

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2009**

**Section: B/C**

**Branche: chimie**

**Numéro d'ordre du candidat**

\_\_\_\_\_

[QC = question de cours ; AT = application et transfert ; EN = exercice numérique]

### I. Préparation du monobromoéthane (13 pts.)

- 1) On peut obtenir du monobromoéthane en exposant un mélange d'éthane et de dibrome aux rayons UV.
  - a) Ecrire le mécanisme de la réaction radicalaire qui se déroule. (AT :3)
  - b) Le rendement en monobromoéthane sera médiocre. Pourquoi ? (AT :1)
- 2) Pour obtenir un meilleur rendement en monobromoéthane, on fait réagir de l'éthène avec du bromure d'hydrogène. Dresser l'équation globale et indiquer le type de réaction. (AT :1)
- 3) Une troisième méthode de préparation du monobromoéthane est la réaction de l'éthanol avec le bromure d'hydrogène. Formuler et commenter le mécanisme réactionnel. (QC :8)

### II. Fabrication de l'acétone (11 pts.)

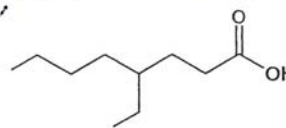
L'acétone est un liquide de densité 0,79 utilisé surtout comme solvant. On obtient l'acétone par hydratation du propène suivie d'une oxydation de l'alcool obtenu.

- 1) Lors de l'hydratation du propène, on obtient un mélange de deux alcools.  
Donner les formules semi-développées de ces alcools, leurs noms et leurs classes.  
Lequel de ces deux alcools est obtenu majoritairement ? (AT :3)
- 2) L'alcool majoritairement obtenu réagit en milieu acide avec du dichromate de potassium en excès pour donner l'acétone. Etudier le système rédox qui traduit la réaction. (QC/AT :5)
- 3) Avec 1 m<sup>3</sup> de propène gazeux mesuré aux c.n.t.p. on obtient 2,5 litres d'acétone liquide.  
Calculer le volume d'acétone que l'on peut théoriquement obtenir c.à.d. si tout le propène est converti en acétone, puis déterminer le rendement effectif en acétone. (EN :3)

### III. Acides carboxyliques malodorants (8 pts.)

Ce sont surtout trois acides carboxyliques (désignés par A, B et C) qui sont responsables de l'odeur aigrelette désagréable de la sueur.

- 1) A est l'acide (E)-3-méthylhex-2-énoïque.
  - a) Dessiner la formule développée de cet isomère (dont l'odeur est d'ailleurs vingt fois plus forte que celle de l'isomère Z !) (AT :1)
  - b) Dans la molécule A, quelle est l'hybridation du carbone C<sub>1</sub>, du carbone C<sub>3</sub> et du carbone C<sub>5</sub> ? (AT :1)
- 2) La formule squelettique de l'acide B est représentée ci-contre.
  - a) Trouver le nom scientifique de B. (AT :1)
  - b) Dessiner l'énantiomère S de B. (AT :1)
- 3) Trouver la formule semi-développée ainsi que le nom de l'acide C, sachant
  - qu'il ne contient comme seule fonction chimique le groupement carboxylique,
  - que sa teneur massique en oxygène est 31,37 %,
  - que sa chaîne carbonée est aliphatique, saturée, contient une ramification, mais ne renferme pas de carbone asymétrique. (EN/AT :4)



## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2009

Section: B/C

Branche: chimie

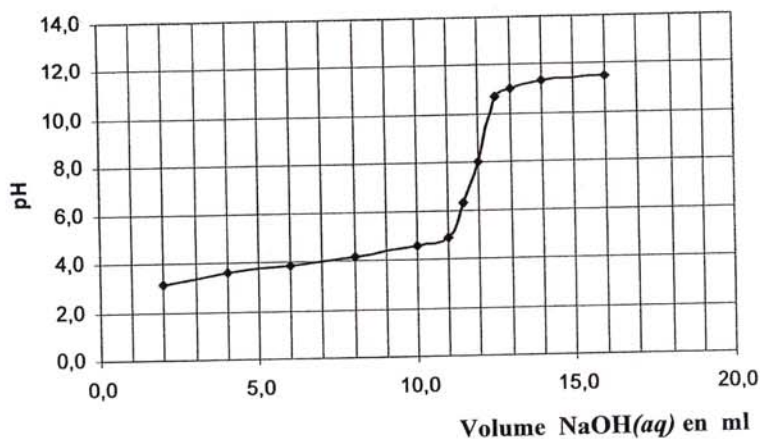
Numéro d'ordre du candidat

### IV. Effets inductif et mésomère (13 pts.)

- 1) Dresser les formes contributives à la mésomérie du nitrobenzène et justifier alors la position préférentielle d'un deuxième substituant nitro. (QC : 4)
- 2) Expliquer la dissociation acide des acides carboxyliques
  - a) par l'effet inductif dans le groupement carboxylique, (QC : 2)
  - b) par l'effet mésomère dans l'anion carboxylate. (QC : 2)
- 3) Comparer la force basique de la méthylamine et de la diméthylamine
  - a) en discutant l'effet I dans les molécules, (QC : 2)
  - b) en calculant le degré de dissociation  $\alpha$  des deux solutions d'amines 0,2 M. (EN : 3)

