



BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
CHIMIE	B,C	Durée de l'épreuve : 3 heures Date de l'épreuve : 23 mai 2019

Questions de cours (QC) : 20 pts. / Applications non numériques (ANN) : 20 pts. / Applications numériques (AN) : 20 pts.

I. Répulsifs contre insectes – Le DEET

QC:9 / ANN:7 / total:16

Le N,N-diéthyl-m-toluamide, plus connu sous le nom DEET, est contenu dans de nombreux sprays et lotions, et agit comme répulsif contre les insectes.

- 1) On peut s'imaginer sa synthèse partant de l'acide benzoïque. Celui-ci est d'abord soumis à une alkylation menant à l'acide 3-méthylbenzoïque.
 - a) Vérifier à l'aide des formes contributives à la mésomérie de l'acide benzoïque, si l'acide 3-méthylbenzoïque est formé préférentiellement, ou non, le groupement $-COOH$ exerçant un effet M-. Expliquer et justifier. [QC:2/ANN:1]
 - b) Détailler ensuite le mécanisme réactionnel qui transforme l'acide benzoïque en acide 3-méthylbenzoïque à l'aide du monochlorométhane et du catalyseur chlorure d'aluminium, tout en commençant par l'analyse électronique du cycle aromatique dans l'acide benzoïque. [QC:4/ANN:2]
- 2) L'acide 3-méthylbenzoïque est ensuite transformé en chlorure de 3-méthylbenzoyl, un chlorure d'acyle.
 - a) Donner l'équation globale de cette réaction en formules semi-développées généralisées. [QC:1]
 - b) Expliquer la haute réactivité des chlorures d'acyle par rapport aux acides carboxyliques, et l'avantage qui en résulte. [QC:2]
- 3) Le chlorure de 3-méthylbenzoyl réagit finalement avec la diéthylamine (ou N-éthyléthanamine) pour donner le DEET, un amide substitué.

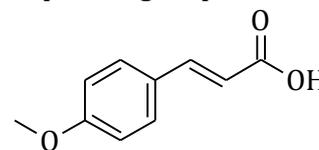
Détailler, par des formules semi-développées, le mécanisme réactionnel annoté. [ANN:4]

II. Filtres UV chimiques – Neo Heliopan® E1000

QC:9 / ANN:4 / AN:2 / total:15

L'amiloxate, commercialisé sous le nom de Neo Heliopan® E1000, est un composé organique utilisé comme filtre UV-B dans les cosmétiques et les crèmes solaires.

C'est un ester formé à partir de l'acide 4-méthoxycinnamique (voir figure) et d'un alcool **A**.



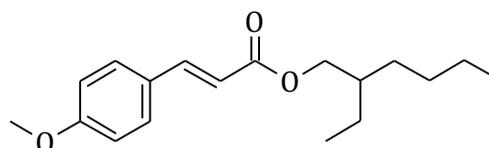
- 1) L'acide 4-méthoxycinnamique présente une isomérisation de configuration. Représenter les deux isomères et appliquer la nomenclature respective. [ANN:1]
- 2) Étudier en détail la promotion et le mode d'hybridation d'un atome de carbone engagé dans une liaison double, et expliquer ensuite comment une telle liaison double est réalisée. [QC:4]
- 3) **A** est un alcool primaire aliphatique non chiral, ayant une ramification et une teneur en oxygène de 18,18 %.
 - a) Trouver à l'aide d'un calcul la formule brute de **A**. [ANN:1/AN:2]
 - b) En déduire la formule semi-développée et le nom systématique de **A**, ainsi que la formule en bâtonnets de l'ester amiloxate. [ANN:2]
- 4) Dresser ensuite le mécanisme réactionnel annoté d'une estérification à l'aide de formules semi-développées généralisées. [QC:5]

III. Filtres UV chimiques – Eusolex® 2292

QC:2 / ANN:6 / total:8

L'octinoxate, commercialisé sous le nom d'Eusolex® 2292 et aussi employé comme filtre UV-B, possède une structure similaire à celle de l'amiloxate.

Il s'agit également d'un ester (voir figure) formé à partir du même acide, mais d'un alcool **B**.



