



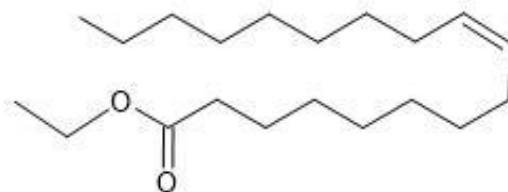
BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
Chimie	B, C	Durée de l'épreuve : 3 heures Date de l'épreuve : 31/05/21

Questions de cours (QC) : 19 points, applications non numériques (ANN) : 22 points,
applications numériques (AN) : 19 points

I. Quelques molécules de communication des abeilles (22pts)

1. L'oléate d'éthyle (10pts)

L'oléate d'éthyle est une phéromone sécrétée par les abeilles pour réguler la proportion entre les abeilles qui cherchent le nectar et celles qui s'occupent des larves dans la ruche.

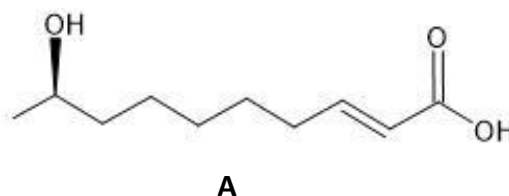


Pour étudier l'influence de cette phéromone sur le comportement des abeilles, un chimiste veut synthétiser la molécule par estérification.

- Dresser l'équation globale de l'estérification entre l'acide et l'alcool appropriés. Utiliser les formules en bâtonnets et nommer les réactifs. ANN3
- Décrire en détail le mécanisme de l'estérification en milieu acide en utilisant les formules générales. QC6
- Comment est-ce qu'on peut déplacer l'équilibre dans le sens de la condensation ? QC1

2. L'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque (3pts)

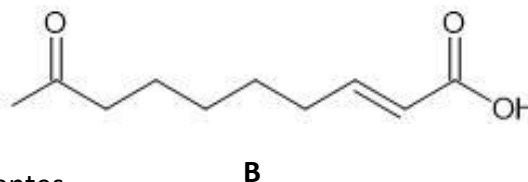
Une autre phéromone importante est l'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque **A**. Cette molécule est sécrétée par la reine pour éviter la dispersion de l'essaim (All. : Schwarm).



- Nommer les fonctions chimiques de cette molécule. ANN1
- Ci-contre il y a une représentation en bâtonnets de l'isomère naturel de la phéromone. Recopier la molécule **A** et appliquer la nomenclature CIP. ANN2

3. La substance royale (9pts)

Pour attirer le bourdon pendant le vol nuptial, la reine sécrète la substance royale **B**, une phéromone qui est dérivée de la molécule étudiée précédemment. Cette molécule empêche également la naissance de nouvelles reines concurrentes.



- Au laboratoire, la substance royale **B** peut être produite par oxydation du composé **A**. Établir le système redox de l'oxydation de **A** en présence du dichromate de potassium en milieu acide. Utiliser les formules générales pour l'alcool (R et R'). QC3
- Étudier le mode d'hybridation des deux atomes de carbone de la double liaison C=C. QC2

- c. Étudier en détail la formation de la double liaison carbone-carbone et indiquer les principales caractéristiques. QC3
- d. Ci-dessus est représentée la formule en bâtonnets de la substance royale naturelle **B**. Indiquer sa configuration. ANN1

II. Un arôme du vin « fruité » (12pts)

Parmi les centaines d'arômes qui se forment au cours de la fermentation du jus de raisin, il y a un ester qui a une odeur très marquée de banane. Cette même molécule est aussi une des phéromones d'attaque chez les abeilles. Afin de déterminer sa structure, on procède à une série d'analyses chimiques.

- a. Calculer la masse molaire de cet arôme naturel, sachant qu'il renferme 24,6% d'oxygène et que la fonction ester est l'unique fonction de la molécule. AN1

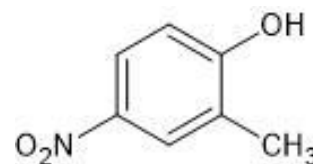
Une hydrolyse de l'ester permet d'isoler un alcool. Cet alcool est transformé en aldéhyde par oxydation. L'aldéhyde est ensuite soumis à une oxydation douce par le réactif de Fehling.

- b. Établir le système redox de l'oxydation de l'aldéhyde par la liqueur de Fehling en milieu basique. Utiliser la formule générale de l'aldéhyde. QC4
- c. Il s'agit d'un aldéhyde non chiral, à chaîne carbonée saturée aliphatique qui porte une seule ramification. Si on fait réagir 5 g de l'aldéhyde, on isole 8,3 g de précipité rouge après l'oxydation par la liqueur de Fehling. En déduire la formule brute de l'aldéhyde. AN3
- d. Dresser la formule semi-développée de l'aldéhyde et le nommer. ANN2
- e. Dresser la formule en bâtonnets de l'ester recherché. AN1ANN1

III. Précurseur de produits pharmaceutiques (12pts)

Le 2-méthyl-4-nitrophénol

Cette molécule est un réactif de base pour la synthèse de nombreux médicaments ainsi que pour des pesticides.



- a. Une voie de synthèse possible commence par une mononitration du phénol. Dresser l'équation globale de cette nitration (pas de formules brutes). ANN2
- b. En étudiant toutes les formes contributives à la mésomérie du phénol, dresser les structures des produits possibles après la mononitration. Expliquer. ANN3

Pour la suite de la synthèse, le paranitrophénol doit être isolé.

