

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: *Betc*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

01 JUN 2001

QC = question de cours (20), QT = question de transfert (20), AN = application numérique (20)

1) Structure moléculaire et isomérie 11 points

Un composé chiral de formule brute $C_3H_6O_3$ renferme les groupements fonctionnels $-COOH$ et un $-OH$

- a) dresser la formule semi-développée et indiquer le nom QT2
- b) dresser les représentations spatiales des deux énantiomères et préciser leur configuration en nomenclature CIP QT3
- c) représenter l'énantiomère de configuration R en projection de Fischer QT1
- d) représenter l'énantiomère de configuration S en projection de Newman le long de l'axe $C_2 \rightarrow C_3$ dans sa conformation la plus stable QT1
- e) dresser la formule semi-développée d'un isomère de position QT2
- f) dresser la formule semi-développée du 2,3-dihydroxypropanal ou glycéraldéhyde; quelle relation d'isomérie existe entre le glycéraldéhyde et le composé représenté sub a) ? QT2

2) Composés aromatiques 13 points

- a) le benzène est soumis à l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; dresser le mécanisme de la réaction qui conduit au nitrobenzène QC7
- b) le nitrobenzène est transformé en chloronitrobenzène par l'action du dichlore en présence de $AlCl_3$; quel est l'isomère principal obtenu au cours de cette réaction ? Motivez votre réponse en dressant les formes contributives à la mésomérie du nitrobenzène ! QC3
- c) dans l'aniline, le groupement amine participe à la mésomérie du noyau benzénique. Dresser les formes contributives à la mésomérie et discuter l'influence de l'effet mésomère sur la force basique de l'aniline QT3

3) Acides carboxyliques et dérivés 16 points

- a) interprétation électronique de l'acidité du groupement $-COOH$ (basez votre raisonnement sur l'analyse des effets inductif et mésomère !) QC6
- b) synthèse d'un acide carboxylique
dresser l'équation qui traduit oxydation du propanal en acide propanoïque par le permanganate de potassium en milieu acide. QT4
- c) réaction d'estérification
 - déterminer l'origine de l'oxygène qui entre dans la formation de l'eau par la méthode du marquage isotopique QC2
 - dresser l'équation qui traduit la formation du butanoate de méthyle QT2

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: *Betc*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

d) formation d'une amide

dresser l'équation qui traduit la formation de la benzamide à partir du chlorure de benzoyle

QC2

4) Calcul du pH

10 points

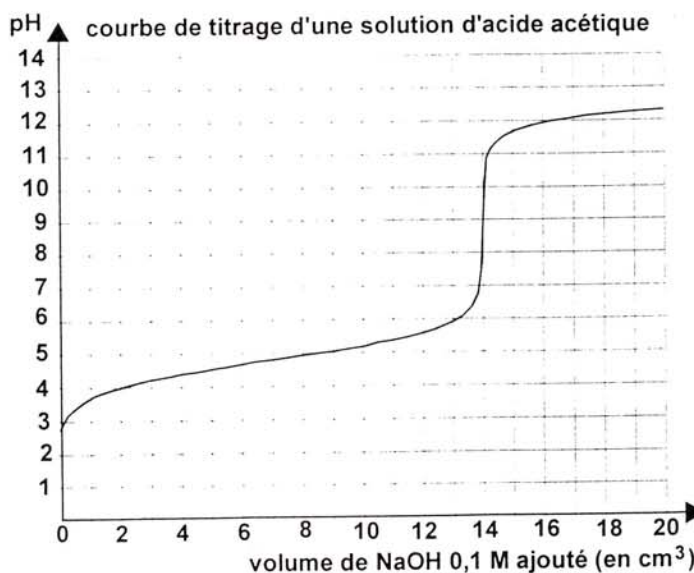
Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :

- a) solution à 2 % de chlorure de sodium (densité = 1,013) AN1
- b) solution d'acide nitrique renfermant 5 cm³ d'acide nitrique pur par litre de solution ; la masse volumique de l'acide nitrique pur vaut 1,51 g/cm³ AN3
- c) solution 0,30 M de chlorure d'ammonium AN2
- d) solution 0,20 M d'ammoniac AN2
- e) solution 0,10 M d'un monoacide dissocié à 4,1 % AN2

