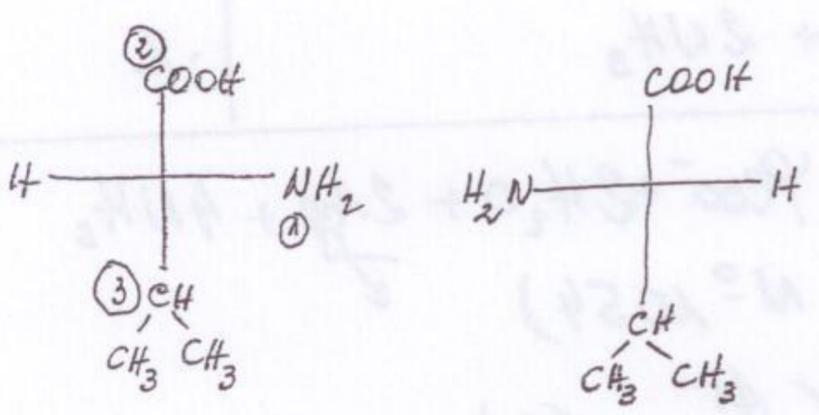
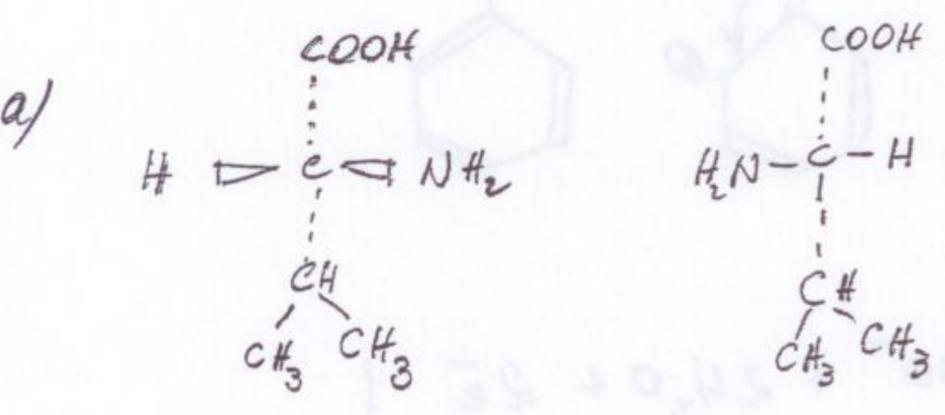
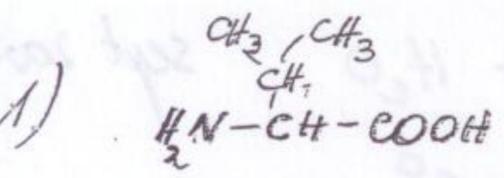
EN 2
EN 1
EN 2
EN 2
EN 1
EN 2
EN 3
EN 2

5) Alcools et estérification

QC 13

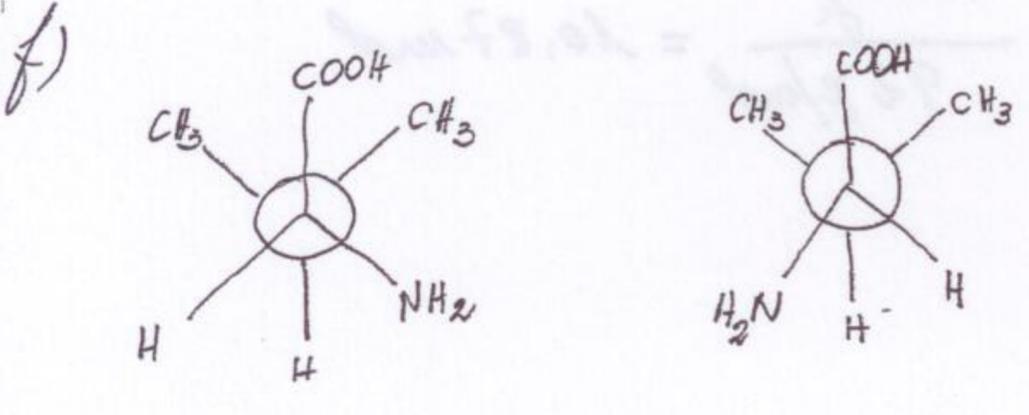
- Condensation entre l'acide acétique et l'éthanol: écrire l'équation
- Comment l'équilibre d'estérification se laisse-t-il déplacer dans le sens de l'hydrolyse
- Ecrire les équations successives illustrant le mécanisme réactionnel de l'estérification d'un alcool primaire avec un acide carboxylique
- Ecrire l'équation de la réaction d'estérification du glycérol avec l'acide nitrique
- Ecrire l'équation illustrant la détonation de la nitroglycérine

