



ÉPREUVE ÉCRITE : <i>Repêchage</i>	Branche : chimie
Section(s) : B et C	N° d'ordre du candidat :
Date de l'épreuve : <i>6 juin 2016</i>	Durée de l'épreuve : <i>3 heures</i>

QC = question de cours (22 pts.) ; ANN = application et transfert (18 pts.) ; AN = exercice numérique (20 pts.)

A) Réactions autour d'un alcool primaire. (24 points)

- 1) Un monoalcool primaire saturé A à chaîne carbonée aliphatique renferme 18,18 % d'oxygène.
- Trouver la formule brute de A. (**AN2**)
 - Sachant que l'alcool A est chiral, donner la formule semi-développée et le nom de A. (**ANN2**)
 - La température d'ébullition de l'alcool A est de 129°C. Celle du n-hexane est de 69°C. Commenter cette différence. (**QC3**)
 - L'énantiomère S de l'alcool A est présent dans beaucoup de fruits. Représenter la formule de structure spatiale de cet énantiomère. (**ANN1**)

- 2) L'alcool primaire A peut être transformé en un alcool tertiaire en effectuant les étapes suivantes.

étape 1 : L'alcool A réagit avec le bromure d'hydrogène pour former un composé organique B.

étape 2 : Au cours d'une réaction d'élimination le composé B est transformé en un alcène C.

étape 3 : L'hydratation de l'alcène C en milieu acide conduit majoritairement à l'alcool tertiaire D.

- Formuler et commenter le mécanisme de l'étape 1. (**QC4/ANN1**)
- Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène C. (**ANN2**)
- Dresser l'équation de l'étape 3 en utilisant des formules semi-développées. (**ANN2**)

- 3) On fait réagir 5 mL de l'alcool A de densité $d = 0,82$ avec 100 mg de sodium.

- Dresser l'équation de cette réaction en utilisant des formules semi-développées. (**QC2**)
- Calculer le volume gazeux obtenu pour une pression de 0,984 atm et une température de 23°C. (**AN5**)

Donnée : $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

B) Synthèse de l'acide benzoïque. (14 points)

L'acide benzoïque peut être formé à partir du benzène en effectuant les étapes suivantes.

étape 1 : En présence du chlorure d'aluminium, l'action du chlorométhane sur le benzène conduit à la formation du méthylbenzène (toluène) E.

étape 2 : Le composé E réagit avec le dichlore en présence d'un rayonnement UV pour donner du chlorométhylbenzène F et du chlorure d'hydrogène.

étape 3 : Le composé F est chauffé au reflux avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium pour donner le phénylméthanol (alcool benzylique) G et du chlorure de sodium.

étape 4 : L'acide benzoïque est obtenu par oxydation en 2 étapes du composé G par les ions permanganates en milieu acide. Les ions permanganates se transforment en ions Mn^{2+} .

- 1) Formuler et commenter le mécanisme de l'étape 1. (QC6)
- 2) Dresser les équations des étapes 2 et 3 en utilisant des formules semi-développées. Préciser dans les deux cas le type de réaction et de mécanisme. (ANN4)
- 3) Dresser le système rédox de l'étape 4. (QC2/ANN2)

C) Identification d'un acide gras. (8 points)

La noix de muscade contient principalement un triglycéride appelé la trimyristine. Ce triglycéride peut être préparé par réaction entre l'acide myristique et le glycérol.

- 1) En utilisant la formule générale d'un acide gras, dresser l'équation de la saponification de la trimyristine avec une solution d'hydroxyde de potassium. (QC2)
- 2) 2,497 g de trimyristine sont traités par 30 mL de la solution d'hydroxyde de potassium 0,5 M. L'excès de la solution d'hydroxyde de potassium est titré par 37 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,125 M.
 - a) Calculer la quantité d'hydroxyde de potassium consommée par la saponification et trouver la masse molaire de la trimyristine. (AN3)
 - b) Sachant que l'acide myristique est un acide gras à chaîne carbonée aliphatique non ramifiée et saturée, trouver la formule en bâtonnets de l'acide myristique. (ANN2/AN1)

D) Autour de l'aniline. (14 points)

- 1) Durant le titrage d'une solution aqueuse d'aniline avec une solution de HCl 0,1M on obtient les données suivantes :
 - pH initial = 8,72
 - V (HCl_{aq}) au point d'équivalence = 16,25 mL
 - a) Dresser l'équation qui se déroule lors de ce titrage. (ANN1)
 - b) En utilisant l'expression de K_b , calculer la concentration initiale de la solution d'aniline. (AN2)
 - c) En déduire le volume titré de la solution d'aniline. (AN1)
 - d) Calculer le pH au point d'équivalence. (AN3)
 - e) Calculer le pH après avoir ajouté 10 mL d'acide chlorhydrique. (AN3)
- 2) Par action de l'aniline sur le chlorure d'éthanoyle on peut synthétiser un composé organique, l'acétanilide qui était un des premiers médicaments combattant la fièvre. Formuler le mécanisme de la synthèse de l'acétanilide. (QC3/ANN1)

Tableau des pKa

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

acides forts (plus forts que H₃O⁺) 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_3COOH	CH_3COO^-	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H_2S	HS^-	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO^-	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH_4^+	NH_3	ammoniac	9,20
ac. borique	H_3BO_3	H_2BO_3^-	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO^-	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN^-	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,87
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	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_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	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_2O	OH^-	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable

bases fortes
(plus fortes que OH^-)
 O^{2-} , NH_2^- , anion alcoolate RO^-)

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux																		groupes principaux						
		groupes secondaires																						
																		III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1,0 H 1																							4,0 He 2
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4																	10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12	III	IV	V	VI	VII	VIII				I	II	27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18					
4	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	58,9 Co 27	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						
5	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	106,4 Pd 46	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						
6	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	195,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	(209) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86						
7	(223) Fr 87	226,0 Ra 88	(260) Lr 103	(261) Rf 104	(262) Db 105	(266) Sg 106	(264) Bh 107	(269) Hs 108	(268) Mt 109	(281) Ds 110	(272) Rg 111	(285) Cn 112		(289) Fl 114		(293) Lv 116								
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								