



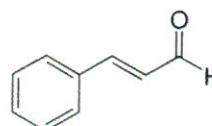
BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
CHIMIE	B, C	Durée de l'épreuve : 3h Date de l'épreuve : 01.06.2018

QC = question de cours : 19 pts ANN = applications non numériques : 22 pts AN = applications numériques : 19 pts

Question I: Le cinnamaldéhyde, composant principal de la cannelle (16 points)

Le cinnamaldéhyde est un liquide huileux jaune, à forte odeur de cannelle, qui est utilisé entre autres comme arôme pour les chewing-gums ou encore comme composé odorant dans des parfums orientaux.

Il présente la formule suivante:



- 1) Donner le nom I.U.P.A.C. du cinnamaldéhyde et préciser sa configuration spatiale **ANN: 2**
- 2) Pour doser le cinnamaldéhyde dans une boisson rafraîchissante, on laisse réagir à chaud 1 mL de cette boisson en présence d'un excès de liqueur de Fehling.
 - a) Expliquer le rôle de chaque constituant de la liqueur de Fehling et écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de sa préparation **QC: 3**
 - b) Dresser le système rédox et écrire l'équation globale qui se déroule lors du dosage **QC: 3**
 - c) Sachant qu'il se forme 0,325 mg de précipité rouge, calculer la concentration du cinnamaldéhyde dans la boisson rafraîchissante en g/L **AN: 2**
- 3) Le cinnamaldéhyde, laissé à l'air libre, perd peu à peu son odeur caractéristique.
 - a) Sachant qu'il se transforme en acide cinnamique, écrire l'équation correspondante **ANN: 1**
 - b) Comment peut-on expliquer que l'acide cinnamique se présente sous forme de cristaux solides tandis que le cinnamaldéhyde est un liquide? **QC: 3**
 - c) L'acide cinnamique, par réaction avec le méthanol en présence d'acide sulfurique concentré, se transforme en un composé à odeur de fraise. Écrire l'équation de cette réaction et donner le nom du produit formé **ANN: 2**

Question II: Synthèse de la vanilline (11 points)

La vanilline, arôme principal de la vanille, peut être synthétisée en deux étapes à partir du 4-hydroxybenzaldéhyde.

- 1) Monobromation du 4-hydroxybenzaldéhyde en présence de bromure d'aluminium
 - a) Écrire la formule stylisée du 4-hydroxybenzaldéhyde **ANN: 1**
 - b) En tenant compte des effets des deux groupements carbonyle (effet M-) et hydroxyle, trouver et expliquer la position du substituant -Br dans le produit obtenu (sans détail des formules mésomères) **ANN: 2**
 - c) Écrire l'équation chimique de la monobromation du 4-hydroxybenzaldéhyde **ANN: 2**
 - d) Dresser le mécanisme réactionnel. De quel type de réaction et de mécanisme s'agit-il? **QC: 5**
- 2) Substitution de l'atome de brome par le groupement méthoxy (-OCH₃)

Sachant que cette réaction se fait en laissant réagir le composé obtenu lors de la 1^{ère} étape avec le méthanolate de sodium, écrire l'équation chimique correspondante **ANN: 1**

Question III: La dextroamphétamine, médicament contre l'hyperactivité (ADHS) (9 points)

- 1) Sachant que l'amphétamine s'appelle encore 1-phényl-2-aminopropane, écrire sa formule semi-développée. À quelle classe appartient cette amine? **ANN: 2**
- 2) La dextroamphétamine est l'énantiomère S (dextrogyre) de l'amphétamine. Ecrire sa formule spatiale. **ANN: 1**
- 3) Dans le médicament contre l'hyperactivité, l'amphétamine est présente sous forme de sulfate d'amphétamine. Pour obtenir ce sel, on laisse réagir l'amphétamine avec de l'acide sulfurique dilué.
 - a) Justifier le caractère basique de l'amphétamine **QC: 1**
 - b) Ecrire les équations de protolyse successives (réactions complètes) qui se déroulent entre l'amphétamine et l'acide sulfurique. Utiliser la formule générale pour l'amine. **ANN: 2**
 - c) Comparer, sur base de la structure, la force basique de l'amphétamine à celle de la diéthylamine et expliquer. **ANN: 1 / QC: 2**

Question IV: Huiles, acides gras et savons (9 points)

- 1) L'huile de poisson est une huile très riche en triglycérides formés à partir de l'acide eicosapentaénoïque (EPA). Ce composé est un acide gras "oméga 3" qui permet de diminuer les risques cardiaques.
Sachant que le % massique en oxygène de l'EPA vaut 10,6 % et qu'il présente 5 liaisons doubles aux positions 5,8,11,14,17 (toutes configuration Z), trouver la formule brute et la formule stylisée de l'EPA. **AN: 2 / ANN: 2**
- 2) L'huile de coco peut servir à la préparation de savons. Elle est essentiellement composée de triglycérides formés à partir de l'acide laurique (acide gras saturé en C₁₂).
 - a) Ecrire l'équation de la saponification de l'huile de coco en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium et nommer les produits obtenus. **ANN: 3**
 - b) Montrer que la structure électronique de l'anion carboxylate détermine le pouvoir nettoyant des savons **QC: 2**

Question V: Mélanges d'acides, de bases et de sels (15 points)

- 1) Calculer le pH d'une solution résultant d'un mélange de 5 mL d'acide bromhydrique 0,2M et de 6 mL d'une solution de fluorure de potassium 0,5 M. **AN: 3**
- 2) On considère 10 mL d'une solution d'acide lactique 0,1 M
 - a) Calculer la concentration des ions H₃O⁺ dans cette solution et le pK_a de l'acide lactique, sachant que le degré de dissociation de l'acide lactique vaut 0,0367 **AN: 3**
 - b) Quel volume de NaOH 0,2 M faut-il ajouter pour atteindre le point d'équivalence? **AN: 1**
 - c) Déterminer le pH au point d'équivalence **AN: 4**
- 3) Quelle est la couleur de la solution obtenue lorsque l'on ajoute 3 gouttes d'acide chlorhydrique fumant (37% masse; 1,19 g/cm³) et 1 goutte de l'indicateur bleu de thymol à 3 L d'eau ? (volume d'une goutte: 0,05 mL) Justifier votre réponse.

nom d'usage	changement de couleur	pK _a
bleu de thymol	 rouge → jaune	1,7

pH augmente →

AN: 4

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	HOCCOOH	HOCCOO ⁻	an. hydrogénéooxalate	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_3COOH	CH_3COO^-	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H_2S	HS^-	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO^-	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH_4^+	NH_3	ammoniac	9,20
ac. borique	H_3BO_3	H_2BO_3^-	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO^-	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN^-	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,87
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	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_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	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_2O	OH^-	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable

bases fortes
(plus fortes que OH^-)
 O^{2-} , NH_2^- , anion alcoolate RO^-)

Tableau périodique des éléments

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																	
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4											10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12											27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	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	138,9 La 57	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	227,0 Ac 89	(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		(293) Lv 116		

lanthanides	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	175,0 Lu 71
actinides	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	(256) Lr 103