QC 1
QC 3
QC 5
QC 2
QC 2



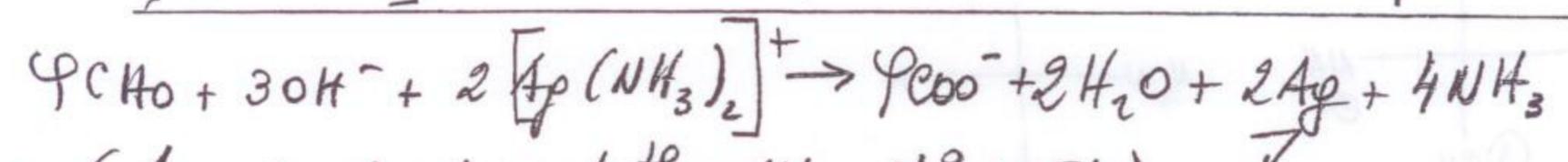
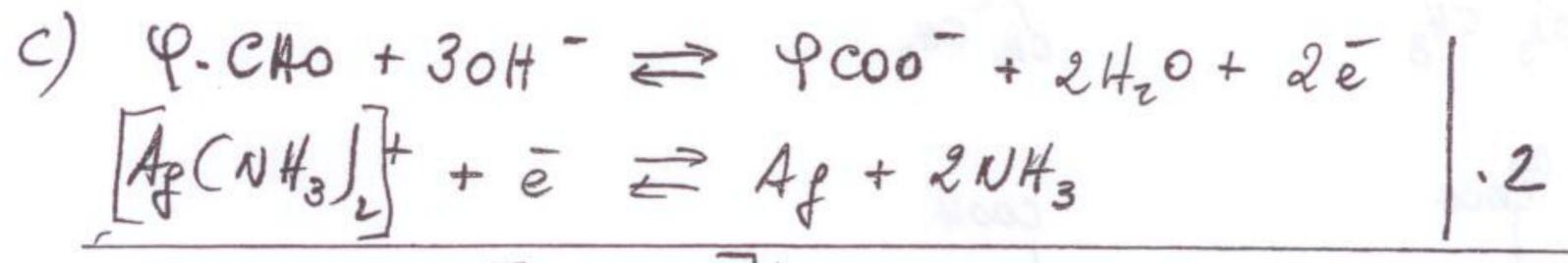
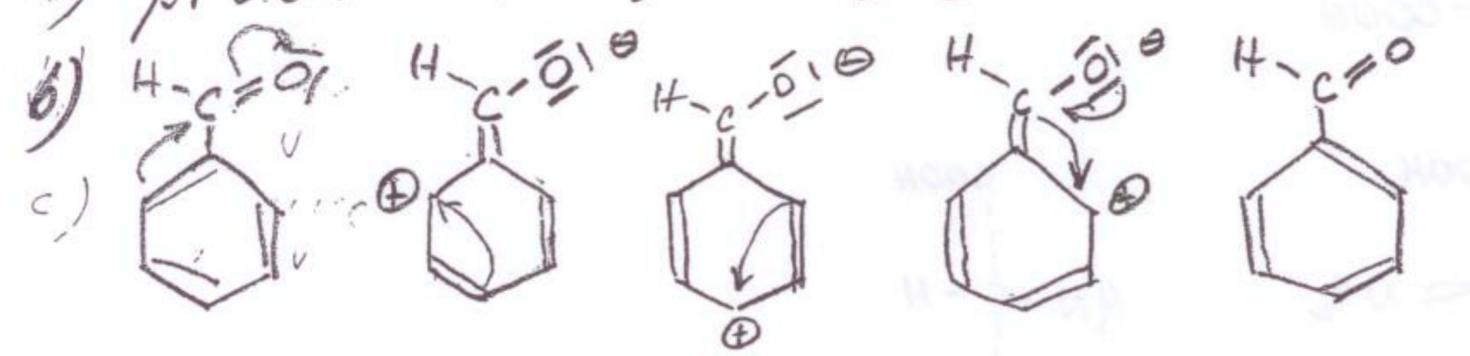
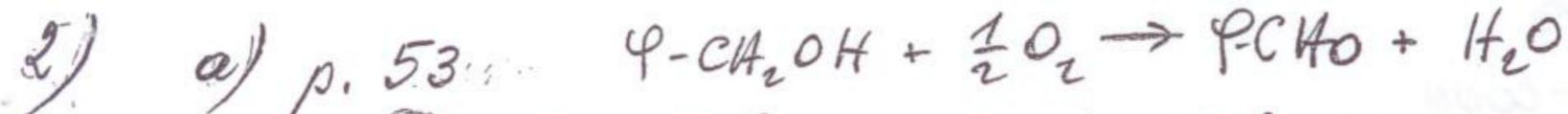
d) R

e) expérience balancée!



