

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2008

Section: BC

Branche: CHIMIE

Numéro d'ordre du candidat

I. Composés azotés

8 pts (QC8)

1. Etudier les propriétés physiques des amines. QC5
2. Faire une étude comparée de la force basique des amines aliphatiques. QC3

II. Mécanisme réactionnel et isomérisation

15 pts (QC11 ; ANN4)

1. Réaction du bromure d'hydrogène avec l'hex-1-ène.
 - a) Dresser l'équation de la réaction et donner les noms des deux produits envisageables. QC2
 - b) Énoncer la règle de Markownikoff. QC1
 - c) Détailler le mécanisme réactionnel et expliquer la formation d'un produit majoritaire « A » et minoritaire « B ». QC8
 - d) Quel type d'isomérisation existe entre « A » et « B » ? ANN1
 - e) Représenter « B » en projection de Newman selon l'axe $C_1 \rightarrow C_2$ dans la conformation la plus stable. ANN1
 - f) Donner les formules semi-développées et les noms de deux isomères de chaîne de « A ». ANN2

III. Composés oxygénés

17 pts (ANN14 ; AN3)

1. On fait réagir un monoalcool « C » à chaîne aliphatique saturée avec un excès de sodium. On obtient un sel qui renferme 23,96 % de sodium.
 - a) Dresser l'équation de cette réaction en utilisant les formules générales. ANN2
 - b) Déterminer la formule brute de l'alcool « C ». AN3
 - c) Dresser les formules semi-développées et donner les noms de tous les alcools qui correspondent à cette formule brute. ANN4
 - d) Sachant que l'alcool « C » est optiquement actif représenter les deux énantiomères par leur formule spatiale et donner leur configuration en nomenclature CIP. ANN2

2. Un alcool « D » de formule brute C_3H_8O est soumis à l'oxydation catalytique par le dioxygène. On obtient un *acide carboxylique*.
 - a) Donner la formule semi-développée de l'alcool « D » et dresser les équations de son oxydation catalytique par le dioxygène. ANN2

b) Un alcool « E », isomère de « D » est traité par une solution acidulée de permanganate de potassium.

- Dresser les systèmes rédox qui traduisent cette réaction.

ANN3

- Quelle observation peut-on faire si on fait réagir le produit de cette réaction avec le réactif de Schiff ?

ANN1

IV. Acides, bases et sels

7 pts (AN7)

1. La novocaïne, utilisée comme anesthésique local par les dentistes, est une base faible ($pK_a = 8,95$). Calculer le rapport entre la concentration de cette base et de son acide conjugué dans le plasma sanguin ($pH = 7,40$) d'un patient.

AN2

2. Un bécher contenant 250 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M est resté sur un élément chauffant pendant la nuit. 200 mL d'eau se sont évaporés. Calculer le pH de la solution finale.

AN2

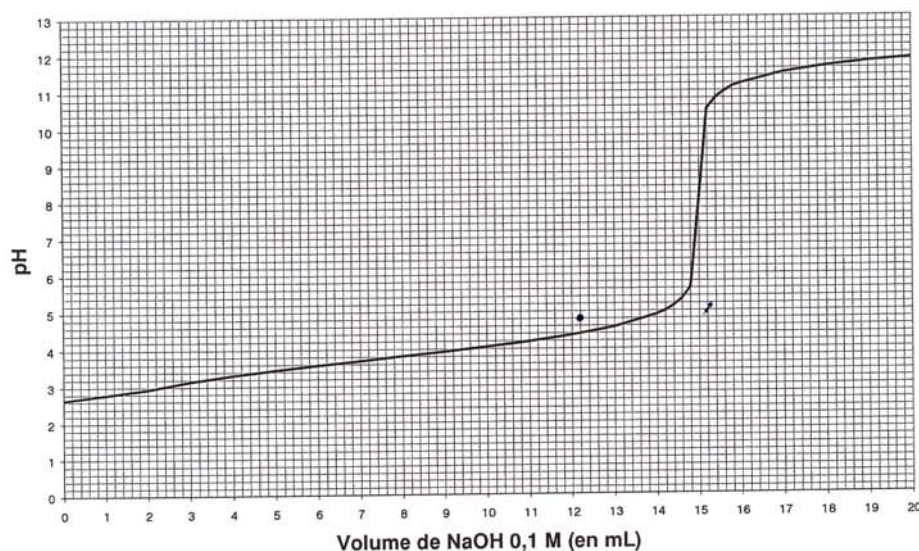
3. On dilue 60 mL d'acide nitrique à 65 % en masse ($\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$) de manière à obtenir 1,5 L de solution. Calculer le pH de la solution obtenue.