5) Le titrage acido-basique

10 points

Le titrage d'une prise de 10 cm³ d'une solution de concentration inconnue d'acide acétique avec une solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium fournit la courbe de titrage suivante :

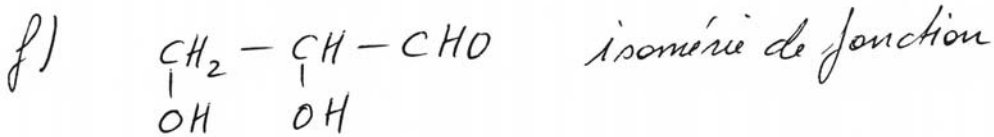
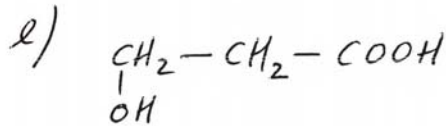
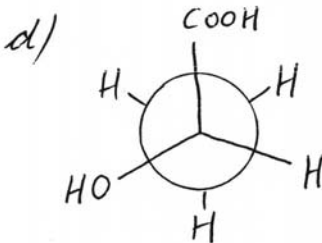
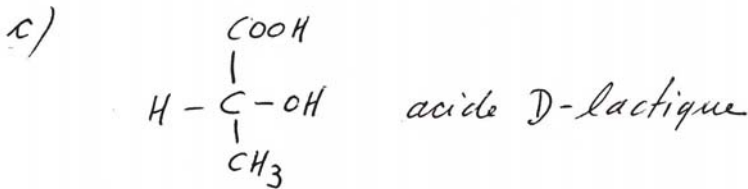
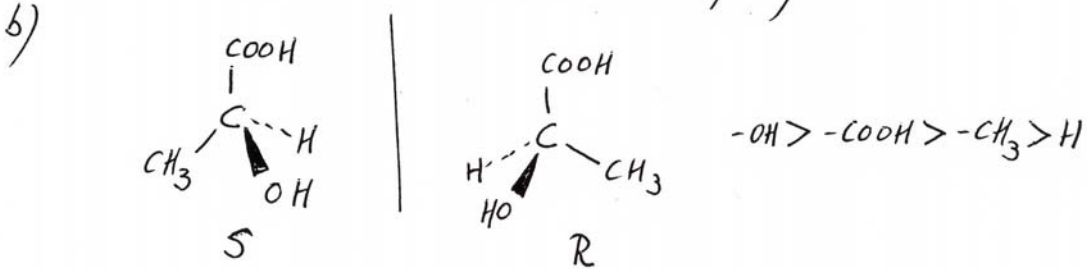
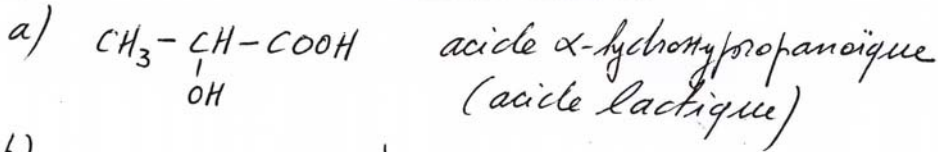


- a) déterminer le point d'équivalence (sur le diagramme) et calculer la concentration initiale de la solution d'acide acétique AN2
- b) déterminer par calcul la valeur du pH au point d'équivalence AN3
- c) vérifier par calcul le pH après addition de 4 cm³ de solution NaOH 0,1 M AN3
- d) vérifier par calcul le pH après addition de 18 cm³ de solution NaOH 0,1 M AN2

