

Épreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2004 Section : BC Branche : CHIMIE	Nom et prénom du candidat <hr style="border: 0; border-top: 1px dotted black;"/> 08 JUIN 2004
---	---

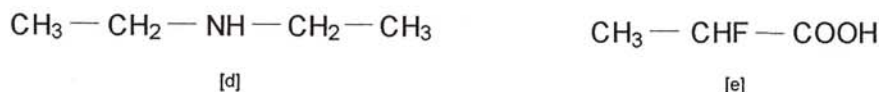
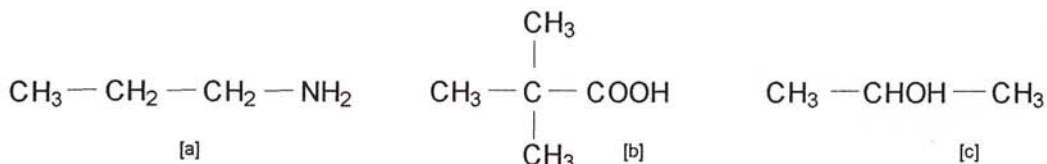
Q1 Mécanismes réactionnels / une synthèse ratée QC6+AT6+EN4 = 16pts

- a) Expliquer en détail le mécanisme de la nitration du benzène donnant du mononitrobenzène. [QC 6]
- b) On se propose de synthétiser le *para*-éthyl-nitrobenzène en faisant agir le chloroéthane sur le nitrobenzène en présence de AlCl_3 comme catalyseur. Dresser l'équation globale en utilisant des formules semi-développées. [AT 2]
- c) En partant de 246 g de nitrobenzène, on obtient seulement 0,61 g de *para*-éthyl-nitrobenzène. Calculer le rendement par rapport à la quantité de nitrobenzène investie. [EN 4]
- d) Pourquoi fallait-il attendre un rendement tellement faible ? [AT 4]

Q2 Structure et propriétés QC4+AT12 = 16pts

- a) Étudier la volatilité des alcools et des acides carboxyliques. [QC 4]

On considère les composés suivants :



- b) Parmi ces composés, un seul est chiral : donner les formules spatiales pour les deux énantiomères et attribuer leur nom selon la nomenclature *Cahn-Ingold-Prelog*. [AT 4]
- c) Lesquels de ces composés ont un comportement acide dans l'eau ; lequel représente l'acide le plus fort ; pourquoi ? [AT 2]
- d) Lesquels de ces composés ont un comportement basique dans l'eau ; lequel représente la base la plus forte ; pourquoi ? [AT 2]
- e) Un de ces composés donne une solution aqueuse neutre, mais peut être oxydé par l'anion permanganate en milieu acide. Dresser le système rédox en cause. Quel résultat donnera le produit organique obtenu avec la DNPH et le réactif de Schiff ? [AT 4]

Épreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2004	Nom et prénom du candidat
Section : BC
Branche : CHIMIE

Q3 Le groupement carbonyle QC6+EN8 = 14pts

- a) Expliquer pourquoi le groupement carbonyle donne facilement des réactions d'addition nucléophile. [QC 6]

Un groupement aldéhyde est fixé sur un cycle saturé non ramifié. On fait réagir 2,24g de cette substance avec un excès de réactif de *Tollens* en milieu basique ; on obtient un dépôt d'argent métallique qui pèse 4,316 g.

- b) Calculer la masse moléculaire de cet aldéhyde , trouver sa formule brute et dresser sa formule semi-développée . [EN 8]

Q4 pH des solutions AT4+EN10 = 14pts

On dissout 2,3 g d'acide méthanoïque dans de l'eau pour obtenir deux litres de solution S.

- a) Écrire l'équation de la réaction de protolyse. [AT 1]
b) Dresser l'expression de la constante d'acidité. [AT 1]
c) Calculer le pH de la solution S . [EN 3]
d) Calculer le degré de dissociation de l'acide méthanoïque dans la solution S. [EN2]

On ajoute de l'eau distillée à la solution S pour la diluer 100 fois afin d'obtenir une solution D.

- e) Calculer le degré de dissociation de l'acide méthanoïque dans la solution D. [EN2]
f) Quelle conclusion pouvez-vous en tirer quant à l'effet de la dilution sur le degré de dissociation? [AT 1]
g) Aurait-on pu prévoir cet effet en appliquant la loi de la modération (principe de *Le Chatelier*) sur l'équilibre de protolyse ? [AT 1]

Finalement, on ajoute à la solution S une quantité de méthanoate de sodium telle que sa molarité soit le double de celle de l'acide méthanoïque y contenu.