### V. Titrage de l'acide lactique dans un lait (15 pts.)

Un lait frais ne contient pas d'acide lactique. Mais en vieillissant, le lactose présent dans le lait se transforme en acide lactique. Pour contrôler la fraîcheur d'un lait, on prélève un échantillon de 20,0 ml et on dose l'acide lactique ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ), considéré comme le seul acide présent, par une solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M. On obtient la courbe  $\text{pH} = f(V)$  suivante :



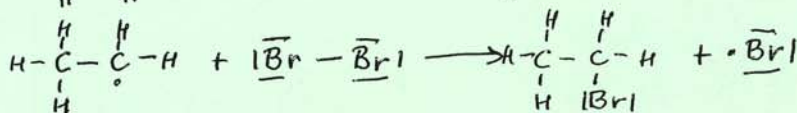
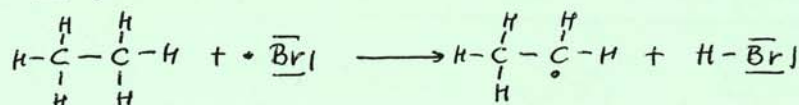
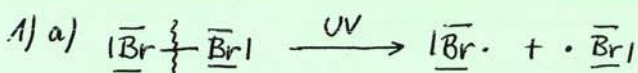
- 1) Dresser les formules de projection de FISCHER des deux énantiomères de l'acide lactique. (AT : 1)
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de titrage et montrer qu'elle est totale. (AT : 2)
- 3) a) Repérer sur la courbe de titrage le volume de  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  nécessaire pour atteindre l'équivalence. En déduire la concentration initiale de l'acide lactique dans le lait. (EN : 2)
  - b) Calculer le pH initial. (EN : 2)
  - c) On considère qu'un lait est frais lorsque la concentration massique en acide lactique est inférieure à 1,8 g/l. Trouver par un calcul si le lait examiné est frais ou pas. (EN : 3)
- 4) a) Vérifier par un calcul le pH à l'équivalence. (EN : 3)
  - b) Calculer le pH après ajout de 8 ml de  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ . (EN : 2)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2009  
 Section: B/C  
 Branche: chimie

**corrigé**

I. Préparation du monobromoéthane (13 pts.)



AT: 3

b) p. ex. mélange de produits polybromés  
 recombinaison de radicaux → chaînes carbonées plus longues ...

AT: 1

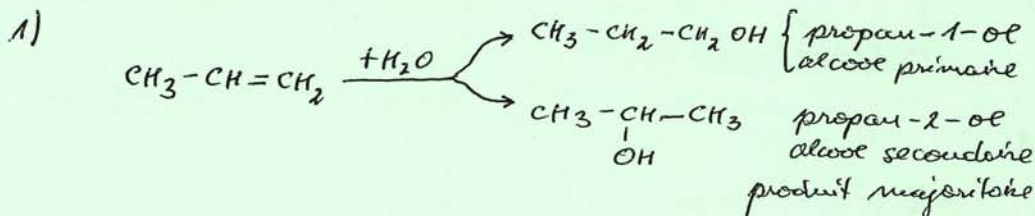


AT: 1

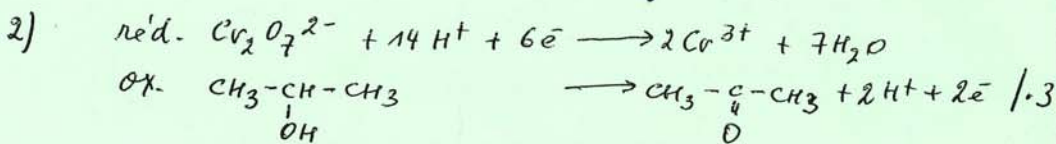
3) cf. livre p. 39-40

QC: 8

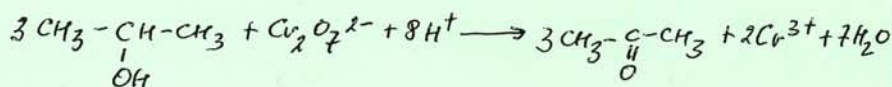
II. Fabrication de l'acétone (11 pts.)



AT: 3



QC/AT: 5





$$\text{II } 3) \quad n(\text{propène}) = \frac{V}{V_m} = \frac{1000 \text{ l}}{22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} = 44,643 \text{ mol}$$

pour un rendement à 100% :

$$n(\text{acétone}) = n(\text{propan-2-ol}) \stackrel{!!}{=} n(\text{propène}) = 44,643 \text{ mol}$$

$$m(\text{acétone}) = n \cdot M = 44,643 \text{ mol} \cdot 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2589,28 \text{ g}$$