g) $\text{MH } 117 \quad \frac{26 \text{ g}}{117 \text{ g mol}^{-1}} = 0,22 \text{ mol } (-) \text{ contre } 0,13 \text{ mol } (+)$

\Rightarrow excès de $(-)$ \Rightarrow lévogyre



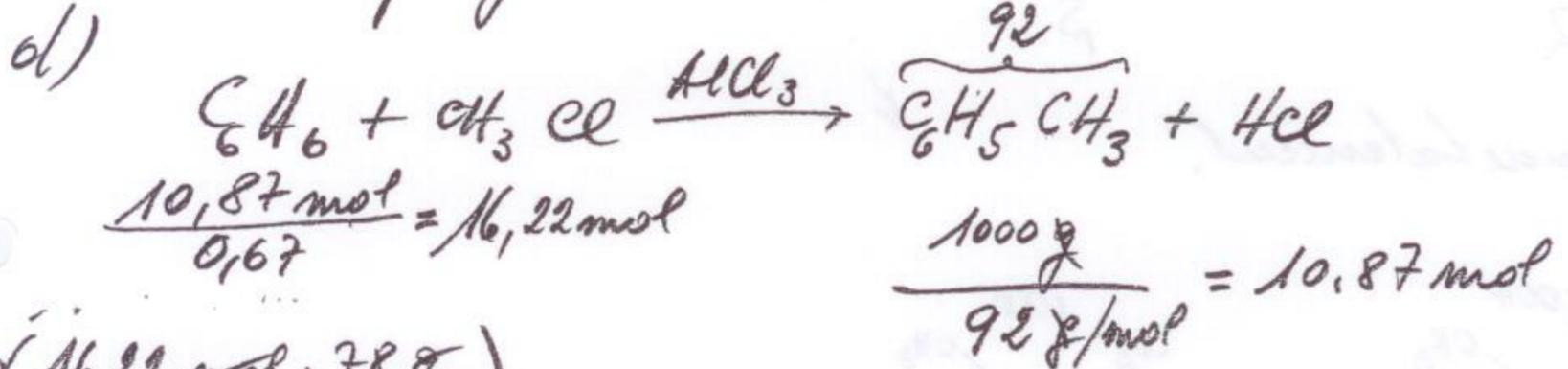
* (Merck Index 10th edit. N° 1054)

φCOO^- = anion benzoate (AT page 66)

