



BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
Chimie	B,C	Durée de l'épreuve : 3 heures Date de l'épreuve : 16 septembre 2019

QC-Questions de cours-20 pts. AN-Applications numériques-20 pts. ANN-Applications non numériques-20 pts.

I) Hydratation du 1-méthylcyclohex-1-ène en milieu acide (14 pts.)

- 1) Formuler l'équation globale de la réaction avec tous les produits possibles et nommez les produits obtenus en indiquant le produit majoritaire A (utiliser les formules en bâtonnet/structures stylisées). (ANN2)
- 2) Indiquer le type de réaction. (ANN1)
- 3) Etudier le mécanisme de cette réaction en détail et expliquer la formation de tous les produits. (QC6)
- 4) Le produit non majoritaire B est ensuite oxydé par le dichromate de potassium en milieu acide. Établissez le système rédox de cette réaction et nommez le produit organique C. (ANN4)
- 5) Indiquer la formule en bâtonnet/structure stylisée d'un autre alcène qui fournirait par hydratation en milieu acide exactement le même produit majoritaire A obtenu en 1). (ANN1)

II) La cyclohexanone (11 pts.)

La cyclohexanone, aussi dénommée hexaméthylècétone ou cétone pimélique, est un liquide huileux incolore dont l'odeur rappelle celle de l'acétone et de la menthe. Des millions de tonnes en sont produites chaque année, notamment pour servir de solvant et d'intermédiaire de synthèse.

- 1) La cyclohexanone réagit avec le cyanure d'hydrogène pour former un produit organique D.
 - a) Formuler l'équation globale de cette réaction et indiquer à quel type de substance appartient le produit organique D obtenu (utiliser les formules en bâtonnet/structures stylisées). (ANN2)
 - b) Indiquer le type de réaction. (ANN1)
 - c) Expliquer et illustrer à l'aide de schémas pourquoi ce type de réaction est facile à réaliser sur une fonction carbonyle. (QC3)
 - d) Etudier le mécanisme de cette réaction. (QC3)
 - e) Quel est le but de ce type de réaction en chimie organique ? (QC1)
- 2) L'hydrogénation (= addition de H₂) catalytique complète en présence de nickel de la substance D conduit à la formation d'une β-hydroxyamine (substance saturée). Formulez l'équation globale de cette réaction (utiliser les formules en bâtonnet/structures stylisées). (ANN1)

III) Oxydation et mise en évidence des aldéhydes (9 pts.)

- 1) Indiquer la préparation du réactif de Tollens (description et équations). (QC3)
- 2) Etablir le système rédox de l'oxydation de l'éthanal par le réactif de Tollens. (QC3)
- 3) Indiquer deux autres réactifs qui oxydent les aldéhydes ainsi que le milieu réactionnel des réactions en question. (ANN2)
- 4) Indiquer le nom d'un autre réactif que ceux déjà énumérés, qui permet de mettre en évidence les aldéhydes dans un mélange de cétones et d'aldéhydes. Quelle est l'observation d'un test positif ? (QC1)

IV) Détermination de la constante d'équilibre d'une estérification par titrage (7 pts.)

Le propanoate de butyle, utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire et dans la parfumerie, a une odeur légèrement sucrée et un goût d'abricot.

Cet ester est synthétisé par réaction entre 149,5 mL d'acide propanoïque ($d = 0,99$) et 185 mL de butanol ($d = 0,8$), réaction catalysée par l'acide sulfurique concentré, dont la quantité sera négligée pour les calculs suivants.

Après un chauffage à reflux pendant 1,5 heure, on suppose que le mélange a atteint l'équilibre. Après refroidissement, un volume $V = 10$ mL de ce mélange est prélevé et l'acide propanoïque présent à l'équilibre est titré par une solution d'hydroxyde de sodium 1,5 molaire. Il faut ajouter 13,3 mL de soude jusqu'au point d'équivalence.

- 1) Formuler l'équation de la réaction se déroulant lors du titrage. (ANN1)
- 2) Montrer que la réaction du titrage est complète. (AN1)
- 3) Calculer la quantité de matière d'acide propanoïque titrée et en déduire la quantité de matière d'acide restant dans le ballon à la fin du chauffage à reflux, lorsque l'équilibre d'estérification est atteint. (AN2)
- 4) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification. (AN3)

V) Détermination du pourcentage massique d'une solution commerciale d'un additif alimentaire par titrage (19 pts.)

Le lactate de sodium est utilisé en additif alimentaire comme antioxydant, mais aussi dans les produits cosmétiques ou pharmaceutiques. Il est commercialisé sous forme de solution aqueuse s_0 de densité $d = 1,32$, dont il s'agira de déterminer le pourcentage massique en lactate de sodium.

La solution commerciale s_0 , trop concentrée pour être dosée directement, est diluée. Pour préparer la solution diluée s_1 , on prélève alors à l'aide d'une pipette 10 mL de solution commerciale s_0 et on verse ce volume dans une fiole jaugée de 100 mL en ajoutant de l'eau jusqu'au trait de jauge.

25 cm³ de la solution s_1 diluée sont titrés avec de l'acide chlorhydrique 1 molaire. Le volume de la solution d'acide versé à l'équivalence vaut 17,5 mL.

- 1) Formuler l'équation de la réaction se déroulant lors du titrage. (ANN1)
- 2) Calculer la concentration molaire de la solution diluée s_1 de lactate de sodium. (AN1)
- 3) Calculer le pH de la solution diluée s_1 de lactate de sodium. (AN3)
- 4) Quelle est la valeur du pH au point de la demi-équivalence ? Justifier la réponse. (ANN1)
- 5) Calculer le pH au point d'équivalence. (AN4)
- 6) Choisir un indicateur coloré adapté pour ce dosage en justifiant la réponse. (ANN1)

indicateur coloré	domaine de virage (pH)
bleu de thymol	1,2 - 2,8
tournesol	5 - 8
jaune d'alizarine	10 - 12,1

- 7) Calculer le pH après addition de 21 mL de solution d'acide chlorhydrique. (AN3)
- 8) Esquisser la courbe de titrage en vous servant des quatre valeurs du pH déterminées précédemment et en annotant les axes. (ANN2)
- 9) Calculer la concentration molaire du lactate de sodium dans la solution s_0 concentrée. (AN1)
- 10) Calculer le pourcentage massique du lactate de sodium dans la solution s_0 concentrée. (AN2)