



BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
Chimie	B,C	Durée de l'épreuve : 3 heures Date de l'épreuve : 23 mai 2019

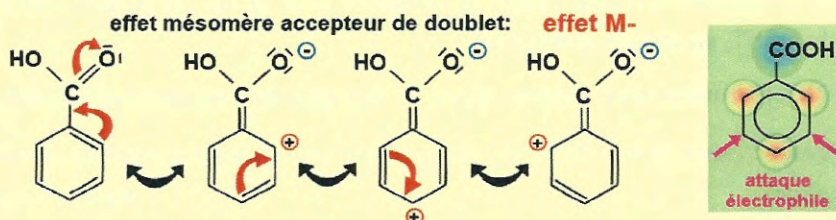
Questions de cours (QC) : 20 pts. / Applications non numériques (ANN) : 20 pts. / Applications numériques (AN) : 20 pts.

I. Répulsifs contre insectes – Le DEET

QC:9 / ANN:7 / total:16

Le N,N-diéthyl-m-toluamide, plus connu sous le nom DEET, est contenu dans de nombreux sprays et lotions, et agit comme répulsif contre les insectes.

- 1) On peut s'imaginer sa synthèse partant de l'acide benzoïque. Celui-ci est d'abord soumis à une alkylation menant à l'acide 3-méthylbenzoïque.
 - a) Vérifier à l'aide des formes contributives à la mésomérie de l'acide benzoïque, si l'acide 3-méthylbenzoïque est formé préférentiellement, ou non, le groupement $-\text{COOH}$ exerçant un effet M-. Expliquer et justifier. [QC:2/ANN:1]



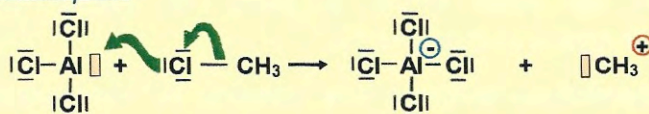
Les positions ortho et para, chargées positivement dans les formes contributives à la mésomérie, sont évitées par les réactifs électrophiles ; ceux-ci attaqueront donc préférentiellement les sommets non appauvris en électrons: on obtient donc effectivement majoritairement l'acide 3-méthylbenzoïque.

- b) Détailler ensuite le mécanisme réactionnel qui transforme l'acide benzoïque en acide 3-méthylbenzoïque à l'aide du monochlorométhane et du catalyseur chlorure d'aluminium, tout en commençant par l'analyse électronique du cycle aromatique dans l'acide benzoïque. [QC:4/ANN:2]

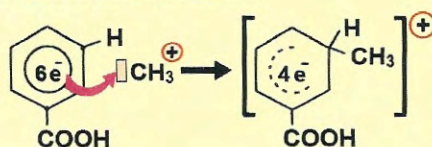
- analyse électronique

Les deux tores situés de part et d'autre du cycle aromatique constituent des régions à haute densité électronique qui prédestinent l'acide benzoïque à subir l'attaque électrophile de réactifs appauvris en électrons.

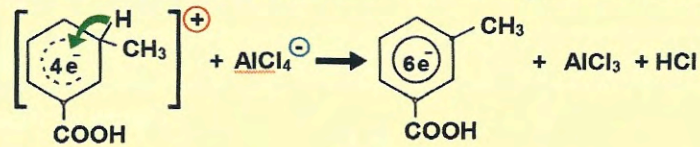
- formation du réactif électrophile



- attaque électrophile avec suppression de l'aromaticité

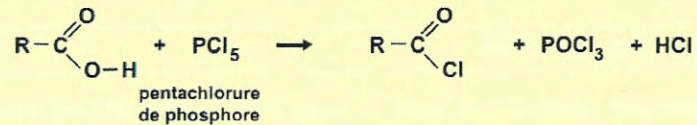


- départ électrofuge de H⁺ avec restitution de l'aromaticité et régénération du catalyseur



- 2) L'acide 3-méthylbenzoïque est ensuite transformé en chlorure de 3-méthylbenzoyle, un chlorure d'acyle.