- c. La transformation du paranitrophénol en 2-méthyl-4-nitrophénol se fait à l'aide d'un chloroalcane. Dresser l'équation globale de cette réaction en indiquant le catalyseur utilisé et le nom du chloroalcane. ANN2
- d. Dresser le mécanisme réactionnel de cette synthèse. ANN5

IV. Les acides et les bases (14pts)

1. Prévoir si une réaction de protolyse entre les solutions suivantes a lieu et dresser les équations correspondantes. AN4
 - a. Solution aqueuse d'ammoniac et d'acide sulfhydrique
 - b. Solution aqueuse de cyanure de potassium et d'acide nitreux

2. Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :
 - a. 10 mL d'acide nitrique 40% en masse ($\rho = 1,25 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) dans 1400 mL de solution AN2
 - b. 10 g de chlorure de fer(III) dans 500 mL de solution AN2
 - c. 10 g d'hydrogénocarbonate de potassium dans 1 L de solution AN1

3. Solutions tampon
 - a. Soit une solution tampon composée d'un mélange de 350 mL d'une solution d'acide éthanoïque à $0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de 500 mL d'une solution d'éthanoate de sodium à $0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le pH de cette solution. AN2

 - b. Un laborantin veut calibrer son pH-mètre et a besoin d'une solution tampon de pH 10. Il dispose de 200 mL d'une solution de triéthylamine d'une concentration de $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de chlorure de triéthylammonium solide. Quelle masse de ce sel est-ce que le laborantin doit-il ajouter à la solution pour obtenir un tampon de pH 10 ?
On suppose que le volume de la solution reste constant lors de l'addition du chlorure de triéthylammonium. AN3

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux										groupes principaux							
I	II	groupes secondaires										III	IV	V	VI	VII	VIII
1,0 1 H																	4,0 2 He
6,9 3 Li	9,0 4 Be											10,8 5 B	12,0 6 C	14,0 7 N	16,0 8 O	19,0 9 F	20,2 10 Ne
23,0 11 Na	24,3 12 Mg											27,0 13 Al	28,1 14 Si	31,0 15 P	32,1 16 S	35,5 17 Cl	39,9 18 Ar
39,1 19 K	40,1 20 Ca	45,0 21 Sc	47,9 22 Ti	50,9 23 V	52,0 24 Cr	54,9 25 Mn	55,8 26 Fe	58,9 27 Co	58,7 28 Ni	63,5 29 Cu	65,4 30 Zn	69,7 31 Ga	72,6 32 Ge	74,9 33 As	79,0 34 Se	79,9 35 Br	83,8 36 Kr
85,5 37 Rb	87,6 38 Sr	88,9 39 Y	91,2 40 Zr	92,9 41 Nb	95,9 42 Mo	(97) 43 Tc	101,1 44 Ru	102,9 45 Rh	106,4 46 Pd	107,9 47 Ag	112,4 48 Cd	114,8 49 In	118,7 50 Sn	121,8 51 Sb	127,6 52 Te	126,9 53 I	131,3 54 Xe
132,9 55 Cs	137,3 56 Ba	175,0 71 Lu	178,5 72 Hf	180,9 73 Ta	183,9 74 W	186,2 75 Re	190,2 76 Os	192,2 77 Ir	195,1 78 Pt	197,0 79 Au	200,6 80 Hg	204,4 81 Tl	207,2 82 Pb	209,0 83 Bi	(209) 84 Po	(210) 85 At	(222) 86 Rn
(223) 87 Fr	226,0 88 Ra	(260) 103 Lr	(261) 104 Rf	(262) 105 Db	(266) 106 Sg	(264) 107 Bh	(269) 108 Hs	(268) 109 Mt	(281) 110 Ds	(272) 111 Rg	(285) 112 Cn		(289) 114 Fl		(293) 116 Lv		
Lanthanides		138,9 57 La	140,1 58 Ce	140,9 59 Pr	144,2 60 Nd	(145) 61 Pm	150,4 62 Sm	152,0 63 Eu	157,3 64 Gd	158,9 65 Tb	162,5 66 Dy	164,9 67 Ho	167,3 68 Er	168,9 69 Tm	173,0 70 Yb		
Actinides		227,0 89 Ac	232,0 90 Th	231,0 91 Pa	238,0 92 U	237,0 93 Np	(244) 94 Pu	(243) 95 Am	(247) 96 Cm	(247) 97 Bk	(251) 98 Cf	(254) 99 Es	(257) 100 Fm	(258) 101 Md	(259) 102 No		

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

acides forts (plus forts que H_3O^+) HI , HBr , HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4		bases de force négligeable		
cat. hydronium	H_3O^+	H_2O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO_3	ClO_3^-	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO_3	IO_3^-	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	$[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Tl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOCCOOH	HOOCCOO^-	an. hydrogénooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl_2COOH	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H_2SO_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_3PO_4	H_2PO_4^-	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH_2FCOOH	CH_2FCOO^-	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH_2ClCOOH	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH_2BrCOOH	$\text{CH}_2\text{BrCOO}^-$	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO_2	NO_2^-	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH_2ICOOH	CH_2ICOO^-	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F^-	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COO}^-$	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN^-	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO^-	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	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 ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	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. borate	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. hydrogénocarbonate	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. hydrogénosulfure	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 ⁻)
------------------------------------	---