

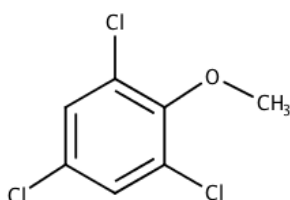


BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
Chimie	B,C	Durée de l'épreuve : 3 heures Date de l'épreuve : 07 juin 2019

QC = question de cours : 20 pts ANN = application non numériques : 20 pts AN = applications numériques : 20 pts

I. Synthèse du TCA au laboratoire. (10 pts.)

Le TCA ou 2,4,6-trichloroanisole est un composé aromatique qui communique le désagréable goût de bouchon aux vins. En voici la formule de structure :



Il peut être synthétisé à partir du phénol (= hydroxybenzène) en effectuant les étapes suivantes :

Étape 1 : Dans une réaction de protolyse avec des ions hydroxyde provenant d'une base forte le phénol se transforme en ion phénolate.

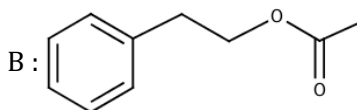
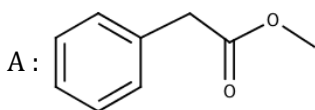
Étape 2 : L'ion phénolate est un réactif nucléophile réagissant dans une réaction de substitution avec le chlorométhane pour former l'anisole.

Étape 3 : L'anisole en présence du chlorure d'aluminium réagit avec le dichlore pour former le TCA.

- 1) Établir l'équation de la réaction de protolyse qui se déroule lors de l'étape 1. (ANN1)
- 2) Établir l'équation globale de l'étape 2 en utilisant des formules de structures. (ANN1)
- 3) Dans l'anisole le groupement méthoxy $-OCH_3$ participe à la mésomérie du cycle benzénique et exerce un effet donneur de doublet M+. Expliquer par les formes contributives à la mésomérie la position des 3 atomes de chlore dans le TCA. (ANN1/QC2)
- 4) Étudier le mécanisme réactionnel de la monochloration de l'anisole pour la formation d'un des isomères possibles. (ANN1/QC4)

II. L'odeur des orchidées. (11 pts.)

Dans les Andes péruviennes, il existe une orchidée très rare, la *Caucaea dayana*, qui répand une odeur agréable de roses et de miel, principalement due aux deux ester suivants :

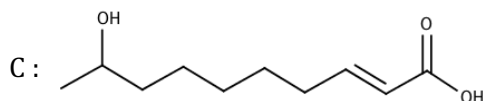


- 1) L'ester (A) liquide de masse volumique $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$ est obtenu au laboratoire à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool en présence d'acide sulfurique concentré.

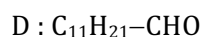
- a) Dresser l'équation chimique de la réaction d'estérification à l'aide de formules semi-développées et nommer l'ester. **(ANN2)**
- b) Expliquer le double rôle de l'acide sulfurique concentré. **(QC1)**
- c) On réalise la synthèse de l'ester (A) en faisant réagir 27,2 g de l'acide avec 8 g de l'alcool. Calculer le rendement de cette synthèse sachant qu'on recueille 18,8 mL d'ester. **(AN4)**
- 2) L'ester (B) peut être obtenu à partir d'un alcool et d'un chlorure d'acyle en milieu basique donnant une réaction rapide et complète.
Étudier, en général, le mécanisme de cette réaction sans expliquer la formation du chlorure d'acyle et nommer l'ester (B). **(QC3/ANN1)**

III. Les phéromones. (13 pts.)

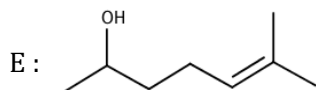
Les phéromones sont des substances chimiques comparables aux hormones, secrétées par un animal pour communiquer avec un individu de son espèce. Étudions les phéromones suivantes :



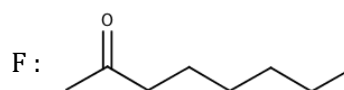
Phéromone de rassemblement des abeilles



Un octéнал, sécrété par certaines fourmis



Le sulcatol, sécrété par le scolyte (all. « Borkenkäfer »)