- a) Donner l'équation globale de cette réaction en formules semi-développées généralisées. [QC:1]



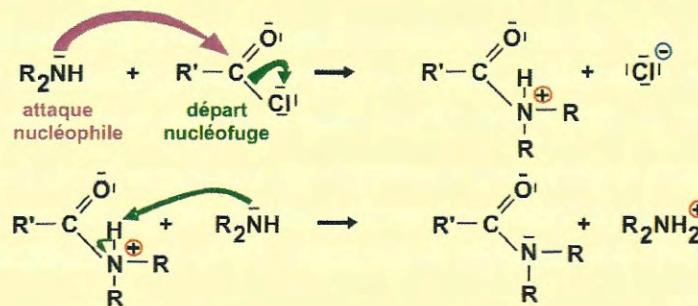
- b) Expliquer la haute réactivité des chlorures d'acyle par rapport aux acides carboxyliques, et l'avantage qui en résulte. [QC:2]

La polarisation des liaisons C=O et C-Cl appauvrit considérablement l'atome de carbone en électrons et le transforme en puissant centre électrophile. Au contraire de l'acide, le chlorure d'acyle donne des réactions rapides et complètes.

- 3) Le chlorure de 3-méthylbenzoyle réagit finalement avec la diéthylamine (ou N-éthyléthanamine) pour donner le DEET, un amide substitué.

Détailler, par des formules semi-développées, le mécanisme réactionnel annoté. [ANN:4]

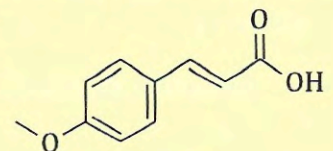
- analyse électronique (sous forme de texte, ou annotations: charges partielles, centre électrophile, réactif nucléophile) avec R = C₂H₅- et R' = C₇H₇-



II. Filtres UV chimiques – Neo Heliopan® E1000

QC:9 / ANN:4 / AN:2 / total:15

L'amiloxate, commercialisé sous le nom de Neo Heliopan® E1000, est un composé organique utilisé comme filtre UV-B dans les cosmétiques et les crèmes solaires. C'est un ester formé à partir de l'acide 4-méthoxycinnamique (voir figure) et d'un alcool A.

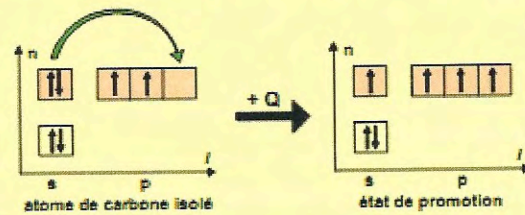


- 1) L'acide 4-méthoxycinnamique présente une isomérisation de configuration. Représenter les deux isomères et appliquer la nomenclature respective. [ANN:1]

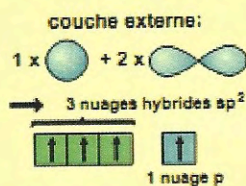


2) Étudier en détail la promotion et le mode d'hybridation d'un atome de carbone engagé dans une liaison double, et expliquer ensuite comment une telle liaison double est réalisée. [QC:4]

L'atome de carbone isolé ne présente que 2 électrons célibataires sur la couche externe; c'est la promotion d'un électron du nuage s vers le nuage p vide qui conduit à 4 électrons célibataires:



Le mode d'hybridation d'un atome de carbone engagé dans une liaison double est sp^2 .



Les 3 nuages hybrides s'écartent au maximum (120°) en se disposant dans un plan; le nuage p est perpendiculaire à ce plan.

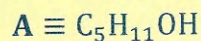
La liaison double C=C est réalisée par recouvrement frontal de deux nuages hybrides sp^2 (liaison sigma) et par recouvrement latéral des 2 nuages p (liaison π).

