

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2005

Section: B/C

Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

03 JUIN 2005

I. Réactions d'addition (18 pts.)

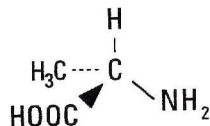
- 1) Etudier le mécanisme de l'addition électrophile du bromure d'hydrogène sur le hex-1-ène. (QC : 7)
- 2) Dresser l'équation globale de l'hydratation du propène (sans mécanisme). (QC : 1)
- 3) Dresser un schéma global de la polyaddition du styrène (sans mécanisme). (QC : 2)
- 4) Selon la conception classique, le benzène devrait engager des réactions d'addition. Mais le benzène donne plutôt des réactions de substitution. Expliquer en étudiant la structure électronique du noyau benzénique. (QC : 5)
- 5) Expliquer pourquoi les réactions d'addition nucléophiles sont faciles à réaliser sur les aldéhydes et les cétones. (QC : 3)

II. Acide benzoïque et dérivés aromatiques (12 pts.)

- 1) La nitration de l'acide benzoïque donne 83 % de produit *mé*ta, 15 % de produit *ortho* et 2 % de produit *para*.
Dresser l'équation chimique de la réaction prioritaire (sans mécanisme) et indiquer l'effet mésomère exercé par le groupement carboxylique (sans dessiner les formes contributives à la mésomérie). (AT : 3)
- 2) À partir de l'acide benzoïque, on peut synthétiser le benzoate de propyle (odeur de jasmin).
 - a) Pour obtenir un bon rendement, il faut d'abord convertir l'acide benzoïque en chlorure de benzoyle. Dresser l'équation chimique. (AT : 2)
 - b) Ensuite, on fait réagir en milieu basique un excès de chlorure de benzoyle avec un alcool approprié. Dresser l'équation chimique. (AT : 2)
 - c) Combien de ml de cet alcool avec une densité de 0,992 nécessite-t-on pour obtenir 100 g de benzoate de propyle, sachant que le rendement de la réaction est de 90 % ? (EN : 3)
 - d) Le chlorure de benzoyle peut également réagir avec un excès d'ammoniac pour donner un autre composé organique important. Lequel ? Dresser l'équation chimique. (QC : 2)

III. Recherche et structure de molécules organiques (16 pts.)

1)



La formule montre l'alanine, un acide α -aminé

- a) Donner le nom scientifique de l'alanine en nomenclature CIP. (AT : 1)
- b) Dessiner la projection de FISCHER de la molécule représentée et préciser si elle appartient à la forme D ou L. (AT : 1)
- c) Représenter la conformation la plus stable de la molécule en projection de NEWMANN le long de l'axe $C_2 \rightarrow C_3$. (AT : 1)
- d) Donner la formule développée de l'alanine en milieu nettement basique et en milieu nettement acide. (AT : 1)

Epreuve écrite

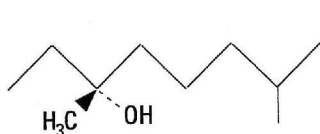
Examen de fin d'études secondaires 2005

Section: B/C

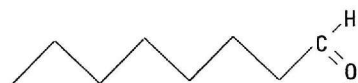
Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

2)



A



B

Le composé A est utilisé en parfumerie pour son odeur de lavande.

Le composé B est un des ingrédients du célèbre parfum Chanel N° 5.

a) Nommer A et B. Pour A, préciser s'il s'agit de la configuration R ou S. (AT:2)

b) Est-ce que A réagit avec une solution acidulée de permanganate de potassium ?

Justifier. (AT:1)

c) Dresser le système rédox de la réaction de B avec la liqueur de FEHLING. (AT:4)

3) À partir de la gelée royale (= sécrétion des abeilles servant à nourrir les larves et la reine), on isole un composé avec les propriétés suivantes :

- il ne renferme que des atomes C, H et O ;
- il n'est pas chiral ;
- sa chaîne carbonée est saturée et non-ramifiée ;
- ses seuls groupements fonctionnels sont un groupement carboxylique et un groupement hydroxyle ;
- sa teneur en O vaut 25,53 %.

Trouver sa formule développée et son nom. (EN:5)

IV. Titrage d'une solution d'acide chloroéthanoïque (14 pts.)

Une prise de 50 cm³ d'une solution d'acide chloroéthanoïque est titrée avec NaOH_(aq) 0,2 M.

