Examen de fin d'études secondaires 2013

Section: B / C sept.

Branche: chimie Special edition

Corrigé

I. L'ion alkyloxonium

1) a) cf. livre p. 39 analyse élec. 1 / éq. 2 — 3

b) cf. livre p. 39 — 1

2) a) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_3O^{\oplus} \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{\oplus}{C}}}-CH_3 + H_2O$ — 3

2 AE 1

b) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{\oplus}{C}}}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{\oplus}{O}}}-H$ — 1

c) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\overline{O}}H$ 2-méthylbutan-2-ol — 1

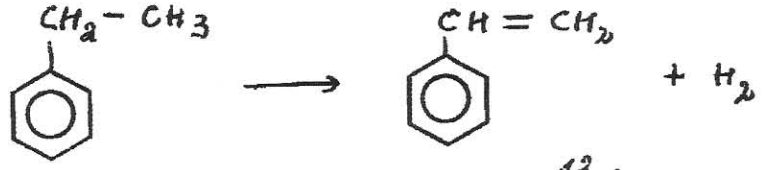
alcool tertiaire : absence de H sur C fonctionnel → pas d'oxydation avec $KMnO_4$ — 1

3) a) cf. livre p. 52 — 1

b) cf. livre p. 52 — 1

/ 12

II. de styrène

1) 

1

$n(\text{styrène}) = \frac{m}{M} = \frac{18,5 \cdot 10^{12}\ g}{104\ g \cdot mol^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{11}\ mol$

d'après l'éq. : 1 mol éthylbenzène ≙ 1 mol styrène

donc : $n(\text{éthylbenzène}) = 1,78 \cdot 10^{11}\ mol$

$m(\text{éthylbenzène}) = n \cdot M = 1,78 \cdot 10^{11}\ mol \cdot 106\ g \cdot mol^{-1}$
$= 1,89 \cdot 10^{13}\ g$

$V(\text{éthylbenzène}) = \frac{m}{\rho} = \frac{1,89 \cdot 10^{13}\ g}{870\ g \cdot l^{-1}} = 2,17 \cdot 10^{10}\ l = 2,17 \cdot 10^{7}\ m^3$

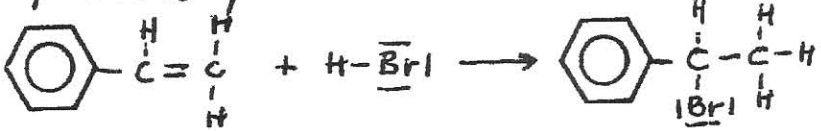
pour un rendement de 75% :

$V(\text{éthylbenzène}) \text{ nécessité} = \frac{100}{75} \cdot 2,17 \cdot 10^{7}\ m^3 = \underline{2,9 \cdot 10^{7}\ m^3}$!!

3

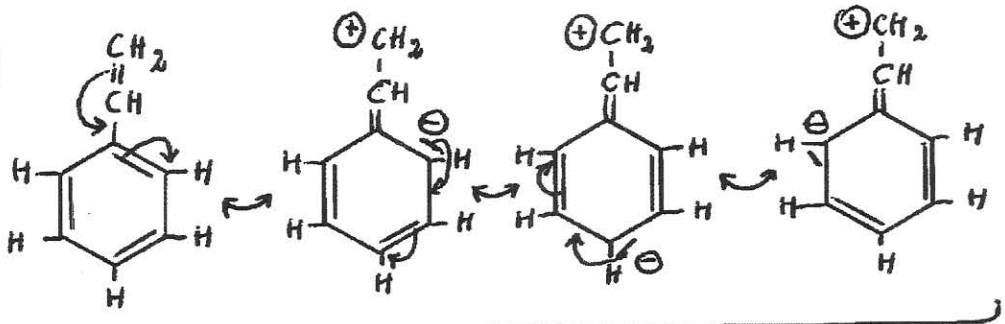
2) a) cf. livre p. 36-37

2

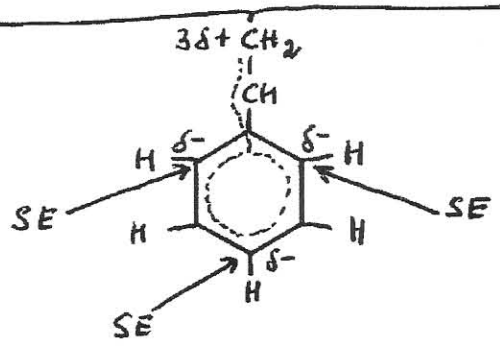
b) 

