

Examen de fin d'études secondaires 2006

Section: B, C

Branche: CHIMIE

Nom et prénom du candidat

QC = question de cours (20 p.) ; AT = question de transfert (21 p.); EN = exercice numérique (19 p.)

I. SUBSTITUTION DANS LE CYCLE AROMATIQUE

QC 6 + AT 5 = 11 p.

1. Etudier le mécanisme de la mononitration du benzène. QC 6
2. Nitration du phénol (C_6H_5OH) :
 - 2.1. Etudier pour le phénol la mésomérie, en vue de déterminer la position du groupement nitro à *fixer*. AT 3
 - 2.2. La réaction de substitution électrophile dans le phénol est-elle plus difficile ou plus facile que dans le cas du benzène ? Expliquer. AT 2

II. HYDRATATION D'UN ALCÈNE

QC 2 + AT 7 = 9 p.

1. Lors de l'hydratation d'un alcène A de formule brute C_5H_{10} , il se forme préférentiellement un produit B qui n'est pas oxydable; théoriquement il peut se former aussi un produit C qui *réagit* avec la DNPH, mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées. Ecrire les noms des composés A, B et C. **) après oxydation,* AT 4
2. Le composé C est chiral. Donner les formules spatiales pour les deux énantiomères et attribuer leur nom selon la nomenclature CIP. AT 1
3. On oxyde C par une solution acide de dichromate de potassium. Etablir les demi-équations rédox et l'équation-bilan. Nommer le produit organique formé. QC 2 et AT 2

III. ACIDES CARBOXYLIQUES

QC 6 + AT 6 = 12 p.

1. Commenter et expliquer les valeurs du tableau suivant : QC 6

composé	M ($g \cdot mol^{-1}$)	T _{éb} (°C)
acide éthanoïque	60	118
propan-1-ol	60	97
propanal	58	49
n-butane	58	-1

*acide
alcool
aldéhyde
hydrocarbure*

2. L'acide HA est un dérivé d'un acide carboxylique saturé aliphatique $R-COOH$ dans lequel on a substitué un atome d'hydrogène du groupe R par un atome de chlore. L'acide HA a une masse molaire M de $108,5 g \cdot mol^{-1}$.
 - 2.1. Trouver la formule brute de HA. AT 2
 - 2.2. Sachant que HA possède un atome de carbone asymétrique donner sa formule développée et son nom. AT 1
 - 2.3. Classer l'acide HA, l'acide propanoïque et l'acide 2,2-diméthylpropanoïque par force acide décroissante. Justifier le classement sur base de la structure moléculaire. AT 3

Examen de fin d'études secondaires 2006

Section: B, C

Branche: CHIMIE

Nom et prénom du candidat

IV. SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ET DE BASE

AT 1 + EN 7 = 8 p.

On dispose d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $c = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Son pH vaut 8,26.

1. A partir des données précédentes calculer pour l'ion méthanoate:
 - 1.1. le degré de dissociation basique EN 2
 - 1.2. la constante de basicité EN 2
2. Quelle masse de méthanoate de sodium faut-il dissoudre dans 100 cm^3 d'une solution 0,06 M d'acide méthanoïque pour avoir un pH de 4,5 ? EN 3
3. Que devient le pH de la solution obtenue au point 2., si on lui ajoute 100 cm^3 d'eau pure ? Expliquer. AT 1

V. COMPOSES ORGANIQUES AZOTES

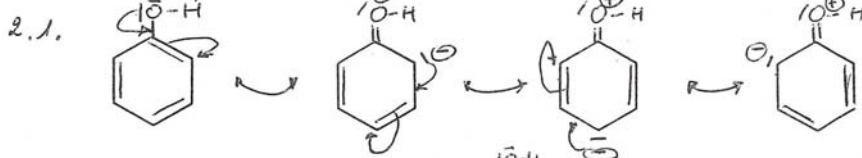
QC 6 + AT 2 + EN 12 = 20 p.

1. Action de la triéthylamine sur l'iodoéthane :
 - 1.1. Ecrire l'équation globale de la réaction. QC 2
 - 1.2. Donner une interprétation de la réaction. QC 3
 - 1.3. Quel caractère des amines a-t-on mis en évidence par cette réaction ? QC 1
2. L'étiquette d'une bouteille de triméthylamine porte les indications suivantes : « triméthylamine à 45% (pourcentage en masse), densité par rapport à l'eau $d = 0,86$ »
On prépare une solution S_1 en diluant la solution initiale S d'un facteur 100.
La titration d'une prise de 10 cm^3 de solution S_1 exige une consommation de $13,1 \text{ cm}^3$ d'une solution de HCl 0,05 M.
 - 2.1 Ecrire l'équation responsable de la réaction. AT 1
 - 2.2 Calculer la concentration de S_1 à partir de la réaction de dosage. EN 1
 - 2.3 En déduire la concentration molaire de la solution S. EN 1
 - 2.4 Calculer la concentration molaire de la solution dans la bouteille. Le résultat trouvé au point 2.3 est-il en accord avec les indications portées par l'étiquette ? EN 3
3. Pour la réaction de dosage déterminer :
 - 3.1 le pH à l'équivalence EN 3
 - 3.2 le pH après addition de $6,55 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique 0,05 M EN 1
 - 3.3 le pH après addition de 15 cm^3 d'acide chlorhydrique 0,05 M EN 3
4. En l'absence de pH-mètre on aurait pu effectuer ce dosage en utilisant un indicateur coloré. Parmi les trois indicateurs suivants, lequel choisiriez-vous ? Justifier la réponse. AT 1

