

EVALUATION PERSONNALISEE DU 08 NOVEMBRE 2 018 : EPREUVE DE CHIMIE.

On donne les masses molaires atomiques, en g/mol : C = 12 ; O = 16 ; H = 1.

EXERCICE 1 : Préparation d'esters. / 4 points

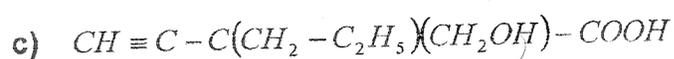
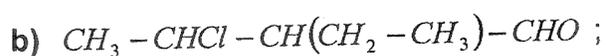
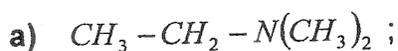
Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on chauffe, pendant quatre heures, un mélange équimolaire de 0,2 mol de butan-2-ol et d'un volume V d'acide éthanoïque auquel a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement, on prélève un centième du mélange final et on dose l'acide éthanoïque présent par une solution d'hydroxyde de calcium ($Ca^{2+} + 2OH^{-}$) de concentration $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut alors verser $V_B = 8,0 \text{ mL}$ de la solution basique pour obtenir l'équivalence.

1. Donner les caractéristiques de la réaction entre le butan-2-ol et l'acide éthanoïque. Ecrire son équation bilan et nommer le produit organique A formé. 1,00 pt
2. Calculer V. 0,50 pt
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction acidobasique et déterminer le rendement de la réaction d'estérification. 1,00 pt
4. Obtiendrait-on un meilleur rendement :
 - a) En prolongeant la durée de la réaction ?
 - b) En chauffant à une température supérieure ?
 - c) En doublant la quantité d'acide sulfurique ?Justifier ces affirmations. 0,75 pt
5. Donner la fonction chimique, la formule semi-développée et le nom d'un dérivé de l'acide éthanoïque qui permettrait de préparer A par une réaction totale. 0,75 pt

Donnée : Densité de l'acide éthanoïque : $d = 1,05$.

EXERCICE 2 : Composés organiques. / 6 points

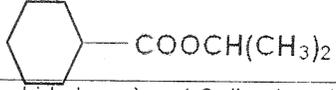
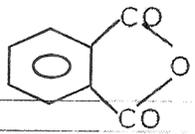
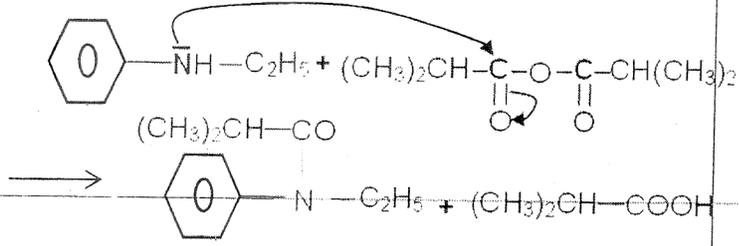
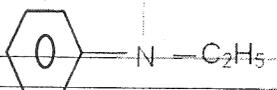
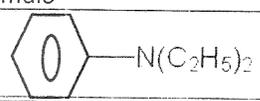
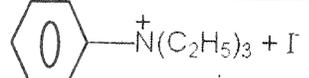
1. Nommer les composés suivants : 0,75 pt



2. Ecrire la formule semi-développée de chacun des composés suivants : 0,75 pt
- d) 5-chloro-6-hydroxyhex-3-én-2-one ;
 - e) cyclohexanecarboxylate d'isopropyle ;
 - f) anhydride benzène-1,2-dicarboxylique.
3. On dispose de la N-éthylbenzénamine et de l'anhydride méthylpropanoïque.
- 3.1. Indiquer deux types de propriétés présentés par les amines $R - NH - R'$. 0,50 pt
 - 3.2. Pourquoi les anhydrides d'acide sont-ils plus réactifs que les acides carboxyliques ? 0,25 pt
 - 3.3. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre la N-éthylbenzénamine et l'anhydride méthylpropanoïque. Préciser les sites réactionnels de chacun des réactifs mis en jeu. Représenter au moyen des flèches courbes les déplacements des doublets d'électrons qui sont à l'origine de la nouvelle liaison formée. 1,25 pt
Donner la fonction chimique et le nom du composé ainsi préparé. 0,50 pt
 - 3.4. On mélange la N-éthylbenzénamine avec un excès d'iodure d'éthyle. Donner la formule semi-développée et le nom de chacun des produits organiques obtenus. Ecrire les équations bilans des réactions associées. 1,00 pt
 - 3.5. L'anhydride méthylpropanoïque a été préparé à partir d'un acide carboxylique B. Ecrire l'équation bilan de cette préparation et nommer B. 0,50 pt
 - 3.6. Par action du chlorure de thionyle sur B, on obtient un composé organique C. Ecrire l'équation bilan de cette réaction et nommer C. 0,50 pt

EVALUATION PERSONNALISEE DU 08 NOVEMBRE 2 018 : corrigé de l'EPREUVE DE CHIMIE.