AN3

V. Titrage

13 pts (ANN3 ; AN10)

1. Pour déterminer la concentration molaire c_0 d'une solution d'acide méthanoïque, on prélève 10 mL de cette solution dans un bécher et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtention de 50 mL de solution. Ensuite, on réalise la titration de cette solution avec une solution de NaOH 0,1 M. La courbe de l'évolution du pH en fonction du volume de NaOH ajouté est représentée ci-dessous.



a) Justifier que la réaction entre l'acide méthanoïque et NaOH est totale.

AN1

b) Déterminer la concentration molaire initiale c_0 de la solution d'acide méthanoïque.

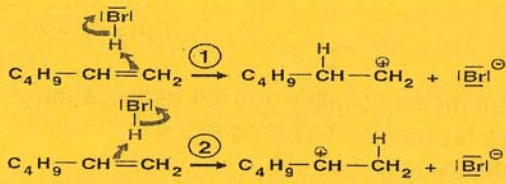
AN2

2/3

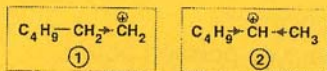
- c) Calculer le degré de dissociation α de l'acide méthanoïque dans la solution initiale et après addition de l'eau distillée. Expliquer la différence. AN2+ANN1
- d) Retrouver graphiquement le pK_a du couple acide méthanoïque/méthanoate. ANN1
- e) Vérifier par le calcul le pH au point d'équivalence. AN3
- f) Calculer le pH après addition de 10 mL de la solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M. AN2
- g) Lequel des indicateurs suivants est le mieux adapté pour déterminer le point d'équivalence ? Justifier ! ANN1

indicateur	pKa
méthylorange	3,4
rouge de méthyle	5,0
rouge de phénol	7,9

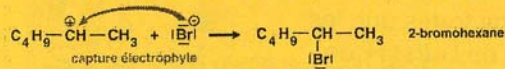
QC = questions de cours ; ANN = applications non numériques ; AN = applications numériques



- Dans l'ion 1, la charge + est portée par un carbone primaire
- Dans l'ion 2, la charge + est portée par un carbone secondaire
- Comme un ion carbénium est très instable, très réactionnel et à courte durée de vie, la réaction évolue selon la voie qui forme l'ion carbénium le plus stable.



- Comme les liaisons C-H sont polarisées, un groupement alkyle fixé sur un site appauvri en électrons exerce un effet inductif donneur d'électrons I+.
- Comme l'importance de l'effet I+ croît avec le degré de ramification, un ion carbénium porté par un carbone secondaire est stabilisé par effet I+ par deux groupements alkyles et est plus stable qu'un ion carbénium porté par un carbone primaire stabilisé par effet I+ d'un seul groupement alkyle.
- La réaction s'achève par capture électrophile de l'anion Br- par l'ion carbénium.

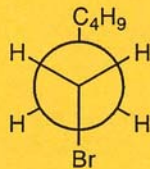


1-bromohexane : produit minoritaire B
2-bromohexane: produit majoritaire A

d) isomérisie de position

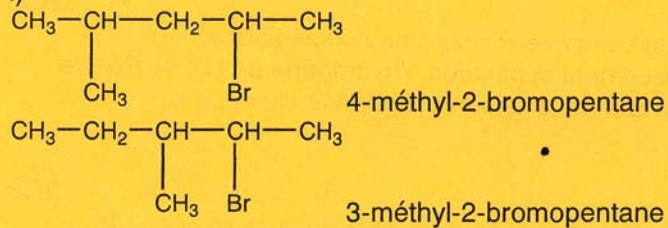
ANN1

e)



ANN1

f)



ANN2

III. Composés oxygénés

17 pts (ANN14 ; AN3)

1.

a)



ANN2

b)