Indicateur coloré	Zone de virage
méthylorange	3,1 - 4,4
rouge de méthyle	4,2 - 6,2
phénolphtaléine	8,2 - 10,0

I. Substitution dans le cycle aromatique

1. voir p. 44



NO_2^+ électrophile
 \Rightarrow ortho et para

2.2. SE plus facile dans le phénol
 effet M^+ augmente la densité él. sur le cycle

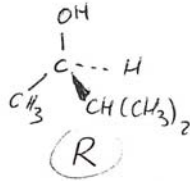
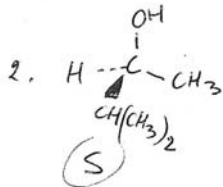
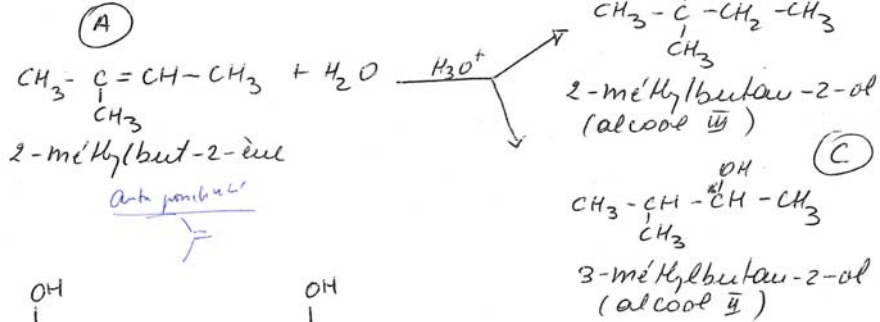
Q C 6

AT 3

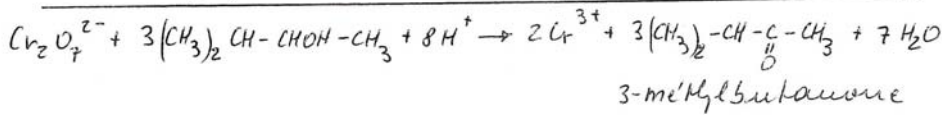
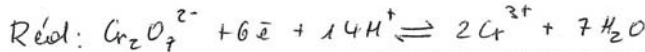
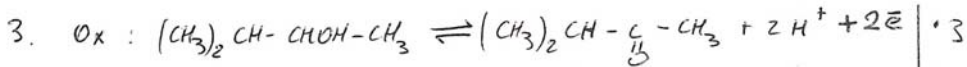
AT 2
 (11)

II. Hydratation d'un alcène

1.



$-\text{OH} > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$



AT 4

AT 1

AT 1

Q C 2

AT 1

(9)

III. Acides carboxyliques

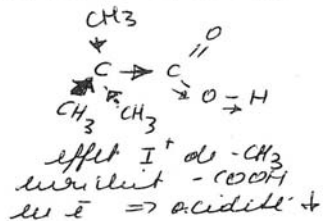
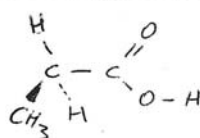
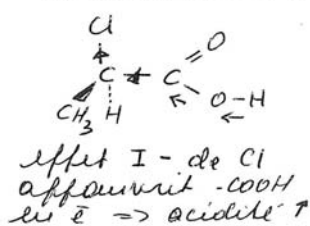
1. voir p. 51, p. 62, p. 69 ACC 6

2.1. $C_n H_{2n} Cl COOH$ $14n + 80,5 = 108,5$
 $\Leftrightarrow n = 2$



2.2. $CH_3 - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} - COOH$ acide 2-chloropropanoïque AT 1

2.3. acides ↓



AT 3

(12)

IV. Solutions aqueuses d'acide et de base

1.1. $pH = 8,26 \Rightarrow pOH = 5,74 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5,74} = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ EN 2
 $[OH^-] = \alpha C_0 \Leftrightarrow \alpha = \frac{1,82 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 10^{-2}} \Leftrightarrow \alpha = 3,03 \cdot 10^{-5}$

1.2 $K_b = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha} \sim K_b = \alpha^2 C_0 \Leftrightarrow K_b = (3,03 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 6 \cdot 10^{-2}$ EN 2
 $K_b = 5,51 \cdot 10^{-11}$

2. $pH = pK_a + \log \frac{M_{HCOO^-}}{M_{HCOOH}} \Leftrightarrow 4,5 = 3,75 + \log \frac{M_{HCOO^-}}{0,1 - 0,06}$ EN 3
 $\Leftrightarrow \log M_{HCOO^-} = -1,472 \Rightarrow M_{HCOO^-} \approx 0,034 \text{ mol} (3,37 \cdot 10^{-2})$
 $M_{HCOONa} = 0,034 \cdot 68 \Leftrightarrow M_{HCOONa} = \frac{2,312 \text{ g HCOONa}}{(2,31 \text{ g})}$

3. $pH \sim \text{constant}$, car le pH d'un tampon n'est sensible à la dilution AT 1

(8)