

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2007

Sections: B et C

Branche: CHIMIE

Numéro d'ordre du candidat

QC – Questions de cours – 21 pts ANN – Applications non numériques – 21 pts AN – Applications numériques – 18 pts

I. Synthèse en deux étapes d'une cétone – 15 pts

On se propose de réaliser la synthèse en deux étapes de la 3-méthylbutan-2-one, un liquide incolore utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques.

La première étape consiste dans l'hydratation en milieu acide du 3-méthylbut-1-ène pour former du 3-méthylbutan-2-ol.

- Dresser l'équation chimique de cette réaction. Utiliser les formules semi-développées. **ANN1**
- Lors de la réaction, il se forme un mélange racémique des deux énantiomères du 3-méthylbutan-2-ol. Dresser les formules spatiales des deux énantiomères et indiquer leur configuration selon la nomenclature CIP. **ANN2**
- Ce mélange racémique est-il optiquement actif ? **ANN1**
- Dresser le mécanisme réactionnel de l'hydratation en milieu acide d'un alcène (pour l'alcène : prendre $R-CH=CH_2$ comme formule générale). **QC3**
- De quel type de mécanisme réactionnel s'agit-il ? **ANN1**

Lors de la réaction, il se forme également un produit minoritaire qui est un isomère de position du 3-méthylbutan-2-ol.

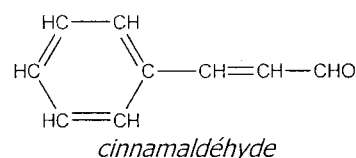
- Dresser la formule semi-développée de cet isomère de position. **ANN1**
- Expliquer l'origine de sa formation. **ANN2**

Dans une deuxième étape on réalise l'oxydation du 3-méthylbutan-2-ol en présence d'une solution fortement acidulée de dichromate de potassium.

- Dresser les demi-équations d'oxydation et de réduction ainsi que l'équation-bilan de cette réaction (simplifier l'écriture de l'alcool en prenant R_1R_2CH-OH comme formule générale). **QC3**
- La 3-méthylbutan-2-one obtenue réagira-t-elle avec la DNPH ou le réactif de SCHIFF ? Motiver. **ANN1**

II. Le cinnamaldéhyde et son oxydation – 17 pts

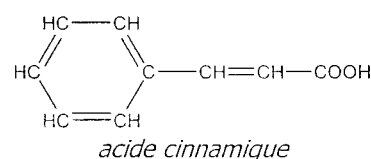
Le principal constituant de l'huile de cannelle est le cinnamaldéhyde ou 3-phénylprop-2-énal. Il se trouve également dans l'huile de lavande et est utilisé dans la parfumerie.



- Le cinnamaldéhyde se présente sous forme de deux isomères de configuration. De quel type d'isomérisation de configuration s'agit-il ? **ANN1**
- Dresser la formule de structure des deux isomères de configuration et désigner-les. **ANN2**
- L'isolation du cinnamaldéhyde à partir de l'huile de cannelle met en jeu la réaction avec l'hydrogénosulfite de sodium. Dresser l'équation de cette réaction. **ANN2**
- En dresser le mécanisme réactionnel. **QC2**
- Sachant que la réaction entre une solution d'hydrogénosulfite de sodium avec 10 g de l'huile impure donnent 13,4 g de précipité, calculer le pourcentage de masse de cinnamaldéhyde dans l'huile impure. **AN3**

A l'air, son groupement aldéhyde s'oxyde lentement en acide carboxylique et forme ainsi l'acide cinnamique.

- L'acide cinnamique ainsi obtenu peut réagir avec le méthanol en milieu acide en donnant un produit à odeur de fraise. De quel type de réaction s'agit-il ? **ANN1**
- Dresser l'équation de cette réaction. **ANN2**
- En dresser le mécanisme réactionnel (simplifier l'écriture en remplaçant $C_6H_5-CH=CH-$ par R-). **QC4**



III. Composés organiques azotés – 14 pts

Propriétés physiques des amines :

- a. Comparer la volatilité des différentes classes d'amines à celles des hydrocarbures et des alcools de masses molaires comparables et en donner une explication. Illustrer à l'aide de schémas. **QC4**

Force basique des amines :

- b. Détailler la force basique des différentes classes d'amines. Expliquer et illustrer à l'aide d'un schéma. **QC4**

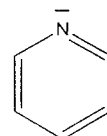
Acides aminés :

La L-valine est un acide α -aminé naturel se trouvant dans la majorité des protéines. Ainsi un adulte nécessite environ 1,6 g de valine par jour. Le groupement R de la L-valine est constitué d'une chaîne ramifiée constituée exclusivement de carbone et d'hydrogène.