Masse moléculaire de l'alcoolate de Na en fonction de n: $14n + 40$

Calcul de n :

$$\%Na = \frac{23}{14n + 40} = 0,2396$$

$$\Leftrightarrow 23 = 0,2396 \cdot (14n + 40)$$

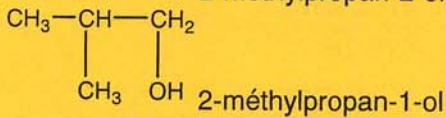
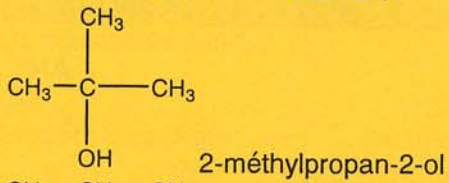
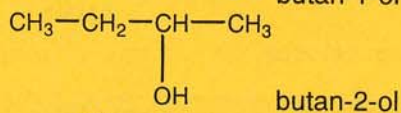
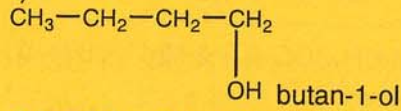
$$\Leftrightarrow 3,3544n = 23 - 9,584$$

$$\Leftrightarrow n = \frac{13,416}{3,3544} = 4$$

Formule de l'alcool : C_4H_9OH (formule brute : $C_4H_{10}O$)

AN3

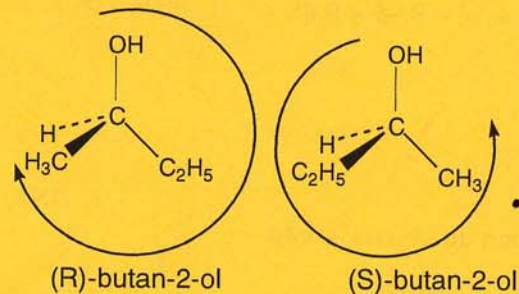
c)



ANN4

d)

« C » est le butan-2-ol



ANN2

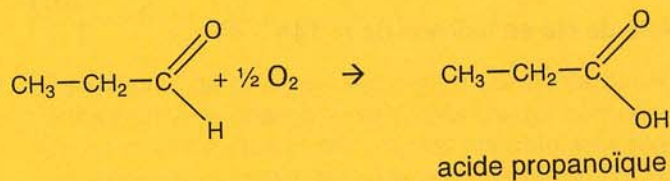
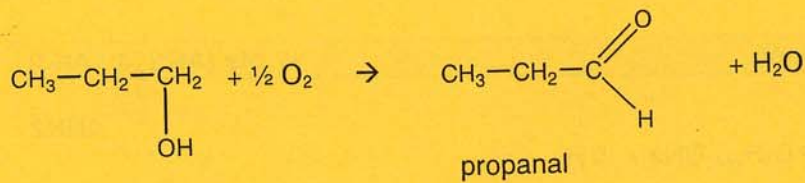
2.

a)

Il y a formation d'un acide *carboxylique*
alcool primaire. Il s'agit du propan-1-ol

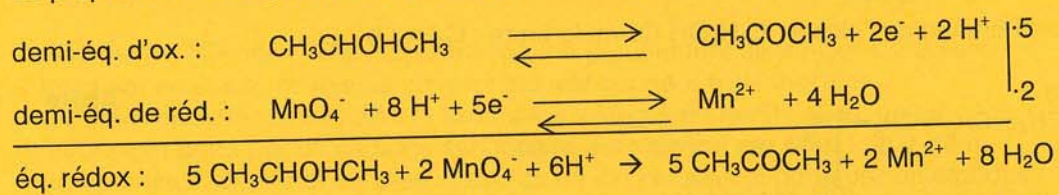
ANN2

∴ L'alcool « D » est un



ANN3

b)
L'isomère du propan-1-ol est le propan-2-ol, alcool secondaire.
Le propan-2-ol est oxydé par le permanganate de potassium en propanone.



ANN1

c)
Pas de virage. Le réactif de Schiff ne réagit pas avec les cétones.

IV. Acides, bases et sels

7 pts (AN7)

1.

