

I. Étude de réactions de condensation – 15 points

1. Condensation par estérification

livre, page 56, 57

QC7

2. Polycondensation par estérification

livre, page 58

QC4

3. Formation du tripeptide Val-Leu-Thr par condensation enzymatique

livre, page 85

QC4

II. Recherche de structures de molécules organiques – 11 points

$$1. \frac{A_r(2O)}{M_r(\text{GABA})} = 0,3107 \Leftrightarrow M_r(\text{GABA}) = \frac{32}{0,3107} \Leftrightarrow M_r(\text{GABA}) = 102,99 \approx 103$$

ANN5

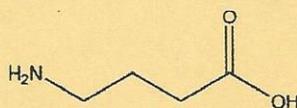
Formule générale de la molécule : $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOH}$

Calcul de n : $(2+14)+12n+2n+(12+2 \cdot 16+1) = 103$

$$14n = 103 - 61 \Leftrightarrow 14n = 42$$

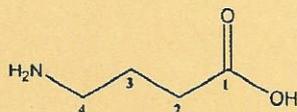
$$\Leftrightarrow n = 3$$

Formule brute : $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$; formule stylisée :



nom systématique : acide γ -aminobutanoïque ou acide 4-aminobutanoïque

2.

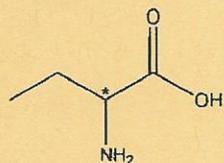


Hybridation des atomes

- de carbone : C(1) est hybridé sp^2 ; C(2), C(3) et C(4) sont hybridés sp^3

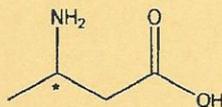
ANN1

3a. Isomères de position



acide 2-aminobutanoïque

ordre de priorité:
-NH₂ > -COOH > -C₂H₅ > H

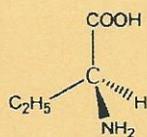


acide 3-aminobutanoïque

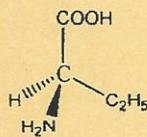
ou bien

ordre de priorité:
-NH₂ > -CH₂COOH > -CH₃ > H

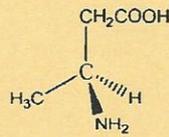
ANN4



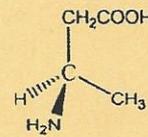
acide (S)-2-aminobutanoïque



acide (R)-2-aminobutanoïque

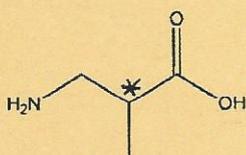


acide (S)-3-aminobutanoïque

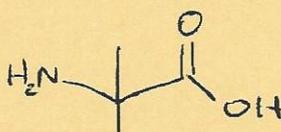


acide (R)-3-aminobutanoïque

3b. Isomère de chaîne



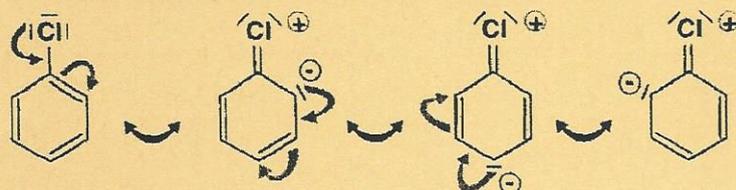
acide 3-amino-2-méthylpropanoïque



III. Synthèse du 4-éthylphénol – 11 points

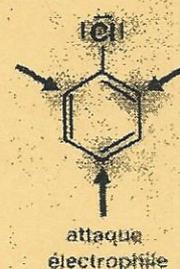
1.

effet mésomère donneur de doublet: effet M+



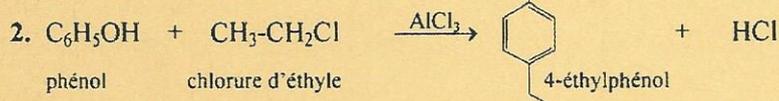
autres groupements donneurs de doublet: $-\text{Br}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{N}-\text{H}$...

le deuxième substituant électrophile est orienté vers les positions ortho et para



QC3

Les positions ortho et para, chargés négativement dans les formes contributives à la mésométrie sont attaquées préférentiellement par le réactif électrophile. Par suite on obtiendra deux produits majoritaires : le 4-éthylphénol et le 1-éthylphénol.



ANN2

3. livre, page 45 : à remplacer Cl_2 par $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$. Le réactif électrophile est $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$

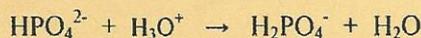
ANN6

IV. Mélange tampon – 10 points

1a. $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n(\text{HPO}_4^{2-})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7,21 + \log \frac{0,276 \text{ mol/L}}{0,174 \text{ mol/L}} = 7,41$

AN2

1b. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$



$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = (0,276 - 0,050) \text{ mol/L} = 0,226 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = (0,174 + 0,050) \text{ mol/L} = 0,224 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7,21 + \log \frac{0,226 \text{ mol/L}}{0,224 \text{ mol/L}} \approx 7,21$$

QC1

AN3

2. $7,41 = 7,21 + \log \frac{n(\text{HPO}_4^{2-})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \Leftrightarrow \frac{n(\text{HPO}_4^{2-})}{n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 10^{-0,20} = 0,63$

AN4

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot V(\text{solution}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

$$n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,63 \cdot n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,63 \cdot 0,05 \text{ mol} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 142 \text{ g/mol} = 4,48 \text{ g}$$

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

1. $V(\text{NaOH})$ consommé au P.E. = 7,8 mL.

