

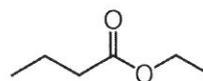


BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
CHIMIE	B/C	Durée de l'épreuve 3 heures
		Date de l'épreuve 02.06.2017
		Numéro du candidat

QC = question de cours [19] ANN = application non numérique [21] AN = application numérique [20]

I. L'arôme des fromages (14pts)

1. L'arôme du Parmesan est notamment dû au composé suivant :



- Donner le nom de ce composé. (ANN1)
- Ce composé peut être obtenu par réaction entre un acide carboxylique **A** et un alcool **B** en présence d'acide sulfurique. Donner l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées. Donner les noms de l'acide et de l'alcool. (ANN3)
- Pour former l'ester avec un meilleur rendement, on peut d'abord convertir l'acide **A** en chlorure d'acyle correspondant.
 - Dresser l'équation de la formation du chlorure d'acyle. (QC1)
 - Dresser l'équation de la réaction de synthèse de l'ester à partir de ce chlorure d'acyle et de l'alcool **B**. (ANN2)

2. Un des principaux composants de l'arôme du Camembert est l'oct-1-én-3-ol.

- Dresser la formule en bâtonnets de ce composé. (ANN1)
- Cette molécule est chirale. Expliquer pourquoi et dresser les formules spatiales des énantiomères en indiquant leur configuration selon la nomenclature CIP. (ANN2)

3. L'arôme du Gouda ou du Cheddar est dû en partie à un aldéhyde non chiral, dont la chaîne carbonée est aliphatique, saturée et contient une ramification.

Trouver la formule semi-développée ainsi que le nom de cet aldéhyde, sachant que sa teneur massique en oxygène est de 18,6 %. (ANN2/AN2)

II. Alcools et dérivés (18pts)

1. Comparer la volatilité des alcools à celle des alcanes, ainsi qu'à celle des aldéhydes et cétones de masse molaire comparable. Expliquer les différences. (QC5)

2. Considérons le butan-2-ol. Cet alcool est oxydé en milieu acide par le permanganate de potassium.

- Dresser le système rédox traduisant la réaction et nommer le produit obtenu **C**. (ANN3)
- Calculer la masse de butan-2-ol que l'on peut oxyder avec 50 mL de solution de permanganate de potassium de concentration $c = 0,4 \text{ M}$. (AN3)

3. Le composé **C** réagit avec le cyanure d'hydrogène.
 - a. Dresser l'équation correspondante. (QC2)
 - b. Quel est l'intérêt de cette réaction en synthèse organique ? (QC1)
 - c. Expliquer pourquoi les additions nucléophiles sont faciles à réaliser sur le groupement fonctionnel de **C**. (QC4)

III. Phénol (14 pts)

1. Le phénol (hydroxybenzène) est utilisé dans la synthèse du paracétamol. La première étape de cette synthèse consiste à faire la nitration du phénol, par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique concentré. Elle conduit à la formation des deux isomères *para*-nitrophénol et *ortho*-nitrophénol.
 - a. Dresser l'équation globale pour la formation du *para*-nitrophénol. (QC1)
 - b. Expliquer, sur base de l'étude des formes contributives à la mésomérie du phénol, l'orientation en ortho et para du deuxième substituant sur le phénol. (ANN3)
 - c. Dresser le mécanisme réactionnel de la nitration du phénol (produisant du *para*-nitrophénol). (QC5)
2. L'« eau phéniquée » est une solution aqueuse de phénol, qui possède des propriétés antiseptiques connues depuis la fin du 18^{ième} siècle.
 - a. Dresser l'équation de la dissociation acide du phénol dans l'eau. (ANN1)
 - b. Calculer le pH d'une solution de 10 mL contenant 200 mg de phénol. (AN2)
 - c. Le phénol possède un groupement hydroxyle, comme l'éthanol. Néanmoins le caractère acide du phénol est nettement plus prononcé. Expliquer l'acidité du phénol sur base des formes contributives à la mésomérie (dressées au point 1.b.) (ANN2)

IV. Acide éthanoïque et éthanoate de sodium (14 pts)

1. On dispose d'une solution à 0,25 M d'acide éthanoïque.
 - a. Calculer le degré de dissociation de l'acide dans cette solution. (AN1)
 - b. On a préparé 500 mL de cette solution à partir de 24,1 mL d'une solution commerciale concentrée d'acide éthanoïque (densité de la solution commerciale = 1,0383). Calculer le pourcentage en masse d'acide éthanoïque de la solution commerciale. (AN3)
2. On dispose d'une solution à 0,15 M d'éthanoate de sodium.
 - a. Calculer le pH de cette solution. (AN3)
 - b. Le carmin d'indigo, un indicateur coloré avec $pK_a = 12,2$ est bleu dans sa forme $HInd$ et jaune dans sa forme Ind^- . Quelle couleur aura cet indicateur dans la solution ? (ANN1)
3. On mélange 250 mL de la solution d'acide éthanoïque à 0,25 M avec 500 mL de la solution d'éthanoate de sodium à 0,15 M. Calculer le pH de la solution obtenue. (AN2)
4. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium qu'il faut ajouter aux 250 mL d'acide éthanoïque 0,25 M pour obtenir une solution de pH égal à 5,5. (une variation de volume est négligeable) (AN4)

Tableau des pKa
(abréviations : ac. = acide ; cat. = cation ; an. = anion)

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺) HI, HBr, HCl, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	bases de force négligeable
---	-----------------------------------

cat. hydronium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO ₃	IO ₃ ⁻	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	Tl(H ₂ O) ₆ ³⁺	Tl(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOC ₂ COOH	HOOC ₂ COO ⁻	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH ₂ FCOOH	CH ₂ FCOO ⁻	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	Ga(H ₂ O) ₆ ³⁺	Ga(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	Fe(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	V(H ₂ O) ₆ ³⁺	V(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH ₂ ICOOH	CH ₂ ICOO ⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F ⁻	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	C ₈ H ₇ O ₂ COOH	C ₈ H ₇ O ₂ COO ⁻	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN ⁻	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO ⁻	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CHOHCOO ⁻	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	aniline	4,62

ac. éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO ⁻	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺	Cd(OH)(H ₂ O) ₅ ⁺	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	Zn(H ₂ O) ₆ ²⁺	Zn(OH)(H ₂ O) ₅ ⁺	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniac	9,20
ac. borique	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO ⁻	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN ⁻	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	triméthylamine	9,87
phénol	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	an. phénolate	9,89
an. hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO ⁻	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	(C ₂ H ₅) ₃ N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH	diéthylamine	11,10
an. hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	an. phosphate	12,32
an. hydrogénosulfure	HS ⁻	S ²⁻	an. sulfure	12,90
eau	H ₂ O	OH ⁻	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable	bases fortes (plus fortes que OH ⁻) O ²⁻ , NH ₂ ⁻ , anion alcoolate RO ⁻)
------------------------------------	---