3) A est un alcool primaire aliphatique non chiral, ayant une ramification et une teneur en oxygène de 18,18 %.

a) Trouver à l'aide d'un calcul la formule brute de A. [ANN:1/AN:2]

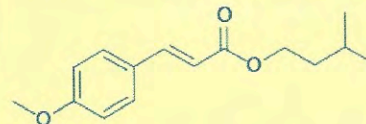
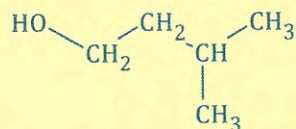
$$\%m(O) = \frac{x \cdot M(O) \cdot 100\%}{M(C_n H_{2n+1} OH)} \Leftrightarrow M(C_n H_{2n+1} OH) = \frac{x \cdot M(O) \cdot 100\%}{\%m(O)}$$

$$\Rightarrow 12n + 2n + 1 + 17 = \frac{1 \cdot 16 \cdot 100}{18,18} \Rightarrow 14n = \frac{1 \cdot 16 \cdot 100}{18,18} - 18 \Rightarrow n = \frac{\frac{1 \cdot 16 \cdot 100}{18,18} - 18}{14} \Rightarrow n = 5$$



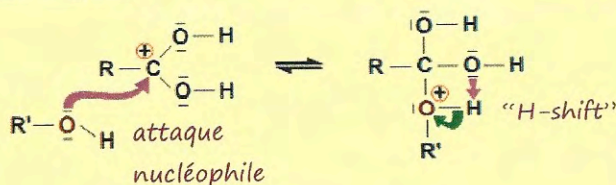
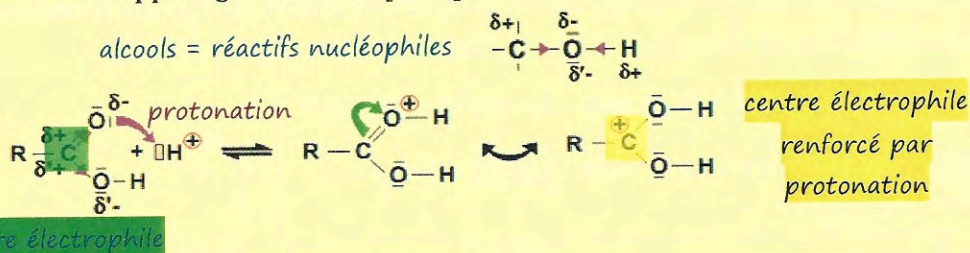
b) En déduire la formule semi-développée et le nom systématique de A, ainsi que la formule en bâtonnets de l'ester amiloxate. [ANN:2]

A \equiv 3-méthylbutan-1-ol



4) Dresser ensuite le mécanisme réactionnel annoté d'une estérification à l'aide de formules semi-développées généralisées. [QC:5]

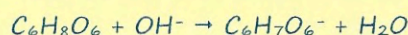
alcools = réactifs nucléophiles



IV. Antioxydants – L'acide ascorbique

ANN:3 / AN:18 / total:21

- 1) Dresser l'équation globale de cette protolyse et justifier par un calcul que la réaction entre l'hydroxyde de sodium et l'acide ascorbique est complète. [AN:1/ANN:1]



$$pK_{a2} - pK_{a1} = 15,74 - 4,17 = 11,57 > 3, \text{ donc réaction complète.}$$

- 2) Déterminer la concentration molaire de la solution initiale. [AN:2]

$$\text{au P.E. : } n_0(\text{HAsc}) = n_0(\text{NaOH})$$

$$\Leftrightarrow c_0(\text{HAsc}) \cdot V_{\text{sol,prise}}(\text{HAsc}) = c_0(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{sol}}(\text{NaOH})$$

$$\Leftrightarrow c_0(\text{HAsc}) = \frac{V_{\text{sol}}(\text{NaOH}) \cdot c_0(\text{NaOH})}{V_{\text{sol,prise}}(\text{HAsc})} = \frac{14 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{50 \text{ ml}} = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

- 3) Calculer la masse d'acide ascorbique pur contenu dans un comprimé d'1 g. [AN:2]

$$n(\text{HAsc}) = c(\text{HAsc}) \cdot V_{\text{sol,tot}}(\text{HAsc}) = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,2 \text{ l} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{HAsc}) = n(\text{HAsc}) \cdot M(\text{HAsc}) = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 176 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,9856 \text{ g}$$

