

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2013

Section: B / C

sept.

Branche: chimie

special edition

Numéro d'ordre du candidat

(QC = question de cours ; AT = application et transfert ; EN = exercice numérique)

I. L'ion alkyloxonium (12 pts.)

Un cation alkyloxonium apparaît souvent comme produit intermédiaire lors de l'étude des mécanismes réactionnels, p. ex. :

1) Réaction de l'éthanol avec le bromure d'hydrogène

- a) Etudier la première étape de ce mécanisme réactionnel avec formation d'un ion alkyloxonium. (QC :3)
b) Expliquer la présence d'un puissant centre électrophile dans l'ion alkyloxonium ainsi formé. (QC :1)

2) Hydratation du 2-méthylbut-1-ène

- a) Dans une première étape il y a attaque du catalyseur H_3O^+ avec formation de l'ion carbénium le plus stable. Dresser l'équation chimique en utilisant des formules semi-développées.
De quel type de réaction s'agit-il ? (QC/AT :3)
b) Dans la deuxième étape il se forme un ion alkyloxonium. Dresser l'équation chimique à l'aide de formules semi-développées. (QC/AT :1)
c) Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool finalement obtenu. Est-ce que cet alcool réagira avec le permanganate de potassium en milieu acide ? Justifier. (QC/AT :2)

3) Réaction de l'éthanol avec le chlorure d'hydrogène

En faisant barboter du $HCl(g)$ dans de l'éthanol, on observe une augmentation de la conductivité électrique.

- a) Expliquer à l'aide d'une équation chimique. (QC :1)
b) Quel est le comportement acido-basique de l'éthanol dans ce cas ? Justifier. (QC :1)

II. Le styrène (11 pts.)

1) Le styrène est un composé très utilisé en synthèse organique. En 1996, 18,5 millions de tonnes furent fabriquées par déshydrogénation (= élimination de H_2) de l'éthylbenzène.

Combien de m^3 d'éthylbenzène, un liquide de densité $d = 0,87$, nécessite-t-on pour produire cette énorme masse de styrène, sachant que le rendement de cette déshydrogénation vaut 75 % ? (EN :4)

2) Le styrène peut donner lieu à différents types de réactions :

a) Réactions de polymérisation

En grande partie le styrène sert à la fabrication du polystyrène.

Dresser l'équation globale de cette polymérisation (sans mécanisme).

Pour amorcer la réaction on ajoute du peroxyde de dibenzoyle. Pourquoi ? (QC :2)

b) Réactions d'addition

Le styrène réagit aisément avec le bromure d'hydrogène.

Etablir l'équation chimique pour l'obtention du produit majoritaire. Nommer ce produit. (AT :2)

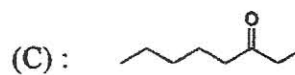
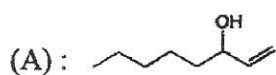
c) Réactions de substitution

Dans le styrène le groupement éthényle (ou vinyle) $-CH=CH_2$ participe à la mésomérie du cycle benzénique et exerce un effet donneur de doublet M^+ .

Montrer par des formes contributives à la mésomérie du styrène vers quelle(s) position(s) un substituant électrophile sera orienté. (AT/QC :3)

III. L'odeur des orchidées (13 pts.)

- 1) Dans les Andes équatoriales on trouve l'orchidée *Dracula vampira* qui ressemble à une grande chauve-souris et qui répand une odeur répugnante, principalement due aux trois composés suivants :



- a) Nommer les composés (A), (B) et (C).

Entre deux de ces composés il existe une relation d'isomérisie. Préciser.

(AT : 3)

- b) Représenter l'énantiomère R de la molécule (A) (qui est d'ailleurs responsable du goût du camembert).

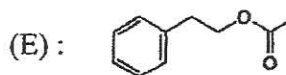
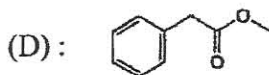
(AT : 1)

- c) Le composé (C) peut être obtenu en traitant (B) par le dichromate de potassium en milieu acide.