AN2



$$K_b = \frac{[\text{acide}][\text{OH}^-]}{[\text{base}]}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{10^{-\text{pOH}}}{10^{-\text{pKb}}}$$

$$\begin{array}{l} \text{avec pOH} = 14 - 7,40 = 6,60 \\ \text{et pKb} = 14 - 8,95 = 5,05 \end{array}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{10^{-6,6}}{10^{-5,05}} = 2,82 \cdot 10^{-2}$$

AN2

2.

Concentration de la solution après évaporation de 200 mL d'eau.

$$c = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,25 - 0,2} = 0,05 \text{ mol/L}$$

NaOH est une base forte, donc
pOH = -log 0,05 = 1,3

$$\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$$

3.

AN3

Masse de 60 mL de la solution de HNO₃ à 65% :

$$m_{sol} = \rho \cdot V = 60 \text{ mL} \cdot 1,4 \text{ g/mL} = 84 \text{ g}$$

Masse de HNO₃ pur :

$$m_{HNO_3} = m_{sol} \cdot \%_{HNO_3} = 84 \text{ g} \cdot 0,65 = 54,6 \text{ g}$$

Quantité de matière de HNO₃ :

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \frac{54,6 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}} = 0,867 \text{ mol}$$

Concentration molaire de la solution diluée :

$$c_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{V} = \frac{0,867 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 0,578 \text{ mol/L}$$

HNO₃ est un acide fort donc,

$$\text{pH} = -\log 0,578 = 0,24$$

V. Titrage

13 pts (ANN3 ; AN10)

1.

a)

AN1



$$\text{pKa}_1 = 3,75$$

$$\text{pKa}_2 = 15,74$$

$$\Delta \text{pKa} = 15,74 - 3,75 = 11,99 > 3$$

La réaction est totale.

b)

AN2

Le point d'équivalence est atteint après addition de 15 mL de NaOH 0,1 M :

$$c_{acide} = \frac{c_{base} \cdot V_{base}}{V_{acide}} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,03 \text{ mol/L}$$

La solution initiale est diluée 5 fois :

$$c_0 = 5 \cdot 0,03 \text{ mol/L} = 0,15 \text{ mol/L}$$

c)

AN2 + ANN1

Solution initiale : $c_0 = 0,15 \text{ mol/L}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{c_0}} = \sqrt{\frac{10^{-3,75}}{0,15}} = 0,034$$

Après dilution : $c = 0,03 \text{ mol/L}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-3,75}}{0,03}} = 0,077$$

Par dilution, le degré de dissociation augmente, car d'après le principe de Le Chatelier l'équilibre de dissociation acide est déplacé vers la droite (dissociation de l'acide). A dilution extrême, α tend vers 1 et l'acide faible se comporte en acide fort.

d)

ANN1

Au point de demi-équivalence, $V_{NaOH} = 7,5 \text{ mL}$ et $\text{pH} \approx 3,75$

$$\Rightarrow \text{pKa} = 3,75$$

e)

AN3

Au point d'équivalence, l'acide est complètement neutralisé et transformé en sa base conjuguée, l'anion méthanoate.

Concentration de l'anion méthanoate au point d'équivalence:

$$n_{\text{HCOO}^-} = n_{\text{HCOOH}} = 0,15 \text{ mol/L} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,0015 \text{ mol}$$

$$c_{\text{HCOO}^-} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L} + 15 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

HCOO⁻ est une base faible.

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c = 0 \quad \text{avec } K_b = 10^{-10,25} = 5,62 \cdot 10^{-11} \text{ et } x = [\text{OH}^-]$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot x - 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot x - 1,30 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$\Delta = 5,2 \cdot 10^{-12}$$

$$x = 1,14 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log 1,14 \cdot 10^{-6} = 5,94$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 5,94 = 8,06$$

f)

AN2

A gauche du point d'équivalence, l'acide n'est que partiellement neutralisé. Il faut calculer le pH d'une solution tampon.

Quantités de matière de HCOOH et HCOO⁻ après addition de 10 mL de NaOH 0,1M :

$$n_{\text{HCOO}^-} = n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,0015 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,0005 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{\text{HCOO}^-}}{n_{\text{HCOOH}}} = \text{pKa} + \log \frac{0,001}{0,0005} = 3,75 + 0,301 = 4,05$$

g)

ANN1

Le rouge de phénole est le mieux adapté car son domaine de virage se situe entre pH 6,9 et 8,9