- c. Sachant que la L-valine renferme 12% d'azote, calculer sa masse molaire et en déduire la formule brute. **AN3**
 d. Dresser sa formule semi-développée. **ANN1**
 e. Dresser la formule semi-développée de la valine en milieu neutre et en milieu fortement acide. **QC1**
 f. Dresser la formule en projection de FISCHER de la L-valine. **ANN1**

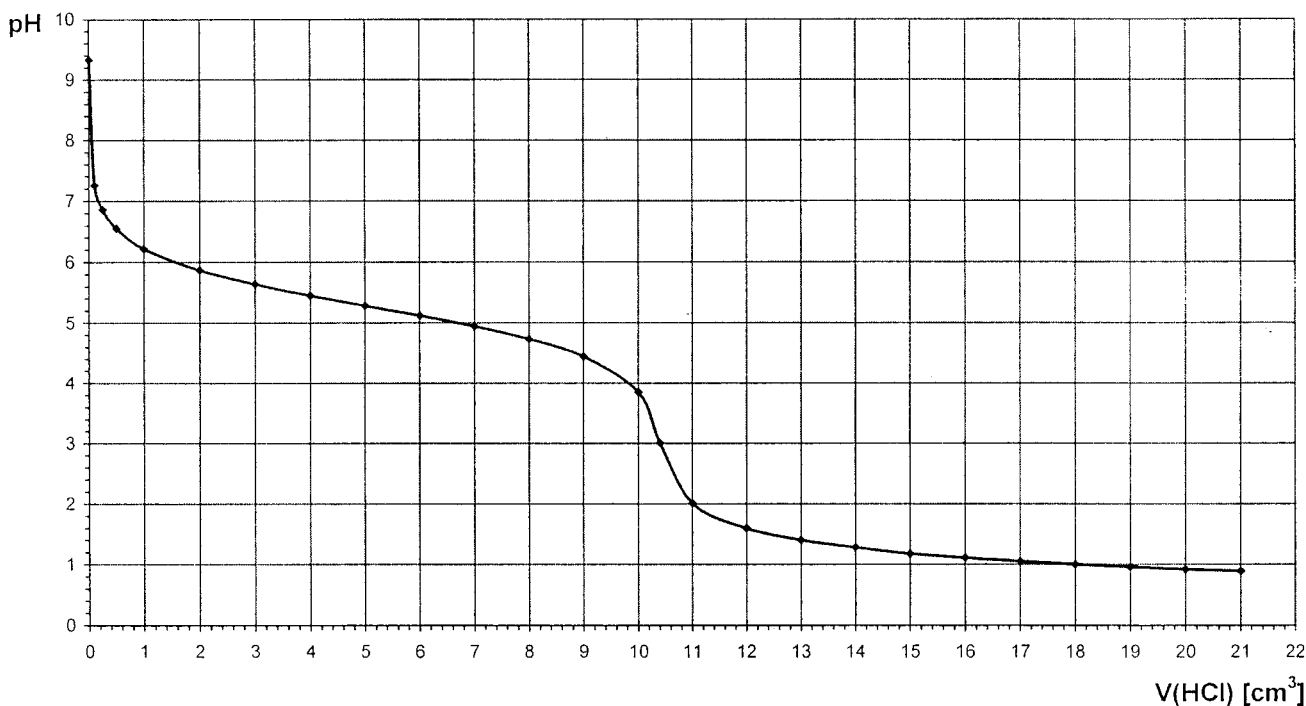
IV. Dosage d'une solution de pyridine – 14 pts

La pyridine est un liquide incolore utilisé comme solvant dans les laboratoires. On se propose de titrer 20 cm³ d'une solution aqueuse de concentration inconnue de pyridine avec de l'acide chlorhydrique 0,5 M. La courbe de dosage se présente ci-dessous.



pyridine

pH en fonction du volume d'acide chlorhydrique 0,5 M ajouté



- a. Dresser l'équation de la protolyse de la pyridine par l'acide chlorhydrique. **ANN1**
 b. Déterminer le point d'équivalence et calculer la concentration molaire de la solution initiale de pyridine. **AN2**
 c. Calculer le degré de dissociation de la solution initiale de pyridine. (*Formule approximative*) **AN2**
 d. Vérifier par le calcul le pH
 1. de la solution initiale de pyridine. **AN2**
 2. après addition de 6 cm³ de HCl 0,5 M. **AN3**
 3. au point d'équivalence. **AN3**
 e. Si le dosage était réalisé sans pH-mètre, quel indicateur coloré de la liste suivante faudrait-il choisir ? Justifier le choix. **ANN1**

Indicateur coloré	Domaine de virage
Méthylorange	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	5,5 – 7,5
Jaune d'alizarine	10,0 – 12,1
Carmin d'indigo	12,2 – 14,0

Tableau des pKa
(abrégations : 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	HOCCOOH	HOCCOO ⁻	an. hydrogénooxalate	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⁻)
O²⁻, NH₂⁻, anion alcoolate RO⁻)

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux		groupes secondaires										groupes principaux				
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1,0 H 1															4,0 He 2	
6,9 Li 3	9,0 Be 4														19,0 F 9	20,2 Ne 10
23,0 Na 11	24,3 Mg 12														35,5 Cl 17	39,9 Ar 18
39,1 K 19	40,1 Ca 20	45,0 Sc 21	47,9 Ti 22	50,9 V 23	52,0 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79,0 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	(97) Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54
132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	175,0 Lu 71	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,9 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	209,0 Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86
(223) Fr 87	226,0 Ra 88						(269) Hs 108	(268) Mt 109								
lanthanides		138,9 La 57	140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	(145) Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70	
actinides		227,0 Ac 89	232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	237,0 Np 93	(244) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(254) Es 99	(257) Fm 100	(258) Md 101	(259) No 102	