1) Dresser l'équation de protolyse demandée et montrer à l'aide de ΔpK_a que cette réaction est complète. (AT/EN:2)

2) Le degré de dissociation de l'acide chloroéthanoïque analysé vaut 0,098.

Calculer sa concentration initiale. (EN:2)

3) On considère la solution obtenue au point d'équivalence.

a) Quel est alors le volume de NaOH_(aq) ajouté ? (EN:1)

b) Calculer le pH. (EN:3)

c) Est-ce que le méthylorange est un indicateur approprié pour ce titrage ? Justifier. (AT:1)

4) a) Calculer le pH après ajout de 18 ml de NaOH_(aq). (EN:3)

b) Calculer le pH après ajout de 40 ml de NaOH_(aq). (EN:2)

(QC = question de cours ; AT = application, transfert ; EN = exercice numérique)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2005

Section: B/C

Branche: chimie

Corrigé

I. Réactions d'addition (18 pts.)

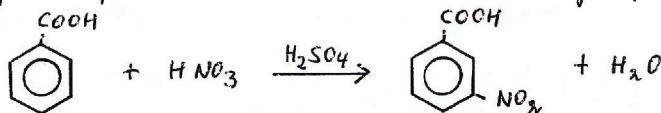
- 1) cf. livre p. 42-43
- 2) cf. livre p. 43
- 3) cf. livre p. 36
- 4) cf. livre p. 4-5
- 5) cf. livre p. 62

QC: 7
QC: 1
QC: 2
QC: 5
QC: 3

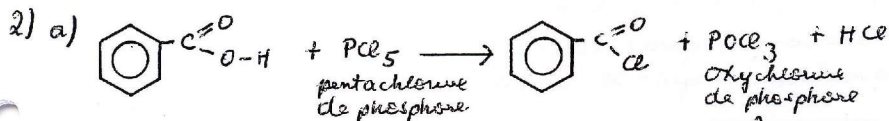
/ 18

II. Acide benzoïque et dérivés aromatiques (12 pts.)

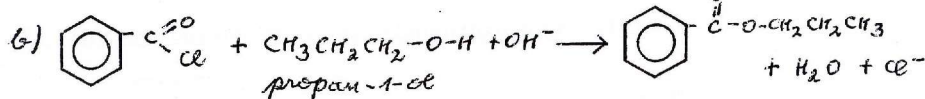
1) effet accepteur de doublet d'e⁻ (M-) du groupement -COOH



AT: 3



AT: 2



AT: 2

c) $n(\text{ester}) = \frac{m(\text{ester})}{M(\text{ester})} = \frac{100 \text{ g}}{164 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,61 \text{ mol}$

d'après l'éq.: 1 mol ester $\hat{=}$ 1 mol alcool

donc: $n(\text{propan-1-ol}) = 0,61 \text{ mol}$

$$m(\text{propan-1-ol}) \text{ nécessaire} = n \cdot M \cdot \frac{100}{90} = 0,61 \text{ mol} \cdot 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{100}{90} = 40,67 \text{ g}$$

$$V(\text{propan-1-ol}) = \rho \cdot m = 0,992 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 40,67 \text{ g} = 40,34 \text{ ml}$$

EN: 3

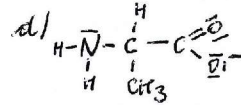
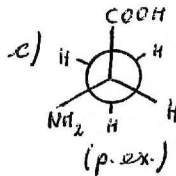
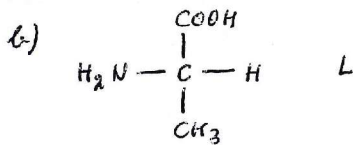
- 3) cf. livre p. 74