Phéromone sécrétée par les fourmis

- Donner les noms I.U.P.A.C. des phéromones (C) et (E). **(ANN1)**
- La chaîne carbonée de l'octéнал (D) renferme une ramification n-alkyle sur le C₄. Sachant que la liaison multiple se trouve en C₂, donner la formule en bâtonnet de (D). **(ANN1)**
- Quelle phéromone donne un miroir d'argent avec le réactif de TOLLENS ? Justifier. En établir le système rédox. **(ANN1/QC3)**
- Les phéromones (D) et (F) renferment le groupement carbonyle. Expliquer en général (+ schémas), pourquoi les additions nucléophiles sont faciles à réaliser sur un groupement carbonyle. **(QC3)**
- Est-ce qu'il existe une isomérie Z/E pour la phéromone (E) ? Expliquer.
Cette même molécule est-elle chirale ? Si oui, en représenter la formule de structure spatiale de l'énantiomère R. **(ANN2)**
- La phéromone (F) peut être obtenue à partir de l'oct-1-ène en effectuant les étapes suivantes :
Étape 1 : L'hydratation de l'oct-1-ène en milieu acide conduit majoritairement à un alcool secondaire.
Étape 2 : À l'air, l'alcool secondaire est soumis à une oxydation catalytique.

Établir l'équation globale en utilisant des formules en bâtonnets :

- Pour l'obtention du produit majoritaire lors de l'étape 1. **(QC1)**
- Pour la réaction d'oxydation qui se déroule lors de l'étape 2. **(ANN1)**

IV. Les acides aminés. (8 pts.)

- 1) Étudier les propriétés acido-basiques des acides aminés. **(QC3)**
- 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. **(AN1/ANN3)**
 - b) Représenter l'asparagine naturelle en projection de FISCHER. **(ANN1)**

V. Autour de l'acide glycolique. (18 pts.)

L'acide glycolique est un acide de fruit très couramment contenu dans les produits de soins pour stimuler l'activité cellulaire de la peau.

Une solution concentrée de ce monoacide carboxylique, utilisée dans le traitement de l'acné, est diluée 20 fois.

Une prise de 10 mL de cette solution diluée est soumise au titrage par NaOH 0,5 M. Le point d'équivalence est atteint après addition de 11,8 mL de la base.

- 1) Calculer la masse molaire de l'acide glycolique sachant que la prise dosée renferme 0,45 g d'acide glycolique. **(AN2)**
- 2) Trouver la formule semi-développée et le nom I.U.P.A.C. de l'acide glycolique sachant que sa chaîne carbonée est saturée et qu'il présente également un groupement hydroxyle. **(ANN3)**

Concernant la solution concentrée utilisée en dermatologie.

- 3) Calculer sa concentration molaire. **(AN2)**
- 4) Calculer le pourcentage massique en acide glycolique sachant que la solution a une masse volumique $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$. **(AN2)**

Concernant le titrage de la solution diluée.

- 5) Calculer le pH initial de cette solution, sachant que l'acide glycolique a un $\text{pK}_a = 3,83$. **(AN2)**
- 6) Calculer le pH mesuré au point d'équivalence. **(AN3)**
- 7) Calculer le volume de la solution de NaOH qu'il faut ajouter pour atteindre un $\text{pH} = 4$. **(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. hydrogénéoxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénéosulfite	1,80
an. hydrogénéosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	an. sulfate	1,92
ac. chloroux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénéphosphate	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 IOCOH	CH ₂ IOCOO ⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorohydrique	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 ₂ OH	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénécarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénéosulfure	7,04
an. hydrogénéosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénéphosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	an. hydrogénéphosphate	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. dihydrogénéborate	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. hydrogénéocarbonate	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. hydrogénéphosphate	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	an. phosphate	12,32
an. hydrogénéosulfure	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 ⁻
------------------------------------	---

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	1,0 H 1																	4,0 He 2		
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4																16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12																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	(289) Fl 114	(293) Lv 116	(293) Lv 116				
			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				
			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				