3) a) p. 46

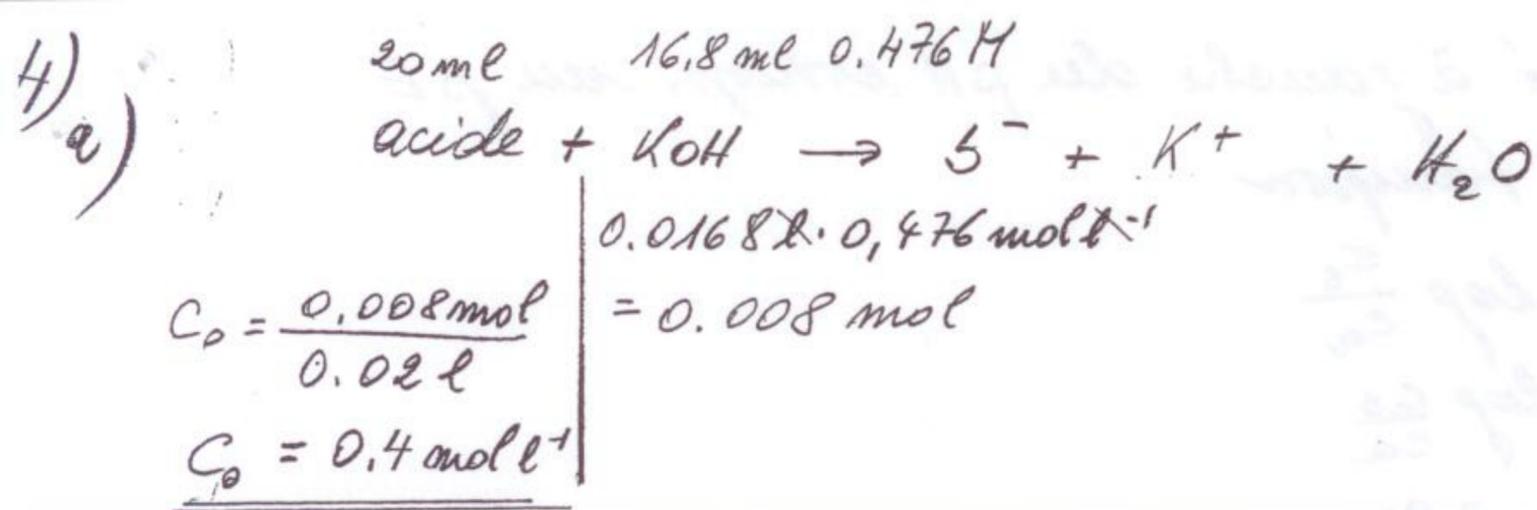
b) exercice page 48

c) exercice page 48



$\Rightarrow \left(\frac{16,22 \text{ mol} \cdot \frac{78 \text{ g}}{\text{mol}}}{878 \text{ g/l}} \right)$

= 1,44 l



b) $pK_a = 4,1$

c) $\frac{C_0 x^2}{1-x} = 10^{-4,1} = 7,94 \cdot 10^{-5}$

$$0,4 x^2 = 7,94 \cdot 10^{-5} - 7,94 \cdot 10^{-5} x$$

$$0,4 x^2 + 0,0000794 x - 0,0000794 = 0$$

$$x = 0,0139 \text{ soit } 1,4\%$$

d) $\frac{x^2}{C_0 - x} = 10^{-4,1} = 7,94 \cdot 10^{-5}$ (acide faible)

$$x = [H_3O^+] = 0,0056$$

$$pH = -\log 0,0056$$

$$pH = \underline{\underline{2,25}}$$

e) $HClO_4$ ac. fort A

$$pH = -\log 0,4$$

$$pH = \underline{\underline{0,40}}$$

f) pE: solution 0,008 mol B^- / 36,8 ml

$$C_0 = 0,22 \text{ mol l}^{-1} \text{ (base faible)}$$

$$\frac{x^2}{C_0 - x} = K_b = 10^{-9,9} = 1,26 \cdot 10^{-10}$$

$$x = [OH^-] = 7,1 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log 7,1 \cdot 10^{-6} = 5,15$$

$$pH = \underline{\underline{8,85}}$$

g) pH=5 situé à gauche de pH corresp. au pE
⇒ sol. tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_b}{c_a}$$

$$5 = 4.1 + \log \frac{c_b}{c_a}$$

$$\log \frac{c_b}{c_a} = 0.9 = 7.94$$

$$\frac{c_b}{c_a} = 7.94 \Rightarrow c_b = 7.94 c_a$$

$$\text{or } c_a + c_b = 0.4 \text{ (mol/l)}$$

$$c_a = 0.4 - c_b$$

$$\text{donc: } c_b = 7.94(0.4 - c_b)$$

$$c_b = 0.356 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_a = 0.044 \text{ mol l}^{-1}$$

h) $a + \text{KOH} \rightarrow b^- + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$ à droite du pE → ^{solution de} base fo.

$$\text{pH} = 13 \Rightarrow \text{pOH} = 1 \Rightarrow c_{\text{KOH}} = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$$

(excès KOH.)

$$c_0 = 0.1 \text{ mol l}^{-1} = \frac{n_{\text{KOH}}}{\text{vol. tot.}} = \frac{0.476 \frac{\text{mol}}{\text{g}} \cdot x \text{ g}}{(0.0368 + x) \text{ l}}$$

$$0.476 x = 0.1(0.0368 + x)$$

$$0.476 x = 0.00368 + 0.1x$$

$$0.376 x = 0.00368$$

$$x = 0.0098 \text{ l i. e. } 9.8 \text{ ml}$$

$$V_{\text{tot}} \text{ à ajouter: } 16.8 + 9.8 = 26.6 \text{ ml } \checkmark$$

5) a) page 55

b) " 56

c) " 56 + 57

d) " 59

e) " 59