QC: 2

/ 12

III. Recherche et structure de molécules organiques (16 pts.)

1) a) S-2-aminopropanoïque



AT: 1

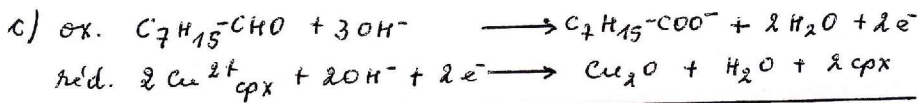
AT: 1/1/1

2) a) A = R-3,7-diméthyl-octan-3-ol ; B = octane

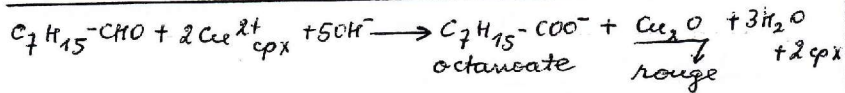
AT: 1,5/0,5

b) pas d'oxydation ; A = alcool tertiaire (absence de H sur C fonctionnel)

AT: 1



AT: 4



3) formule générale

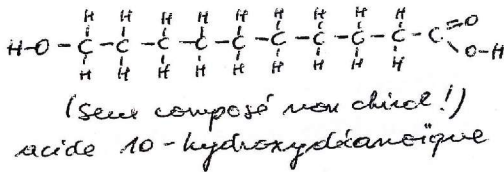
$$\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-\text{COOH}$$

$$M(X) = 1 + 16 + n \cdot 12 + 2m \cdot 1 + 12 + 32 + 1 = 14n + 62 \text{ g/mol}$$

$$\frac{M(3.0)}{M(X)} = 25,53\% = \frac{25,53}{100}$$

$$M(X) = \frac{100}{25,53} \cdot 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

donc: $14n + 62 = 188$
 $n = 9$



EN: 5

16

IV. Titrage d'une solution d'acide chloroéthanique (14 pts.)



AT: 1

$pK_{a1} = 2,86$
 $pK_{a2} = 15,74$ } $\Delta pK_2 = 15,74 - 2,86 = 12,88 > 3$
 donc réaction complète!

EN: 1

2) $\kappa_0 x^2 + K_2 \cdot x - K_2 = 0$ (ne pas utiliser la formule approximative)

$$9,604 \cdot 10^{-3} \kappa_0 + 1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 0,098 - 1,38 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$9,604 \cdot 10^{-3} \kappa_0 = 1,245 \cdot 10^{-3}$$

$$\kappa_0 = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

EN: 2

$$1) a) V(\text{NaOH}, \text{aq}) = \frac{c_0(\text{acide}) \cdot V(\text{acide})}{c_0(\text{NaOH})} = \frac{0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,050 \text{ l}}{0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,0825 \text{ l}$$

EN: 1

b) au P.E. : pH d'une base faible

$n(\text{chloroéthanoate}) = n(\text{ac. chloroéthanoïque})$ au départ

$$X^2 + K_b X - K_b c = 0 \quad \text{avec} \quad K_b = 7,244 \cdot 10^{-12}$$

$$c = \frac{0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{0,0825 \text{ l}} = 1,576 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$X = [\text{OH}^-]$$

$$X_1 = 3,38 \cdot 10^{-6}$$

$$(X_2 = -3,38 \cdot 10^{-6})$$

$$p\text{OH} = 5,47$$

$$p\text{H} = \underline{8,53}$$

EN: 3

c) méthylorange ne convient pas; domaine de virage n'exécède pas le pH au P.E.

AT: 1

4) a) pH imposé par tampon : $p\text{H} = pK_2 + \log \frac{n(\text{chloroéthanoate})}{n(\text{ac. chloroéthanoïque})}$

$$n(\text{chloroéthanoate}) = n(\text{NaOH}) \text{ ajouté} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,048 \text{ l} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{ac. chloroéthanoïque}) \text{ au début} = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,050 \text{ l} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{ac. chloroéthanoïque}) \text{ restant} = 6,5 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p\text{H} = 2,86 + \log \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{2,9 \cdot 10^{-3}} = 2,86 + 0,09 = \underline{2,95}$$

EN: 3

b) pH imposé par base forte

$$V(\text{NaOH}, \text{aq}) \text{ en excès} = 40 \text{ ml} - 32,5 \text{ ml} = 7,5 \text{ ml} = 0,0075 \text{ l}$$

$$n(\text{NaOH}) \text{ en excès} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,0075 \text{ l} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{NaOH}) \text{ en excès}}{V_{\text{total}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(0,050 + 0,040) \text{ l}} = 0,0167 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$p\text{OH} = -\log 0,0167 = 1,78$$

$$p\text{H} = 14 - 1,78 = \underline{12,22}$$

EN: 2