

## Epreuve écrite

<b>Examen de fin d'études secondaires 2002</b>  <b>Section:</b> BC  <b>Branche:</b> CHIMIE	<b>Nom et prénom du candidat:</b>  ..... <div style="text-align: center; font-family: cursive;">SEPTEMBRE 2002</div> .....
--	---

<p><b>QUESTION I : COMPOSES AROMATIQUES</b></p> <p>1. Etudier la monosubstitution du benzène par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>équation globale</li> <li>mécanisme de la réaction</li> </ol> <p>2. Prévoir, en se basant sur une étude des formes contributives à la mésomérie du nitrobenzène la position d'un substituant chloro et donner le nom et la formule du dérivé obtenu .</p> <p>3. Pourquoi le benzène subit-il plutôt une substitution qu'une addition?</p> <p>4. Le phénol (= hydroxybenzène) donne facilement des réactions de substitution dans le cycle benzénique.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>expliquer la facilité de substitution par rapport au benzène.</li> <li>donner la formule et le nom du dérivé trisubstitué par le dibrome.</li> </ol>	<p><b>12 points</b></p> <p>C 4</p> <p>C 4</p> <p>C 2</p> <p>A 2</p>
<p><b>QUESTION II : COMPOSES OXYGENES</b></p> <p>Par hydratation (en milieu légèrement acide) le but-1-ène peut donner deux produits dont un est obtenu majoritairement.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Ecrire l'équation d'obtention de ce composé nommé A ,détailler le mécanisme de la réaction et expliquer la règle en jeu.</li> <li>Le composé A est-il chiral? Ecrire le cas échéant les formules spatiales des énantiomères et donner les noms dans la nomenclature R/S.</li> </ol> <p>Le composé A est oxydé par le dichromate de potassium en solution acide.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Faire l'étude du système rédox correspondant.</li> <li>Calculer le volume d'une solution de dichromate de potassium avec <math>c = 0,5 \text{ mol/l}</math> nécessaire pour oxyder 4,44 g du composé A.</li> </ol> <p>Le composé A est estérifié par l'acide propanoïque.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Donner l'équation-bilan et le nom de l'ester obtenu.</li> <li>Comment peut-on déplacer l'équilibre dans le sens de la condensation?</li> </ol> <p>Pour obtenir le même ester avec un meilleur rendement le composé A réagit avec le chlorure de propanoyle.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Ecrire les équations globales de la réaction de formation du chlorure de propanoyle et de la réaction d'estérification.</li> </ol>	<p><b>17 points</b></p> <p>C 3</p> <p>A 1</p> <p>A 1</p> <p>A 4</p> <p>N 3</p> <p>A 1</p> <p>C 1</p> <p>C 1</p> <p>A 2</p>
<p><b>QUESTION III : AMINES</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Ecrire les formules et les noms de toutes les amines de formule brute <math>C_3H_9N</math> en précisant la classe de chacune d'elles.</li> </ol> <p>Une solution aqueuse de l'amine tertiaire de concentration <math>c = 0,1 \text{ mol/l}</math> a un <math>pH = 11,4</math>.</p>	<p><b>15 points</b></p> <p>A 2</p>

## Epreuve écrite

<b>Examen de fin d'études secondaires 2002</b>  <b>Section:</b> <i>BC</i>  <b>Branche:</b> <i>CHIMIE</i>	<b>Nom et prénom du candidat:</b> ..... .....
--	---

- |  |     |
|--|-----|
| 2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'amine tertiaire avec l'eau et expliquer le comportement de l'amine dans cette réaction.                                 | A 2 |
| 3. Calculer la constante $K_b$ , puis $pK_b$ et $pK_a$ du couple acide-base en jeu.  | N 3 |
| 4. Faire une étude comparée de la force basique des différentes classes des amines aliphatiques.   | C 3 |
| 5. Par action de l'iodométhane sur l'amine tertiaire on obtient un précipité. Ecrire l'équation-bilan et le nom du produit. Donner l'interprétation de cette réaction. | A 3 |
| 6. On fait réagir le chlorure d'éthanoyle sur l'amine secondaire. Ecrire l'équation-bilan et donner la fonction chimique du produit organique obtenu.                  | A 2 |

### QUESTION IV : DOSAGES ACIDE-BASE

**16 points**

Une solution d'hydroxyde de sodium avec  $c = 0,05 \text{ mol/l}$  est utilisée pour le dosage de 20 ml d'une solution d'acide éthanique.

L'équivalence est obtenue pour un volume de base ajouté de 40 ml.