- 4) Vérifier par le calcul :

- a) le pH de la solution initiale. [AN:2]

$$x^2 + x \cdot K_a - c(\text{HAsc}) \cdot K_a = 0 \quad \text{avec } K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,17} \approx 6,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = x \approx 1,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{et } c_0(\text{HAsc}) = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} (1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87$$

- b) la valeur du pK_a , tout en utilisant les quantités de matière des espèces présentes. [AN:2,5]

au P. ½ E.	HAsc	+	OH ⁻	→	Asc ⁻	+	H ₂ O
début (n en mol)	0,028 mol/L · 0,05 L		0,1 mol/L · 0,007 L				excès
	= 0,0014		= 0,0007				
fin (n en mol)	0,0007		/		0,0007		excès

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{n(\text{Asc}^-)}{n(\text{HAsc})} = 4,17 + \log_{10} \frac{0,0007}{0,0007} = 4,17$$

$$\text{au P. ½ E.: pH} = pK_a = 4,17$$

- c) le pH au point d'équivalence. [AN:3,5]

	HAsc	+	OH ⁻	→	Asc ⁻	+	H ₂ O
début (n en mol)	0,028 mol/L · 0,05 L		0,1 mol/L · 0,014 L				excès
	= 0,0014		= 0,0014				
fin (n en mol)	/		/		0,014		excès
					0,0014		

$$c(\text{Asc}^-) = \frac{n(\text{Asc}^-)}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,0014 \text{ mol}}{(0,05 + 0,014) \text{ l}} = 0,021875 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x^2 + x \cdot K_b - c(\text{Asc}^-) \cdot K_b = 0 \quad \text{avec } K_b = 10^{-pK_b} = 10^{-9,83} \approx 1,48 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-] = 14 + \log_{10} x = 14 + \log_{10} (1,8 \cdot 10^{-6}) = 8,26$$

- 5) Afin de suivre le titrage, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré au mélange réactionnel. Quel indicateur de la liste faut-il choisir? Justifier. [ANN:1]

indicateur coloré	domaine de virage	pK _a
méthylorange	pH 3,1 - 4,4	3,4
rouge de méthyle	pH 4,4 - 6,2	5,0
bleu de bromothymol	pH 5,5 - 7,5	7,1
bleu de thymol	pH 8,0 - 9,6	8,9
jaune d'alizarine	pH 10,0 - 12,1	11,2

On choisira le bleu de thymol, car le pH au P.E. se trouve dans le domaine de virage de cet indicateur.

- 6) Calculer le rapport des concentrations des formes acide HInd et basique Ind⁻ de l'indicateur choisi au point d'équivalence. Laquelle des deux formes (acide ou basique) sera prépondérante? Justifier par un calcul. [AN:2]

$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a}} = \frac{10^{-8,26}}{10^{-8,9}} = 10^{0,64} \approx 4,37$$

$$[\text{HInd}] = 4,37 \cdot [\text{Ind}^-]$$

La forme acide sera donc prépondérante.

- 7) Calculer le degré de dissociation pour la solution initiale d'acide ascorbique. [AN:1]

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_0 \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_0} = \frac{10^{-2,87}}{0,028} \approx 0,0482 \equiv 4,82\%$$

- 8) Calculer le degré de dissociation pour une solution d'acide ascorbique 1.000 fois plus diluée. Commenter la différence entre les valeurs obtenues ici et sous 7). [AN:2/ANN:1]

$$c_{\text{dilué}}(\text{HLac}) = \frac{c(\text{HLac})}{1.000} = \frac{0,028 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1.000} = 2,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Rightarrow \alpha^2 \cdot c_{\text{dilué}}(\text{HLac}) + \alpha \cdot K_a - K_a = 0 \quad \text{avec } K_a = 6,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Rightarrow \alpha \approx 0,76 \equiv 76\%$$

À dilution croissante, la dissociation acide augmente, (à dilution extrême, les acides faibles finissent par se comporter en acides forts!)