Dresser les équations chimiques de ce système rédox.

(QC/AT : 3)

- 2) Dans les Andes du Pérou il existe une orchidée très rare, la *Caucaea dayana*, qui répand une odeur agréable de roses et de miel, principalement due aux deux esters suivants :



- a) L'ester (D) est obtenu au laboratoire à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool en présence d'acide sulfurique concentré.

Dresser l'équation chimique à l'aide de formules semi-développées et nommer l'ester.

Quel est le double rôle de l'acide sulfurique concentré ?

(AT/QC : 3)

- b) L'ester (E) peut être obtenu à partir d'un alcool et d'un chlorure d'acyle en milieu basique.

Dresser l'équation globale et nommer l'ester.

Cette méthode d'estérification est plus avantageuse que celle décrite en a). Pourquoi ?

(AT/QC : 3)

IV. Les acides aminés (8 pts.)

- 1) Etudier les propriétés acido-basiques des acides aminés.

(QC : 3)

- 2) Les asperges sont particulièrement riches en asparagine qui est un acide α -aminé naturel. Outre les deux fonctions caractéristiques des acides aminés, la molécule d'asparagine possède encore un groupement amide (non substitué).

- a) La teneur massique en azote de l'asparagine vaut 21,2 %. Sa chaîne carbonée est linéaire, saturée et non-ramifiée. Trouver la formule semi-développée de l'asparagine.

(EN/AT : 4)

- b) Représenter l'asparagine naturelle en projection de FISCHER.

(AT : 1)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2013

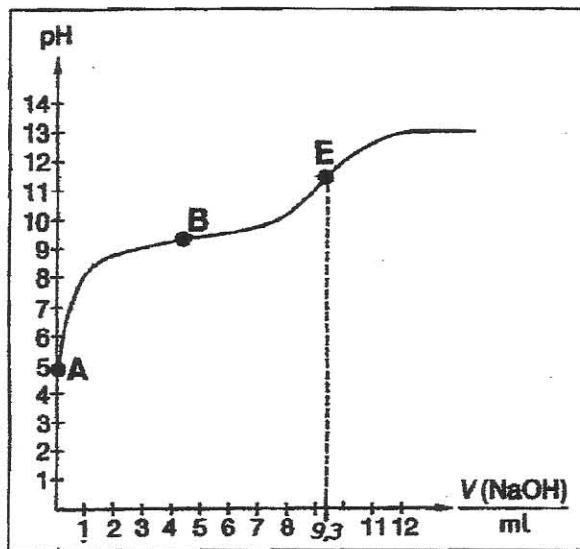
Section: B / C

Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

V. Le chlorure d'ammonium (16 pts.)

- 1) Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est acide tandis qu'une solution aqueuse de cyanure d'ammonium est basique.
Expliquer par des réactions de protolyse et calculer le pH des solutions, les deux 0,25 M. (EN/AT : 4)
- 2) a) On dissout 6,26 g $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ dans 0,5 litre d'une solution 0,2 M de $\text{NH}_3_{(aq)}$. (Une variation du volume est négligeable.)
Calculer le pH de la solution obtenue. (EN : 2)
b) On introduit lentement 300 ml de HCl gazeux dans la solution préparée en a).
Calculer la variation du pH.
Quelle serait la variation du pH, si on introduisait 300 ml de HCl $_{(g)}$ dans 0,5 litre d'eau fraîchement distillée ? (EN : 3)
- 3) Une prise de 30 ml d'une solution aqueuse de NH_4Cl est titrée avec une solution de NaOH 0,5 M.
On obtient la courbe de titrage suivante :



- a) Calculer la concentration initiale du chlorure d'ammonium (point A). (EN : 1)
- b) Calculer le pH au point d'équivalence E. (EN : 3)
- c) Quelle est la particularité du point B ? (AT : 1)
- d) Calculer le pH après ajout de 11 ml de $\text{NaOH}_{(aq)}$. (EN : 2)