- |  |     |
|--|-----|
| 1. Calculer la concentration de la solution d'acide éthanique.   | N 2 |
| 2. Ecrire l'équation de la réaction de titrage et montrer que cette réaction peut être considérée comme totale.  | N 2 |
| 3. a) calculer le pH de la solution d'acide éthanique au départ  | N 3 |
| b) indiquer, sans calcul, le pH au point de demi-équivalence   | N 1 |
| c) déterminer après ajout de seulement 30 ml de solution d'hydroxyde de sodium les concentrations des formes acide et basique du couple présentes dans la solution et en déduire le pH | N 3 |
| d) calculer le pH à l'équivalence  | N 3 |
| 4. On dispose des indicateurs suivants: ( $pK_a$ )   |     |
| • bleu de bromothymol (7,1)  |     |
| • méthylorange (3,4)   |     |
| • phénolphtaléine (9,4)  |     |

Quel est l'indicateur à utiliser dans ce titrage? Motiver votre choix.	C 2
--	-----

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2002	Nom et prénom du candidat:
Section: BC	Corrigé
Branche: CHIMIE	

1

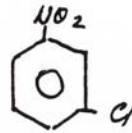
I. Composés aromatiques

12 points

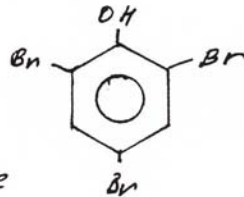
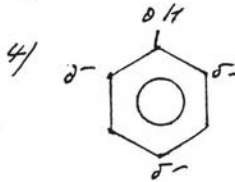
1) 2/6 : pages 43/44

2/ pages 44/1

3/ page 5



m-chloro-nitrobenzène



2,4,6 tribromo-  
phénol

\* groupement donneur de doublet par effet M: oriente en o et p

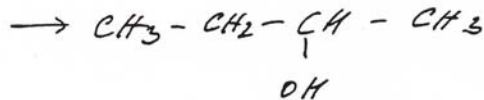
\* -OH: groupement donneur de doublet: augmente la densité électronique sur le cycle benzénique et favorise une attaque électrophile

II. Composés oxygénés

17 points



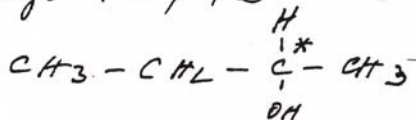
but-1-ène



butan-2-ol (alcool II)

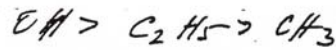
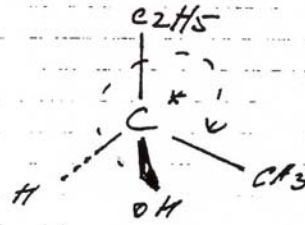
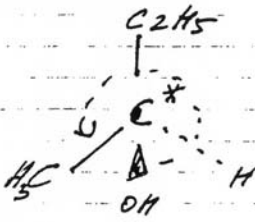
pages 42/43

2. oui



II. 2 suite:

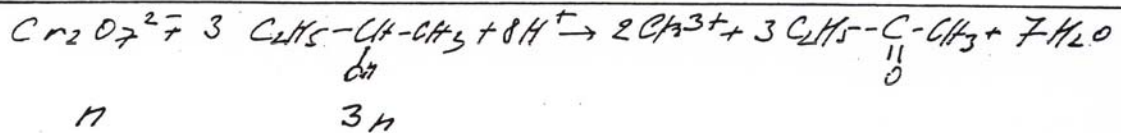
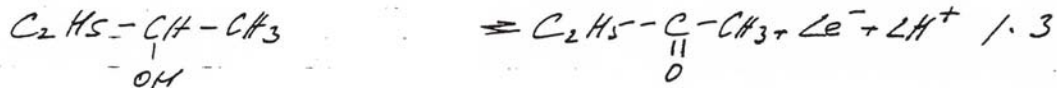
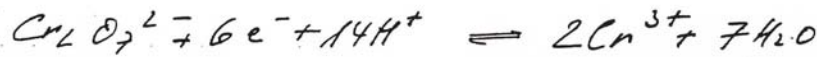
(2)



(S)-butan-2-ol

(R)-butan-2-ol

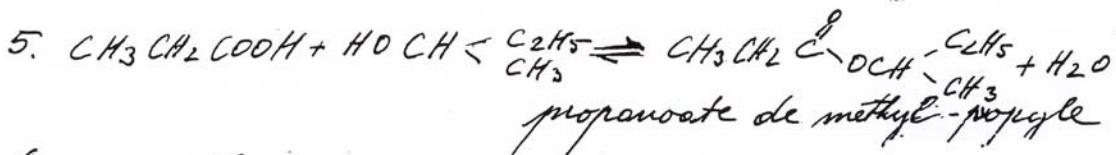
3. oxydation: alcool II  $\rightarrow$  cétone



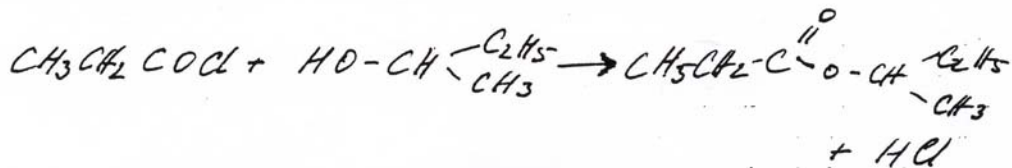
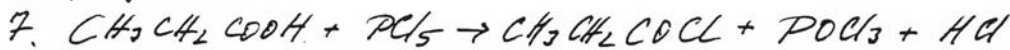
$$4. \frac{3 ROH}{1 Cr_2O_7^{2-}} = \frac{3 mol}{1 mol} = \frac{0,06 mol}{x} \left\{ \begin{array}{l} m(\text{alcool}) = 4,44g \\ M(\text{alcool}) = 74g/mol \end{array} \right.$$