2

1-bromo-1-phényléthane

c) 

2



produit o et p

1

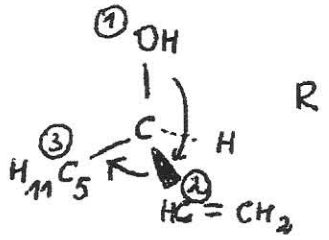
/11

III. d'odeur des orchidées

1) a) (A) = oct-1-én-3-ol — 1
(B) = octan-3-ol — 0,5
(C) = octan-3-one — 0,5

(A) et (C) de même formule brute $C_8H_{16}O$ sont isomères de fonction — 1

b)



1

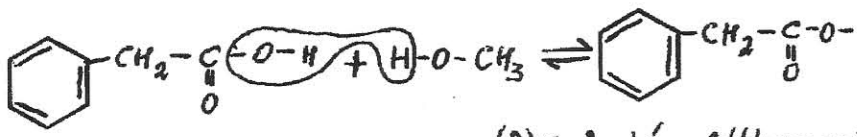
c)

ox. $H_{11}C_5-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-C_2H_5 \longrightarrow H_{11}C_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_2H_5 + 2H^+ + 2e^-$ /·3

réd. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$3\,H_{11}C_5-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-C_2H_5 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3\,H_{11}C_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_2H_5 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ — 3

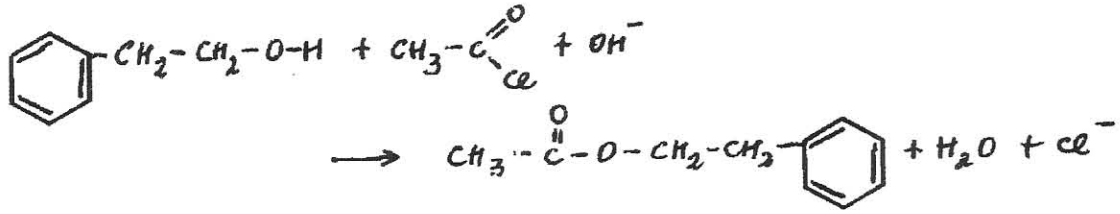
2) a)



(D) = 2 phényléthanoate de méthyle — 3

H_2SO_4 conc. = déshydratant ⟶ déplace l'éq. vers l'ester
H_2SO_4 conc. = catalyseur ⟶ accélère l'établissement de l'éq.

b)



(E) = éthanoate de 2-phényléthyle — 3

À cause de sa grande réactivité, le chlorure d'acyle donne des réactions rapides et complètes.

/13

IV. Les acides aminés

1) cf. livre p. 85 — 3

2) a) formule générale : $C_n H_{2n-1}(-COOH)(-NH_2)(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2)$

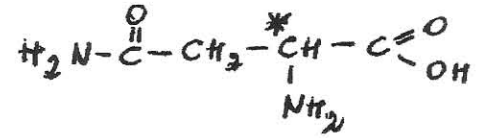
$M(\text{asparagine}) = n \cdot M(C) + 2n\,M(H) - 1 + 45 + 16 + 44$

$= 14n + 104 \ g \cdot mol^{-1}$

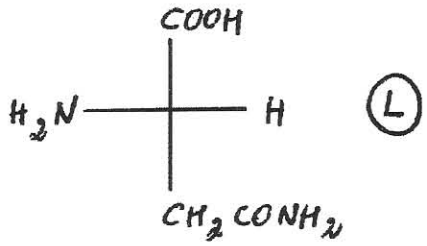
$\frac{M(2N)}{M(\text{asparagine})} = \frac{21,2}{100} \iff M(\text{asparagine}) = \frac{100}{21,2} \cdot 28 \ g \cdot mol^{-1}$

$= 132 \ g \cdot mol^{-1}$

$14n + 104 = 132$

$n = 2 \Longrightarrow$ 

4

b) 

1

8

V. Le chlorure d'ammonium

1) NH_4Cl

cation NH_4^+ acide : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

anion Cl^- neutre

$X^2 + K_a X - K_a c_0 = 0$ avec $K_a = 6,31 \cdot 10^{-10}$, $c_0 = 0,25 \ mol \cdot l^{-1}$