Références et Solutions			Barème	Commentaires
EXERCICE 1 : Préparation d'esters. / 4 points				
1. Caractéristiques de la réaction entre le butan-2-ol et l'acide éthanoïque.				
Il s'agit de l'estérification, réaction lente, athermique, limitée.			0,25 pt	
Equation bilan.				
$CH_3 \cdot COOH + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_3 + H_2O$			0,50 pt	
A pour formule $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ et pour nom éthanoate de 1-méthylpropyle			0,25 pt	éthanoate de secbutyle
2. Calcul de V.				
$m = \rho \cdot dV = nM$, d'où $V = \frac{nM}{\rho \cdot d}$; A.N. : V = 11,4 mL.			0,25 pt x 2	
3. Equation bilan de la réaction acidobasique.				
$CH_3 \cdot COOH + OH^- \rightarrow CH_3 \cdot COO^- + H_2O$			0,25 pt	
Quantité d'acide restant.				
$n_{AH} = n_{OH} = 200C_B V_B$			0,25 pt	
La quantité d'acide ayant réagi est égale à la quantité d'ester formée.				
$n_{es} = \tilde{n} = 200C_B V_B$				
Rendement de la réaction d'estérification.				
$r = \frac{200C_B V_B}{n}$; A.N. : r = 60 %			0,25 pt x 2	
4.				
La limite d'estérification lors de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool secondaire en quantité équimolaire est de 60 %. Cela signifie que dans le cas étudié, l'équilibre est atteint après 4 heures de chauffage.			0,25 pt x 3	
a) En poursuivant le chauffage, on n'améliore donc pas le rendement, car l'équilibre est déjà atteint.				
b) Un accroissement de la température ne déplace pas l'équilibre d'estérification, la réaction étant athermique. Le rendement n'est donc pas amélioré en chauffant à une température supérieure				
c) Un catalyseur agit de la même façon sur les deux réactions inverses, pour atteindre plus rapidement l'équilibre. Le rendement n'est donc pas amélioré en doublant la quantité d'acide sulfurique.				
5. Dérivés possibles de A.				
Fonction chimique	Formule	Nom	0,25 pt x 3	
Chlorure d'acyle	$CH_3 \cdot COCl$	Chlorure d'éthanoyle		
Anhydride d'acide	$CH_3 \cdot CO_2O$	Anhydride éthanoïque		

EXERCICE 2 : Composés organiques. / 6 points			
1. Noms des composés.			
a) $\text{CH}_3 \sim \text{CH}_2 \sim \text{N} \sim \text{CH}_2 \sim \text{CH}_3$ N,N-diméthyléthylamine	0,25 pt x 3		
b) $\text{CH}_3 \sim \text{CHCl} \sim \text{CH} \sim \text{CH}_2 \sim \text{CH}_2 \sim \text{CHO}$ 3-chloro-2éthylbutanal			
c) $\text{CH} \sim \text{CH} \sim \text{C} \sim \text{CH}_2 \sim \text{C}_2\text{H}_5 \sim \text{CH}_2\text{OH} \sim \text{COOH}$ acide 2-(hydroxyméthyl)-2-propylbut-3-ynoïque			
2. formule semi-développée des composés.			
d) 5-chloro-6-hydroxyhex-3-én-2-one $\text{CH}_2\text{OH} \sim \text{CHCl} \sim \text{CH} \sim \text{CH} \sim \text{C} \sim \text{CH}_3$	0,25 pt x 3		
e) cyclohexanecarboxylate d'isopropyle ; 			
f) anhydride benzène-1,2-dicarboxylique. 			
3.			
3.1. Types de propriétés les amines R - NH - R' sont des réactifs nucléophiles (affinité pour les sites électrophiles) et des réactifs basiques (affinité pour le proton).			
3.2. Les anhydrides d'acide sont plus réactifs que les acides carboxyliques car leur atome de carbone fonctionnel est plus déficient en électrons que celui d'un acide carboxylique : c'est un site plus électrophile.	0,25 pt		
3.3. réaction entre la N-éthylbenzénamine et l'anhydride méthylpropanoïque			
	0,75 pt	En gras, les sites réactionnels.	
Le composé ainsi préparé est un amide, le N-éthyl-N-phényl-2-méthylpropanamide $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}$ 	0,25 pt 0,25 pt	N-éthyl-N-phényl méthylpropanamide	
3.4. N-éthylbenzénamine avec un excès d'iodure d'éthyle			
Produits obtenus			
Formule 	Nom N,N-diéthylbenzénamine	0,25 pt x 2	N,N-diéthylphénylamine
	Iodure de triéthylphénylammonium		

Equations bilans		Il s'agit des réactions d'Hofmann
(1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{I}^-$	0,25 pt	
(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)$		
(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{I}^-$	0,25 pt	
3.5. Equation bilan de cette préparation		
$2(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow{\text{P}_4\text{O}_{10}} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,25 pt	
(B) est l'acide méthylpropanoïque.	0,25 pt	
3.6. l'équation bilan de cette réaction.		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{HCl}$	0,25 pt	
Le composé (C) est le chlorure de 2-méthylpropanoyle.	0,25 pt	chlorure de méthylpropanoyle.