au point équivalent: $n(\text{acide}) = n(\text{base}) \Leftrightarrow c_0(\text{acide}) \cdot V(\text{acide}) = c(\text{base}) \cdot V(\text{base})$

ANN2

$$n(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/L} \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_0(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl-COOH})$$

$$c_{\text{molaire}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl-COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl-COOH})} = \frac{0,5 \text{ mol/L} \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{15 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,26 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{massique}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl-COOH}) = c_{\text{molaire}} \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl-COOH}) = 108,5 \text{ g/mol} \cdot 0,26 \text{ mol/L} = 28,21 \text{ g/L}$$

2. degré de dissociation de l'acide α -chloropropanoïque avant le titrage

ANN2

	$C_2H_4Cl-COOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_2H_4Cl-COO^-$	+	H_3O^+
mise en solution	n_0 mol		excès		/		/
dissociation	$\alpha \cdot n_0$ mol			\rightarrow	$\alpha \cdot n_0$ mol	+	$\alpha \cdot n_0$ mol
équilibre (quantités)	$n_0 - \alpha \cdot n_0$ mol			\rightleftharpoons	$\alpha \cdot n_0$ mol	+	$\alpha \cdot n_0$ mol
équilibre (concentrations)	$c_0 - \alpha \cdot c_0$ mol/l			\rightleftharpoons	$\alpha \cdot c_0$ mol/l	+	$\alpha \cdot c_0$ mol/l

$$K_a = \frac{[C_2H_4Cl-COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_2H_4Cl-COOH]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{\alpha^2 c_0^2}{c_0(1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{(1-\alpha)} \Leftrightarrow K_a = \frac{0,0752^2 \cdot 0,26 \text{ mol/L}}{(1-0,0752)} \Leftrightarrow K_a = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow pK_a = -\log 1,59 \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow pK_a = 2,80$$

3. pH de la solution d'acide α -chloropropanoïque soumise au titrage

AN3

	$C_2H_4Cl-COOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_2H_4Cl-COO^-$	+	H_3O^+
mise en solution	c_0 mol/l		excès		/		/
dissociation	x mol/l	+	x mol/l	\rightarrow	x mol/l	+	x mol/l
équilibre (concentrations)	$(c_0 - x)$ mol/l			\rightleftharpoons	x mol/l	+	x mol/l

$$K_a = \frac{[C_2H_4Cl-COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_2H_4Cl-COOH]} \Leftrightarrow K_a = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [H_3O^+]; K_a = 10^{-2,8} \text{ et } c_0 = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{condition: } 0 < x < 0,26$$

$$x_1 = -2,111 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à écarter}$$

$$x_2 = 1,952 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [H_3O^+]$$

$$\text{pH} = -\log(1,952 \cdot 10^{-2}) \Leftrightarrow \text{pH} = 1,71$$

4. pH à l'équivalence

AN3

pH à l'équivalence > 7 , car $C_2H_4Cl-COO^-$ formé par protolyse est une base faible.

$$c(C_2H_4Cl-COO^-) \text{ au P.E.} = \frac{3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(15,0 + 7,8) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \frac{13}{76} \text{ mol/L} = 0,171 \text{ mol/L}$$

$$\text{Valeur de } K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-2,8}} = 10^{-11,2} = 6,31 \cdot 10^{-12}$$

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [OH^-]$$

$$x^2 + 6,31 \cdot 10^{-12} \cdot x - 6,31 \cdot 10^{-12} \cdot 0,171 = 0$$

$$\text{condition: } 0 < x < 0,171$$

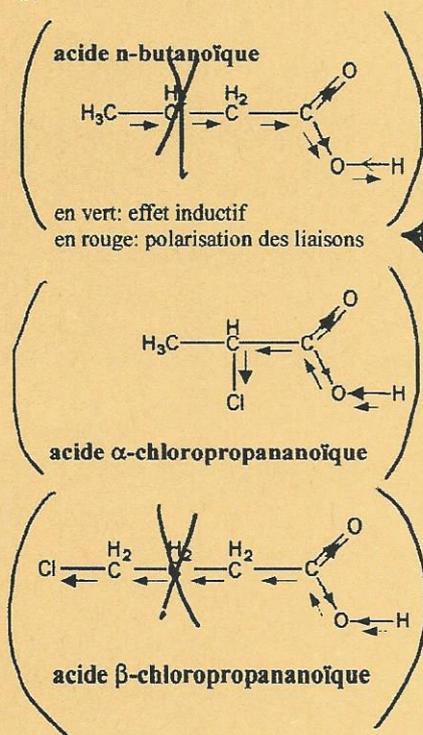
$$x_1 = -1,0389 \cdot 10^{-6} \text{ à écarter}$$

$$x_2 = 1,0389 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(1,039 \cdot 10^{-6}) \Leftrightarrow \text{pOH} = 5,98$$

$$\text{pH} = 8,02$$

5.



L'effet I⁺ (effet inductif donneur d'électrons) du groupement -C₃H₇ enrichit en électrons le groupement -COOH de l'acide butanoïque et défavorise sa dissociation acide.

La proximité de l'atome de Cl à effet I⁻ (effet inductif attracteur d'électrons) appauvrit le groupement -COOH en électrons et favorise sa dissociation acide.

Comme l'importance de l'effet inductif s'atténue rapidement à distance croissante du substituant, l'acide β -chloropropanoïque est un acide plus faible que l'acide α -chloropropanoïque, mais plus fort que l'acide n-butanoïque.