

I. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET CHIMIE ORGANIQUE

1. a) Il s'agit du groupement fonctionnel OH.
b) Le composé (A) appartient à la famille des alcools.
2. a) Le groupement fonctionnel présent dans le composé (B) est C=O (groupe carbonyle).
b) Calcul de la longueur d'onde λ

$$\sigma = 1730 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{1730} = 5,78 \times 10^{-4} \text{ cm} = 5,78 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

- c) La substance (B) peut appartenir à la famille des cétones ou des aldéhydes.

3. a) Le test est négatif au réactif de Felhing donc le composé B appartient à la famille des cétones.

b) L'oxydation de l'alcool A donne une cétone. Donc l'alcool A est un alcool secondaire.

c) A l'aide de la courbe d'intégration, on détermine le nombre d'hydrogène pour chaque pic.

pic 1 : 3,8 cm pic 2 : 2 cm pic 3 : 0,7 cm total : 6,5 cm

pic 1 (doublet) :

3,8 cm \rightarrow n H

6,5 cm \rightarrow 10 H donc n = 6H

pic 2 (singulet):

2 cm \rightarrow n H

6,5 cm \rightarrow 10 H donc n = 3H

pic 3 (septuplet) :

0,7 cm \rightarrow n H

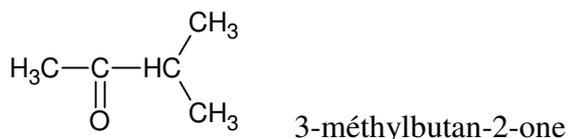
6,5 cm \rightarrow 10 H donc n = 1H

Le pic 2 (singulet) correspond à 3H. Ils sont non couplés. Il s'agit d'un groupement CH₃.

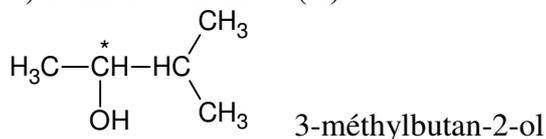
Le pic 1 (doublet) correspond à 6H équivalents. Ils sont couplés avec 1H.

Le pic 3 (septuplet) correspond à 1H. Il est couplé avec 6H.

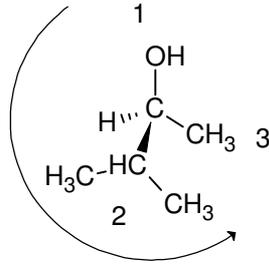
On obtient donc la structure suivante pour le composé (B) :



d) Formule et nom de (A)

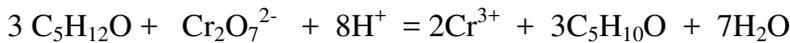
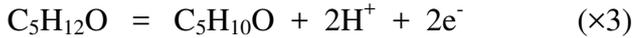
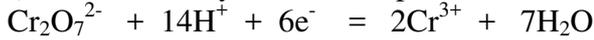


e) Le carbone 2 est un carbone asymétrique car il est relié à quatre substituants différents.



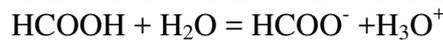
On passe de 1 à 2 et à 3 dans le sens inverse des aiguilles d'une montre donc il s'agit de la configuration S.

f) Réaction d'oxydoréduction permettant d'obtenir B à partir de A.



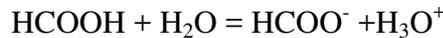
II. EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

1. a) Equation de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau :



$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

b) Calcul des concentrations molaires des espèces HCOOH et HCOO⁻



EI c excès 0 0

EF c - x excès x x

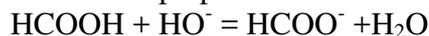
D'après le tableau précédent, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 10^{-\text{pH}}$
 $[\text{HCOOH}] = c - 10^{-\text{pH}}$

c) Calcul de la valeur de la constante d'équilibre K_A et du $\text{p}K_A$:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{10^{-\text{pH}} \times 10^{-\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-2 \times 3,25}}{2,3 \times 10^{-3} - 10^{-3,25}} = 1,82 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log 1,82 \times 10^{-4} = 3,74$$

2. a) Equation de la réaction prépondérante intervenant au cours du mélange des deux solutions :