- h) Quel est le pH de la solution obtenue ? [EN 3]

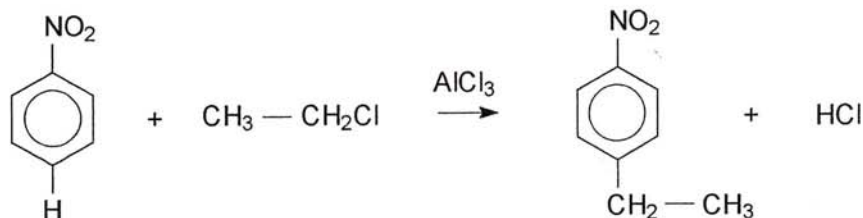
CORRIGÉ

Q1 Mécanismes réactionnels / synthèse ratée

QC8+AT6+EN4 = 18pts

a) cours p 44

[QC 6]



[AT 2]

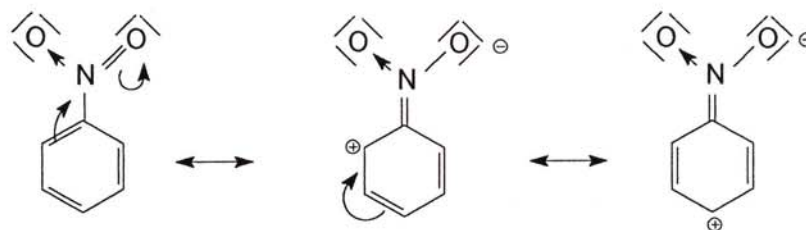
$$b) n(\text{nitrobenzène}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{246 \text{ g}}{123 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2 \text{ mol}$$

théoriquement, il faudrait aussi obtenir 2 mol de produit.
réellement, on obtient :

$$n(\text{para-éthyl-nitrobenzène}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{0,61 \text{ g}}{151 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{rendement} = \frac{\text{quantité réelle}}{\text{quantité théor.}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ou } 0,2\% \quad [\text{EN 4}]$$

c) Le groupe nitro oriente une deuxième SE vers les positions méta.
en effet :



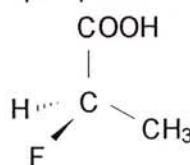
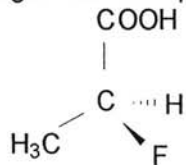
Comme le réactif électrophile est un cation carbénium $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
il sera repoussé de la position para. On obtient surtout l'isomère méta. [AT 4]

Q2 Structure et propriétés

QC4+AT10 = 14pts

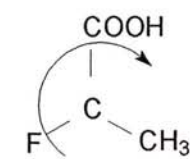
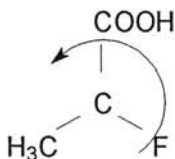
a) cours page 51 et 68-69 [QC 4]

b) il s'agit du composé [e] qui possède un atome ^2C asymétrique.



priorités

$\text{F} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$



acide S-2-fluoropropanoïque

acide R-2-fluoropropanoïque

[AT 4]

CORRIGÉ

Q4 pH des solutions

AT4 + EN10 = 14pts



b) $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ [AT 1]

c)

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{2,3 \text{ g}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$pK_a = 3,75$$

$$K_a = 10^{-3,75} = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$c_0(\text{HCOOH}) = \frac{n}{v} = \frac{0,05 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$

$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-4} x - 4,45 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,02 \cdot 10^{-3} = 2,69$$
 [EN 3]

d)

$$\alpha = \frac{n(\text{dissocié})}{n(\text{total})} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,025 \text{ mol}} = 0,0809 \quad \text{ou} \quad 8,09\%$$

(ou calcul utilisant la relation $K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$) [EN2]

e)

$$\text{nouvelle concentration } c_0 = \frac{0,025 \text{ mol/L}}{100} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

$$\alpha^2 \cdot c_0 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = 0,56 \quad \text{ou} \quad 56\%$$
 [EN 2]

f) La dissociation de l'acide s'accroît lorsque la dilution augmente. En forte dilution, les acides faibles finiront par être totalement dissociés comme les acides forts ! [AT 1]

g) Diluer revient à augmenter la concentration de l'eau par rapport aux autres corps concernés par l'équilibre. Selon la loi de la modération, la réaction doit reprendre dans le sens qui consomme de l'eau, donc dans le sens de la dissociation de l'acide. [AT 1]

g) En ajoutant la base conjuguée, on obtient une solution tampon.

donc $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})}$ or $\frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})} = 2$

alors $\text{pH} = 3,75 + \log 2 = 4,05$ [EN 3]