$\downarrow$

$X_1 = 1,256 \cdot 10^{-5}$ $(X_2 < 0)$

$pH = -\log 1,256 \cdot 10^{-5} = \underline{4,90}$

2,5

NH_4CN

cation NH_4^+ (voir plus haut)

anion CN^- basique : $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

$pH \simeq \frac{1}{2} pK_a(NH_4^+/NH_3) + \frac{1}{2} pK_a(HCN/CN^-)$

$pH \simeq \frac{1}{2} \cdot 9,20 + \frac{1}{2} \cdot 9,31 = \underline{9,25}$

1,5

2) a) $n(NH_4^+) = n(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl)}{M(NH_4Cl)} = \frac{6{,}26\,g}{53{,}5\,g\cdot mol^{-1}} = 0{,}117\,mol$

$n(NH_3) = c(NH_3)\cdot V(sol) = 0{,}2\,mol\cdot\ell^{-1}\cdot 0{,}5\,\ell = 0{,}1\,mol$

$pH = pK_2 + \log\frac{n(NH_3)}{n(NH_4^+)} = 9{,}20 + \log\frac{0{,}1}{0{,}117} = 9{,}13$ } 2

b) $n(HCl) = \frac{V(HCl)}{V_m} = \frac{0{,}3\,\ell}{22{,}4\,\ell\cdot mol^{-1}} = 0{,}0134\,mol$

$pH = 9{,}20 + \log\frac{(0{,}1 - 0{,}0134)}{(0{,}117 + 0{,}0134)} = 9{,}022$

$\Delta pH = 9{,}13 - 9{,}022 = \underline{0{,}108}$ } 2

$c(HCl) = c(H_3O^+) = \frac{n(HCl)}{V(sol.)} = \frac{0{,}0134\,mol}{0{,}5\,\ell} = 0{,}0268\,mol/\ell$

$pH = -\log c(H_3O^+) = -\log 0{,}0268 = 1{,}57$

$\Delta pH = 7 - 1{,}57 = \underline{5{,}43}$ } 1

3) a) $c_0(NH_4Cl) = \frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH,aq)}{V(NH_4Cl,aq)} = \frac{0{,}5\,mol\cdot\ell^{-1}\cdot 9{,}3\,ml}{30\,ml} = 0{,}155\,mol\cdot\ell^{-1}$ 1

b) $n(NH_3) = n_0(NH_4^+) = c_0\cdot V_0 = 0{,}155\,mol\cdot\ell^{-1}\cdot 0{,}03\,\ell = 4{,}65\cdot10^{-3}\,mol$

$c(NH_3)$ au pt. $E = \frac{n(NH_3)}{V_{tot.}} = \frac{4{,}65\cdot10^{-3}\,mol}{39{,}3\cdot10^{-3}\,\ell} = 0{,}118\,mol\cdot\ell^{-1}$

calcul du pH d'une base faible :

$x^2 + K_b x - K_b\cdot c = 0$ avec $c = 0{,}118\,mol\cdot\ell^{-1}$

$K_b = \frac{10^{-14}}{K_2} = 1{,}585\cdot10^{-5}$

$x_1 = 1{,}36\cdot10^{-3} = c(OH^-)$ $(x_2 < 0)$

$pOH = -\log 1{,}36\cdot10^{-3} = 2{,}87 \leftrightarrow pH = \underline{11{,}13}$ } 3

c) B = point de demi-équivalence : $pH = pK_2 = 9{,}20$ 1

d) calcul du pH d'une base forte :

$V(NaOH,aq)$ en excès : $11\,ml - 9{,}3\,ml = 1{,}7\,ml$

$n(NaOH)$ en excès $= c\cdot V = 0{,}5\,mol\cdot\ell^{-1}\cdot 1{,}7\cdot10^{-3}\,\ell = 8{,}5\cdot10^{-4}\,mol$

$c(OH^-) = \frac{n(NaOH)\text{ en excès}}{V_{tot.}} = \frac{8{,}5\cdot10^{-4}\,mol}{41\cdot10^{-3}\,\ell} = 2{,}07\cdot10^{-2}\,mol\cdot\ell^{-1}$

$pOH = -\log 2{,}07\cdot10^{-3} = 1{,}68 \leftrightarrow pH = \underline{12{,}32}$ } 2

/16