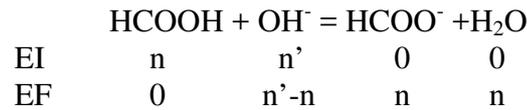
b) Détermination du réactif en excès :

$$n_{\text{HCOOH}} = n = c \times V_A = 2,3 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = n' = c' \times V_B = 8 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Une mole d'acide méthanoïque réagit une mole de potasse donc il s'agit de la potasse qui est le réactif en excès car sa quantité de matière est la plus grande.

c) Les espèces majoritaires sont HCOO^- , OH^- et K^+ . Les espèces minoritaires sont HCOOH et H_3O^+ .



$$[\text{OH}^-] = \frac{n'-n}{V_A + V_B} = \frac{4 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{n}{V_A + V_B} = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{n'}{V_A + V_B} = \frac{4 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,13 \times 10^{-3}} = 8,85 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,85 \times 10^{-12} = 11,05$$

III. VISCOSITE DES LIQUIDES

1. a) Le temps d'écoulement est fonction croissante de la viscosité du liquide car, lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue donc la durée d'écoulement augmente.

Le temps est fonction décroissante de sa masse volumique : sous l'effet des forces de gravitation, proportionnelles à la masse donc à la masse volumique, le fluide s'écoule plus vite. Donc la durée d'écoulement est plus faible si la masse volumique du fluide est élevée.

b) Expression de la viscosité :

On a les relations :

$$t = \frac{1}{K} \times \frac{\eta}{\rho} \quad \text{et} \quad t_0 = \frac{1}{K} \times \frac{\eta_0}{\rho_0}$$

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\frac{1}{K} \times \frac{\eta}{\rho}}{\frac{1}{K} \times \frac{\eta_0}{\rho_0}} = \frac{\eta \rho_0}{\eta_0 \rho} \quad \text{d'où} \quad \eta = \frac{t \eta_0 \rho}{t_0 \rho_0}$$

c) Calcul de la viscosité

$$\eta = \frac{t \eta_0 \rho}{t_0 \rho_0} = \frac{165,8 \times 2,256 \times 10^{-3} \times 1,2178 \times 10^3}{314,8 \times 0,8021 \times 10^3} = 1,8040 \text{ mPl}$$

2. a) Expression de la constante d'étalonnage :

$$t_0 = \frac{1}{K} \times \frac{\eta_0}{\rho_0} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{\eta_0}{\rho_0 t_0}$$

b) Calcul de la constante d'étalonnage :

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 t_0} = \frac{2,256 \times 10^{-3}}{802,1 \times 314,8} = 8,9376 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

IV. THERMODYNAMIQUE

1. a) Expression et calcul de l'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G^\circ$) :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -8,314 \times 298,15 \ln (1,051 \cdot 10^{42}) = -2,40 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

Expression et calcul de l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^\circ$) :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = -2,40 \cdot 10^5 + 298,15 \times (-11,3) = -2,40 \cdot 10^5 - 3,37 \cdot 10^3 = -2,40 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

c) La constante K étant très élevée ($\gg 10^3$) et la valeur de $\Delta_r G^\circ$ étant négative, l'oxydation de l'acide méthanoïque est spontanée.

La valeur de $\Delta_r H^\circ$ est négative donc la réaction d'oxydation de l'acide méthanoïque est exothermique.

2. Calcul de l'enthalpie molaire standard de l'acide méthanoïque :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{CO}_2} + 2S^\circ_{\text{H}^+} + 2S^\circ_{\text{Br}^-} - S^\circ_{\text{Br}_2} - S^\circ_{\text{HCOOH}}$$

$$S^\circ_{\text{HCOOH}} = S^\circ_{\text{CO}_2} + 2S^\circ_{\text{H}^+} + 2S^\circ_{\text{Br}^-} - S^\circ_{\text{Br}_2} - \Delta_r S^\circ$$

$$S^\circ_{\text{HCOOH}} = 117,6 + 2 \times 0 + 2 \times 82,4 - 130,5 - (-11,3)$$

$$S^\circ_{\text{HCOOH}} = 163,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$