Correction

1.06.01

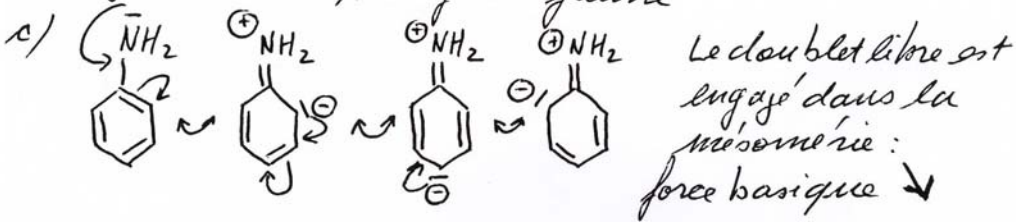
1) Structure moléculaire et isomérisation



2) Composés aromatiques

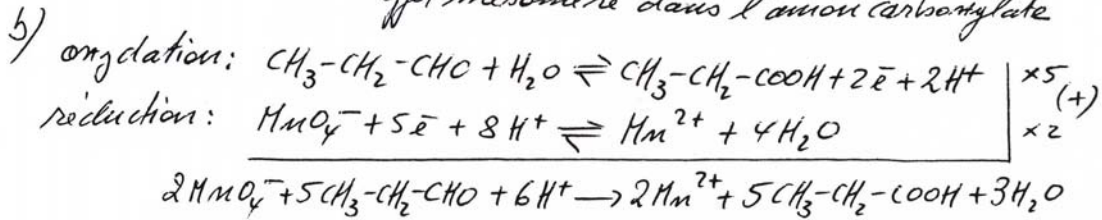
a) page 44 : formation du réactif électrophile
attaque électrophile par NO_2^+
départ électrofuge de H^+

b) page 45 en haut, sur fond jaune

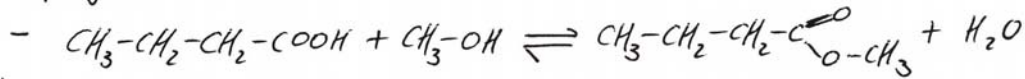


3) Acides carboxyliques et dérivés

- a) pages 71 et 72: - effet inductif
 - effet mésomère dans le groupement non dissocié
 - effet mésomère dans l'anion carboxylate



c) - page 55 en bas



d) page 74, en bas

4) Calcul du pH

a) Na^+ et Cl^- négligeables: $\text{pH} = 7$

b) masse de $5\text{cm}^3 \text{HNO}_3$: $5 \times 1,51 = 7,55\text{g}$

$$c_0 = \frac{7,55\text{g}}{63\text{g/mol}} = 0,12\text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 0,12 = 0,92$$

c) Cl^- négligeable, NH_4^+ = acide faible

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,2} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0 \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 1,38 \cdot 10^{-5} = 4,86$$

d) base faible: $\text{p}K_b = 14 - 9,2 = 4,8$; $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1,58 \cdot 10^{-5}$

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_0 = 0; x = [\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,77 \cdot 10^{-3} = 2,75 \Rightarrow \text{pH} = 11,25$$

e) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_0 = 0,041 \cdot 0,1 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = -\log 4,1 \cdot 10^{-3} = 2,39$$

5) Titrage acido-basique

a) point d'équivalence à 14 cm³ de solution titrante

$$c_0 \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0,1 \cdot 0,014}{0,010} = 0,14 \text{ mol/L}$$

$$b) c_0 \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{0,14 \cdot 0,010}{0,024} = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$pK_b = 14 - 4,75 = 9,25; K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,62 \cdot 10^{-1}$$

$$M^2 + K_b \cdot M - K_b \cdot c_0 = 0 \Rightarrow M = [\text{OH}^-] = 5,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = -\log 5,81 \cdot 10^{-6} = 5,24 \Rightarrow p\text{H} = 8,76$$

c) tampon!

$$p\text{H} = 4,75 + \log \frac{0,1 \times 0,004}{0,14 \cdot 0,01 - (0,1 \times 0,004)} = 4,35$$

d) excès de OH⁻!

$$\text{excédant de OH}^-: 0,1 \times 0,018 - 0,14 \times 0,01 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{concentration en OH}^-: \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,028} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = -\log 1,43 \cdot 10^{-2} = 1,85 \Rightarrow p\text{H} = 12,15$$

Bon courage!