

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2015

Sections: **B et C**

Branche: **Chimie**

Numéro d'ordre du candidat

QC : question de cours (17)

AT : application et transfert (23)

AN : application numérique (20)

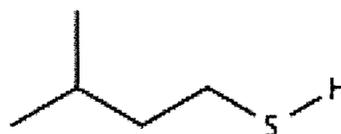
A. Des molécules puantes (14 points)

Le putois (*all. : Illtis*) et la moufette (*all. : Stinktief ; angl. : skunk*) sécrètent un mélange de substances puantes et irritantes sur un animal présentant une menace potentielle. La plus grande partie de ce mélange est constituée par les molécules **A** et **B** représentées ci-dessous.

A :



B :



- 1) Sachant que le groupement $-S-H$ prend en nomenclature la terminaison « -thiol » (fonction prioritaire dans les exemples ci-dessus), donner les noms des molécules **A** et **B** selon IUPAC. (AT2)
- 2) a) Laquelle des molécules **A** ou **B** présente une isomérisation de configuration ? Justifier ! (AT1)
b) Indiquer la configuration correspondante. (AT1)
- 3) Ecrire l'équation pour la réaction de **A** avec le dibrome. (AT1)
- 4) La substance **B** peut être préparée par réaction du 1-iodo-3-méthylbutane avec l'hydrogénosulfure de sodium Na^+HS^- .
 - a) Ecrire l'équation de la réaction. (AT2)
 - b) Proposer un mécanisme pour cette réaction et nommer ce mécanisme par un sigle à 2 lettres. (QC3)
 - c) Calculer la masse d'hydrogénosulfure de sodium nécessaire pour préparer 100 g de **B**, si le rendement de la réaction est de 80 %. (AN3)
- 5) Ecrire l'équation générale pour la polymérisation de **A**. (AT1)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2015

Sections: B et C

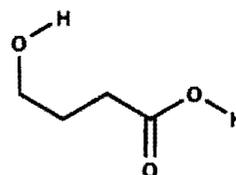
Branche: Chimie

Numéro d'ordre du candidat

B. Le « GHB » (18 points)

La molécule **C** représentée ci-contre, aussi appelée « GHB », est un psychotrope dépresseur utilisé à des fins médicales, mais aussi à des fins détournées (parfois comme produit dopant ou comme « drogue de viol » ; *all.* : *K.O.-Tropfen*).

C :



- 1) Donner le nom selon IUPAC de la molécule **C**. (AT1)
- 2) Expliquer le caractère acide du groupement -COOH en vous basant sur sa structure électronique. (QC3)
- 3) a) Ecrire l'équation de la réaction de **C** avec le méthanol en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. (AT2)
b) Comment peut-on déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens des produits respectivement dans le sens des réactifs ? (QC3)
c) On fait réagir 2 mol de **C** avec 1 mol de méthanol. Sachant que la constante d'équilibre K_c vaut 4, calculer les quantités de matière présentes à l'équilibre. (AN3)
d) Calculer le rendement de la réaction. (AN1)
- 4) Ecrire l'équation de la réaction de **C** avec PCl_5 . (QC2)
- 5) Classer **C**, l'acide butanoïque et l'acide α -fluorobutanoïque selon leur caractère acide croissant. Justifier ! (AT3)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2015

Sections: B et C

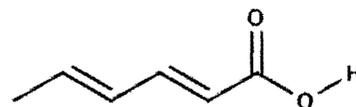
Branche: Chimie

Numéro d'ordre du candidat

C. L'acide sorbique (15 points)

L'acide sorbique **D**, représenté ci-contre, est utilisé comme agent de conservation (E200) dans les aliments à base de fruits et légumes (yaourts, cidres, ...) et dans les mayonnaises et margarines allégées.

D :



1. L'acide sorbique présente un pK_A de 4,76.
 - a) Calculer le pH d'une solution 0,1 M d'acide sorbique. (AN3)
 - b) Calculer la masse de sorbate de sodium qu'il faut ajouter à 50 mL d'acide sorbique 0,1 M pour obtenir un pH = 4,76. (AN3)
 - c) On ajoute 1 g d'hydroxyde de potassium à 50 mL d'acide sorbique 0,1 M. Quel est le pH de la solution finale ? (AN3)

2. Titrage de l'acide sorbique
 - a) On réalise le titrage de 20 mL d'une solution d'acide sorbique avec une solution d'hydroxyde de potassium 0,01 M.
Jusqu'au point d'équivalence le titrage consomme 8 mL d'hydroxyde de potassium.
Calculer la concentration initiale de la solution d'acide sorbique. (AN1)
 - b) Calculer le pH au point d'équivalence. (AN3)
 - c) Quel indicateur sera le plus approprié pour ce titrage ? Justifier ! (AT2)

indicateur	pK_A
méthylorange	3,7
rouge de crésol	8,5
jaune d'alizarine R	11,0

Examen de fin d'études secondaires 2015

Sections: B et C

Branche: Chimie

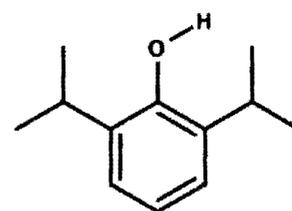
Numéro d'ordre du candidat

D. Le propofol (13 points)

Le propofol ou 2,6-diisopropylphénol **E**, représenté ci-contre, est un anesthésique général intraveineux à courte durée d'action. Actuellement le propofol est l'anesthésique le plus utilisé dans les blocs opératoires en France. Il est également utilisé en médecine vétérinaire.

Cet anesthésique est impliqué dans le décès du chanteur *Michael Jackson* le 25 juin 2009.

E :



- 1) Proposer une équation pour la synthèse du propofol à partir du phénol (= hydroxybenzène) et d'un halogénoalcane en présence d'un catalyseur approprié. (AT2)
- 2) Dans le propofol, les deux substituants isopropyle se trouvent dans les positions ortho- par rapport au groupement -OH. Ce fait est-il compatible avec la mésomérie dans la molécule de phénol ? Justifier en étudiant la mésomérie dans le phénol. (AT3)
- 3) Etudier le mécanisme pour la synthèse du propofol, **en se limitant à l'introduction d'un seul groupement isopropyle**. (QC4)
- 4) Le propofol présente un caractère acide. Ecrire l'équation d'une réaction permettant de mettre en évidence ce caractère acide. (QC2)
- 5) Indiquer le mode d'hybridation de tous les atomes de carbone dans le propofol. (AT1)
- 6) Donner la formule et le nom d'un isomère du propofol. (AT1)

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

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

Tableau des pKa
(abrégations : 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. hydrogénooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO 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 ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénophosphate	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 ICOOH	CH ₂ ICOO ⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	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 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. hydrogénophosphate	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. hydrogénophosphate	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⁻)
O²⁻, NH₂⁻, anion alcoolate RO⁻)