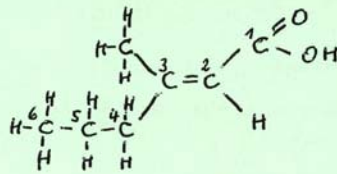
$$V(\text{acétone}) = \frac{m}{\rho} = \frac{2589,28 \text{ g}}{790 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}} = 3,277 \text{ l}$$

$$\text{rendement effectif} = \frac{2,5 \text{ l}}{3,277 \text{ l}} = 0,763 = 76,3 \%$$

EN: 3

### III. Acides carboxyliques malodorants (8 pts.)

1) a)



AT: 1

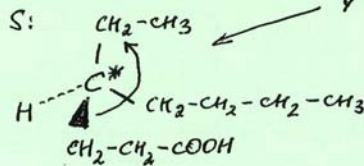
b)  $C_1: sp^2$      $C_3: sp^2$      $C_5: sp^3$

AT: 1

2) a) acide 4-éthyl octanoïque

AT: 1

b)



AT: 1

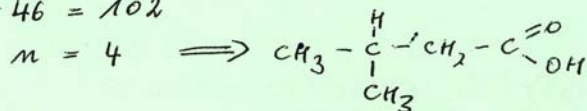
3) formule générale:  $(C_n H_{2n+1}) - COOH = X$

$$M(X) = nM(C) + 2nM(H) + 1 + 45 = 14n + 46$$

$$\frac{M(20)}{M(X)} = \frac{31,37}{100} \iff M(X) = \frac{100}{31,37} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

EN/AT: 4

donc:  $14n + 46 = 102$



acide 3-méthylbutanoïque

IV. Effets inductif et mésomère (13 pts.)

1) livre p. 45

QC: 4

2) a) livre p. 71

QC: 2

b) livre p. 72

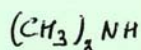
QC: 2

3) a) livre p. 82

QC: 2

b)

$$c_0 d^2 + K_b d - K_b = 0$$

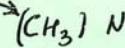


$$c_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_b = 10^{-(14-10,87)}$$

$$= 7,41 \cdot 10^{-4}$$

$$d = 0,059 (= 5,9\%)$$



$$c_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_b = 10^{-(14-10,70)}$$

$$= 5,01 \cdot 10^{-4}$$

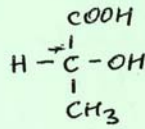
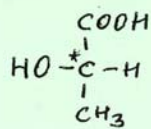
$$d = 0,048 (= 4,8\%)$$

>

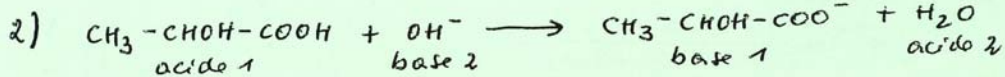
EN: 3

V. Titrage de l'acide lactique dans un lait (15 pts.)

1)



AT: 1



AT: 2

$$\Delta pK_2 = pK_{2,2} - pK_{2,1}$$

$$= 15,74 - 3,87 = 11,87 > 3 \Rightarrow \text{réaction totale}$$

3) a)  $V(\text{NaOH(aq)})$  ajouté = 12,0 ml (d'après la courbe)

$$c_0(\text{ac. lactique}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH(aq)})}{V(\text{prise})}$$

$$= \frac{0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 12,0 \text{ ml}}{20,0 \text{ ml}} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

EN: 2

V.3) b) pH d'un acide faible

$$x^2 + K_2 x - K_2 c_0 = 0 \text{ avec } K_2 = 10^{-3,87} = 1,349 \cdot 10^{-4}$$



$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$c_0 = c_0(\text{ac. lactique}) = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$x = 1,945 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 1,945 \cdot 10^{-3} = \underline{2,71}$$

EN: 2

c)  $n(\text{ac. lactique}) = c_0 \cdot V$

$$= 0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{ac. lactique}) = n \cdot M$$

$$= 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$\beta(\text{ac. lactique}) = \frac{m}{V}$$

$$= \frac{5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 2,7 \text{ g/l} > 1,8 \text{ g/l} \Rightarrow \text{lait pas frais}$$

EN: 3

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

$$[\text{lactate}]_{\text{au P.E.}} = \frac{n_0(\text{ac. lactique})}{V_{\text{totale}}}$$

$$= \frac{6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(0,020 + 0,012) \text{ l}} = 1,875 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$x^2 + K_b x - K_b c_0 = 0 \text{ avec } x = [\text{OH}^-]$$

$$K_b = 10^{-(14-3,87)} = 7,413 \cdot 10^{-11}$$

$$c_0 = [\text{lactate}] = 1,875 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$x = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log 1,18 \cdot 10^{-6} = 5,93$$

$$\text{pH} = 14 - 5,93 = \underline{8,07}$$

EN: 3

b) pH d'un tampon

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{n(\text{lactate})}{n(\text{ac. lactique})}$$

avec:  $\text{p}K_2 = 3,87$

$$n(\text{lactate}) = n(\text{NaOH})_{\text{ajouté}}$$

$$= c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{aq}})$$

$$= 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{ac. lactique}) = n(\text{ac. lactique})_{\text{initial}} - n(\text{lactate})_{\text{formé}}$$

$$= 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = 3,87 + \log \frac{4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = \underline{4,17}$$

EN: 2