

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2014**

**Section: B/C**

**Branche: Chimie**

**Numéro d'ordre du candidat**

---

(QC = questions de cours : 19 points ; ANN = applications non numériques : 22 points; AN = applications numériques : 19 points)

### **I. Étude de réactions de condensation – 15 points**

#### **1. Condensation par estérification**

- 1a.** Étudier le mécanisme de la condensation par estérification en milieu acide. Utiliser les formules générales des divers corps composés organiques. (QC6)
- 1b.** Expliquer comment on peut déplacer l'équilibre de cette réaction dans le sens de la condensation. (QC1)

#### **2. Polycondensation par estérification**

- 2a.** Dresser l'équation de la réaction de polycondensation entre l'éthanediol et l'acide benzène-1,4-dioïque (acide téréphtalique). (QC3)
- 2b.** Mentionner deux domaines d'application du polyester formé dans la vie de tous les jours. (QC1)

#### **3. Formation du tripeptide Val-Ala-Ser par condensation enzymatique**

Dresser l'équation de la réaction de condensation entre les acides aminés valine (le résidu R est un radical isopropyle), alanine (le résidu R est un radical méthyle) et sérine (le résidu R est un radical  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ). Encadrer chaque liaison peptidique. (QC4)

### **II. Recherche de structures de molécules organiques – 11 points**

Le principal neurotransmetteur inhibiteur de l'excitation prolongée des neurones du système nerveux central chez les mammifères est une molécule dénommée GABA.

Soit à rechercher la structure de cette molécule qui présente les caractéristiques suivantes :

- elle renferme les éléments C, H, O et N ;
- elle n'est pas chirale ;
- sa chaîne carbonée est saturée et non ramifiée ;
- ses seuls groupements fonctionnels sont un groupement carboxylique et un groupement amine primaire ;
- sa fraction massique en O vaut 31,07%.

- 1.** Trouver sa formule brute, représenter la molécule en écriture stylisée (formule en bâtonnet) et mentionner son nom systématique. (ANN5)
- 2.** Indiquer les états d'hybridation de tous ses atomes de carbone. (ANN1)
- 3.** Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de position et de chaîne du GABA. Lesquelles de ces molécules sont chirales ? Représenter pour l'une d'entre elles le couple d'énantiomères et appliquer la nomenclature CIP. (ANN5)

### III. Synthèse du 4-éthylphénol – 11 points

La présence du 4-éthylphénol (4-EP) dans le vin ou dans le cidre est le signe d'une contamination par des levures du type *Brettanomyces* qui forment le 4-EP par réduction enzymatique du 4-vinylphénol.

La synthèse du 4-EP au laboratoire se fait à partir du phénol.

1. En vous basant sur les formes contributives à la mésomérie, expliquez pourquoi la position 4 par rapport à la fonction hydroxyle est une position favorable pour une substitution électrophile.  
Quel autre produit majoritaire est susceptible de se former ? (QC3)
2. Dresser l'équation globale de la synthèse du 4-EP à partir du phénol.  
Mentionner le catalyseur en jeu. (ANN2)
3. Étudier le mécanisme de la réaction de synthèse du 4-EP à partir du phénol. (ANN6)

### IV. Mélange tampon – 10 points

1. Le tampon « phosphate » qui fait intervenir le couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  est le principal tampon intracellulaire. Il joue un rôle essentiel dans la stabilisation du pH de nombreux liquides biologiques.
  - 1a. Calculer le pH dans le plasma sanguin, sachant que celui-ci est tamponné par le couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et que la concentration des ions dihydrogénophosphate vaut 0,174 mol/L et celle des ions hydrogénophosphate vaut 0,276 mol/l. (AN2)
  - 1b. Une réaction enzymatique libère  $5 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par litre.  
Indiquer par une équation le fonctionnement du tampon. (QC1)  
En déduire les nouvelles concentrations des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  et le pH en fin de réaction. (AN3)
2. Au laboratoire, on se propose de préparer 0,5 litre d'une solution de tampon « phosphate » présentant le même pH que le plasma sanguin (calculé ci-dessus au point 1a.) en mélangeant une solution de dihydrogénophosphate de potassium et de l'hydrogénophosphate de sodium.  
Calculer la masse d'hydrogénophosphate de sodium qu'il faut ajouter à 0,5 litre de solution à 0,1 mol/L de dihydrogénophosphate de potassium pour obtenir ce mélange tampon. (AN4)

### V. Dosage de l'acide $\alpha$ -chloropropanoïque $\text{CH}_3\text{-CHCl-COOH}$ – 13 points

Une prise de 15,0 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide  $\alpha$ -chloropropanoïque est soumise au titrage par NaOH à 0,5 mol·L<sup>-1</sup>. L'équivalence est atteinte après ajout de 7,8 mL de solution titrée.

1. Calculer les concentrations molaire et massique de l'acide  $\alpha$ -chloropropanoïque dans la solution à titrer. (AN2)
2. Sachant que le degré de dissociation de l'acide  $\alpha$ -chloropropanoïque dans la solution à analyser vaut 7,52%, calculer son pKa. (calcul rigoureux !) (AN2)
3. Calculer le pH de la solution initiale de cet acide. (AN3)
4. Calculer le pH au point d'équivalence. (AN3)
5. Classer d'après leur force acide croissante les acides n-propanoïque,  $\alpha$ -chloropropanoïque et  $\beta$ -chloropropanoïque (à concentrations égales). Expliquer en se basant sur des considérations électroniques et illustrer à l'aide de schémas. (ANN3)