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = 0,02 mol$$

$$V = n/c = \frac{0,02 mol}{0,5 mol/l} = 0,04 l \cong \underline{40 ml}$$



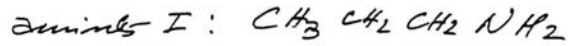
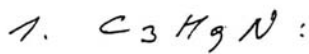
6. page 56



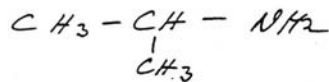
### III Amines

(45) points

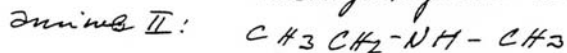
(3)



propylamine  
propanamine



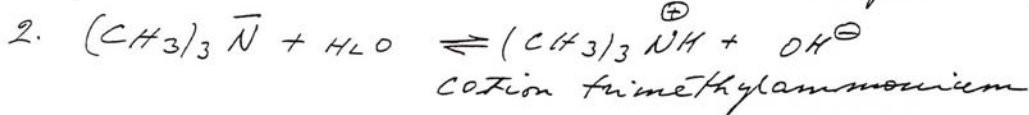
méthylethylamine



N-méthylethylamine



triméthylamine



page 81.

3.  $pH = 11,4 \rightarrow pOH = 2,6$

$$[OH^-] = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



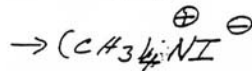
$$0,0975 \quad \text{excès} \quad 2,5 \cdot 10^{-3} \quad 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{[(CH_3)_3NH^{\oplus}][OH^-]}{[(CH_3)_3N]} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{0,0975}$$

$$K_b = 6,4 \cdot 10^{-5} \rightarrow pK_b = 4,2$$

$$\rightarrow pK_a = 9,8$$

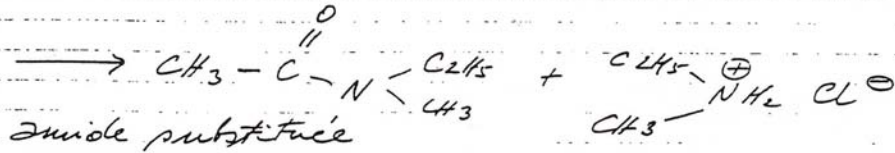
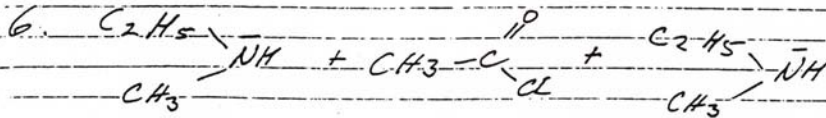
4. page 82



ionure de tétraméthyl-  
ammonium

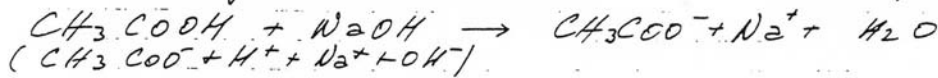
III. Suite

(4)



IV. Dosages acide-base:

(16 pts)



$\text{p}K_1 = 4,75$      $\text{p}K_2 = 15,74$  :  $\Delta \text{p}K_2 \gg 3$  : p. totale

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \rightarrow C_A = \frac{0,05 \text{ mol/l} \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{0,1 \text{ mol/l}}}$$

3. a) pH départ:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  = acide faible!

$$K_2 = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-5} x - 1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 0$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,325 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 2,88}}$$

b) point de demi-équivalence:  $\text{pH} = \text{p}K_2 = 4,75$ .

c) pH après ajout de 30 ml NaOH:



$$V = 20 \text{ ml}$$

$$V = 30 \text{ ml}$$

$$c = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$c = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$n_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \longrightarrow$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c = \underline{\underline{0,01 \text{ mol/l}}}$$

$$(V = 50 \text{ ml})$$

$$\underline{\underline{0,03 \text{ mol/l}}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,03 \text{ mol/l}}{0,01 \text{ mol/l}}$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 5,23}}$$

d) pH à l'équivalence:

(5)

tout  $\text{CH}_3\text{COOH}$  transformé en  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

pH > 7!

(= base faible)

$$pK_b = 9,25 \rightarrow K_b = 5,62 \cdot 10^{-10}$$



$$n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{tot}} = 60 \text{ ml}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4,325 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$c = 0,0333 \text{ mol/l}$$

$$pOH = 5,36 \rightarrow \underline{\underline{pH = 8,64}}$$

4. phénolphthaleïne :  $pK_a = 9,4$

$$pK_a - 1 < \text{pH (ou P.E.)} < pK_a + 1$$

$$[8,64]$$

(page 46)