

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: *B et C*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

*REPÊCHAGE*

*15.06.2001*

### A) COMPOSÉS AROMATIQUES

#### A<sub>1</sub>) Modèle du noyau benzénique (QC)

8 pts

A<sub>1.1</sub> Indiquer l'hybridation des atomes, la formation des liaisons sigma et la géométrie du cycle.

A<sub>1.2</sub> Expliquer la formation du nuage électronique pi. Comment ce nuage influence-t-il la géométrie et la stabilité du cycle ?

#### A<sub>2</sub>) Le phénol (hydroxybenzène) (AT)

8 pts

A<sub>2.1</sub> Dresser les formules contributives à la mésomérie du phénol.

A<sub>2.2</sub> Pourquoi le phénol

a) est-il un acide plus fort que le propan-2-ol ?

b) se prête-t-il plus facilement à des substitutions électrophiles que le benzaldéhyde ? (*effet M-*)

### B) ALCOOLS

#### B<sub>1</sub>) Etudier la réaction entre l'éthanol et l'acide éthanóïque. (QC)

12 pts

(équation-bilan, analyse des réactifs, mécanisme, vitesse de réaction)

#### B<sub>2</sub>) Le monoalcanol A a une masse volumique de 0,79 kg.L<sup>-1</sup>. (EN + AT)

12 pts

a) Si on fait réagir 9,5 mL de A avec un excès de sodium, on recueille 1,4 L de dihydrogène (cntp). Trouver la formule moléculaire de A.

b) A une 2<sup>e</sup> prise de 9,5 mL de A on ajoute de l'eau afin d'obtenir 100 mL de solution. 10 mL de cette solution sont acidifiés, puis *on ajoute* une solution de dichromate de potassium 0,2 molaire. Le mélange vire au vert après addition de 21 mL de la solution du dichromate.

Etablir les équations des réactions des isomères de A avec le dichromate. A quelle classe appartient l'alcool analysé ? Justifier votre réponse.

### C) AMINES (AT)

#### C<sub>1</sub>) L'amine primaire C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N est optiquement active.

4 pts

Indiquer sa formule semi-développée, son nom et la formule de structure de l'énantiomère R.

#### C<sub>2</sub>) Expliquer la différence de volatilité des 3 composés indiqués

4 pts

composé	masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	t° ébullition (°C)
N,N-diméthyléthylamine	73	37
diéthylamine	73	56
butan-1-ol	74	117

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section:

Branche:

Nom et prénom du candidat

### D) ACIDES ET BASES (EN)

Le  $pK_a$  du couple acide propanoïque - propanoate vaut 4,87.

On dispose d'une solution d'acide propanoïque 0,1 molaire.

- D<sub>1</sub>) Trouver le pH, le pOH et le degré de dissociation de cette solution. 4 pts
- D<sub>2</sub>) A quelle valeur devrait-on amener le pH de cette solution pour que  $\alpha$  devienne égal à 0,5 ? 2 pts
- D<sub>3</sub>) A 20 mL de la solution initiale on ajoute 6 pts
- a) 7 mL d'une solution d'hydroxyde de Na 0,1 molaire
- b) 24 mL d'une solution d'hydroxyde de Na 0,1 molaire.
- Trouver les pH des 2 mélanges.

## CORRIGE

### A) COMPOSES AROMATIQUES

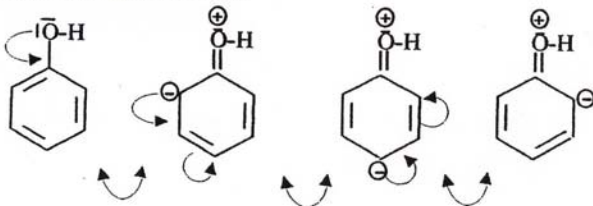
A<sub>1</sub>) Modèle du noyau benzénique (pages 4 – 5)

8 pts

A<sub>2</sub>) Phénol

formules contributives

2 pts



a) phénol acide plus fort que propan-2-ol

3 pts

phénol: charge partielle positive sur O renforce la polarité de la liaison O-H et facilite la rupture hétérolytique de cette liaison

propan-2-ol: l'effet I<sup>+</sup> exercé par le radical isopropyle attaché à O affaiblit la polarité de la liaison O-H

d'où départ de H<sup>+</sup> moins facile.

b) phénol: charge partielle négative sur le cycle facilite la fixation d'un agent électrophile

3 pts

benzaldéhyde: groupement -CHO exerce un effet M<sup>-</sup> la charge partielle positive sur le cycle rend la fixation d'un agent électrophile plus difficile.

### B) ALCOOLS

B<sub>1</sub>) Estérification (pages 55 – 57)

12 pts

B<sub>2</sub>)  $2 \text{R-OH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{R-O}^- + 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2(\text{g})$

6 pts

a)  $n_{\text{H}_2} = 1,4:22,4 = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{A}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2} = 0,125 \text{ mol}$

$M_{\text{A}} = m/n = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{\text{A}} = M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = 14n + 18$

$\Rightarrow \text{A} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

b)  $3 \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 4 \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O}$

6 pts

$3 \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

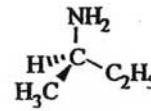
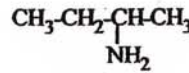
$n_{\text{A}} = 125/10 = 12,5 \text{ mmol}$

$n_{\text{dichromate}} = 21 \cdot 0,2 = 4,2 \text{ mmol}$

$n_{\text{A}}/n_{\text{dichromate}} = 3 \Rightarrow \text{A} = \text{alcool secondaire}$

C) AMINES

- C1) amine primaire à carbone asymétrique  
2-aminobutane  
priorité:  $\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$



4 pts

- C2) Les 3 composés ont des masses molaires comparables  
N,N-diméthylamine composé le plus volatil, amine tertiaire, pas de pont H...  
diéthylamine plus volatile que butan-1-ol: ponts H moins forts car  $\Delta\text{EN}_{\text{N-H}} < \Delta\text{EN}_{\text{O-H}}$ ..

4 pts

D) ACIDES et BASES

a)  $K_a = 10^{-4,87} = 1,35 \cdot 10^{-5}$   
 $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\text{pH} = 2,94 \quad \text{pOH} = 14 - 2,94 = 11,06$   
 $d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = 1,16 \cdot 10^{-2}$

b)  $d = 0,5 \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = 0,5 \Rightarrow [\text{A}^-] = 0,5 \cdot C_0$   
 $[\text{HA}] = C_0 - [\text{A}^-] = 0,5 C_0$   
 $[\text{A}^-] = [\text{HA}] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4,87$

c)  $n_{\text{HA}} = 20 \cdot 0,1 = 2 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{NaOH}} = 7 \cdot 0,1 = 0,7 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{HA}} > n_{\text{NaOH}} \Rightarrow \text{milange tampon}$   
 $n_{\text{A}^-} = n_{\text{NaOH}} = 0,7 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{HA}} = n_{\text{HA}} - n_{\text{NaOH}} = 1,3 \text{ mmol}$   
 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{0,7}{1,3} = 4,60$

$n_{\text{HA}} = 2 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{NaOH}} = 24 \cdot 0,1 = 2,4 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{HA}} < n_{\text{NaOH}} \Rightarrow \text{domaine de la base forte NaOH}$   
 $[\text{OH}^-] = \frac{2,4 - 2}{24 + 20} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\text{pOH} = 2,04 \quad \text{pH} = 11,96$