- 1) Pour cet alcool **B**:
 - a) Donner la formule semi-développée et marquer le carbone asymétrique. [ANN:1]
 - b) Pourquoi ce carbone est-il asymétrique? Expliquer brièvement. [ANN:1]
 - c) Représenter la formule de structure spatiale de l'énantiomère S de cet alcool. [ANN:1]
 - d) Représenter le même énantiomère en projection de Newman (conformation décalée au choix) selon l'axe $C_2 \rightarrow C_1$. [ANN:1]
- 2) **B** subit une oxydation complète en milieu acide par un excès de dichromate de potassium. En dresser les demi-équations d'oxydation et de réduction, ainsi que l'équation bilan. [QC:2/ANN:2]

IV. Antioxydants – L'acide ascorbique

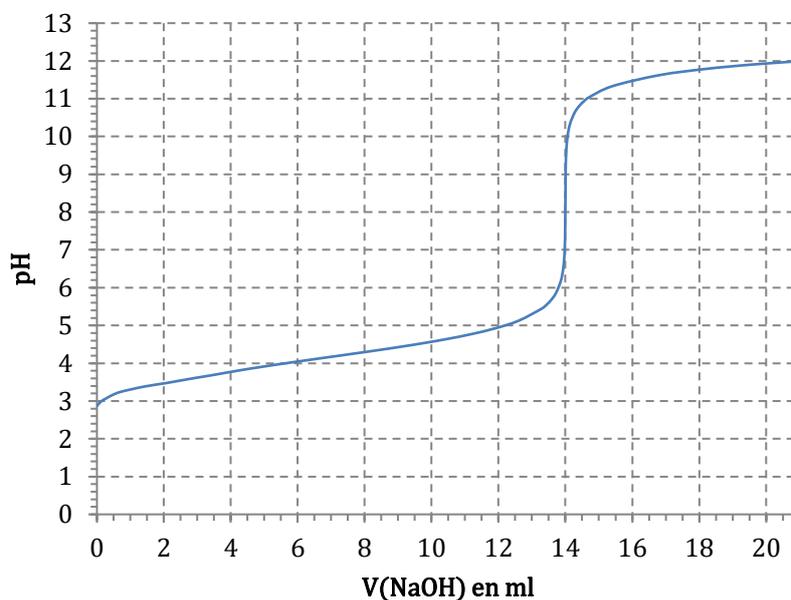
ANN:3 / AN:18 / total:21

Certaines cosmétiques et crèmes solaires contiennent également des antioxydants (tel que des dérivés des vitamines C et E), qui sont destinés à atténuer les réactions qui suivent l'exposition aux rayons UV (stress oxydatif dû aux radicaux d'oxygène).

À cause d'un bon nombre d'autres aspects favorables pour la santé, la vitamine C (acide ascorbique) est également contenue dans des comprimés.

Un comprimé d'1 g est dissous, donnant 200 ml de solution.

Une prise de 50 ml de cette solution est ensuite titrée par une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M. En voici la courbe de titrage :



- 1) Dresser l'équation globale de cette protolyse et justifier par un calcul que la réaction entre l'hydroxyde de sodium et l'acide ascorbique est complète. [AN:1/ANN:1]
- 2) Déterminer la concentration molaire de la solution initiale. [AN:2]
- 3) Calculer la masse d'acide ascorbique pur contenu dans un comprimé d'1 g. [AN:2]
- 4) Vérifier par le calcul :
 - a) le pH de la solution initiale. [AN:2]
 - b) la valeur du pK_a , tout en utilisant les quantités de matière des espèces présentes. [AN:2,5]
 - c) le pH au point d'équivalence. [AN:3,5]
- 5) Afin de suivre le titrage, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré au mélange réactionnel. Quel indicateur de la liste faut-il choisir? Justifier. [ANN:1]

indicateur coloré	domaine de virage	pK_a
méthylorange	pH 3,1 - 4,4	3,4
rouge de méthyle	pH 4,4 - 6,2	5,0
bleu de bromothymol	pH 5,5 - 7,5	7,1
bleu de thymol	pH 8,0 - 9,6	8,9
jaune d'alizarine	pH 10,0 - 12,1	11,2

- 6) Calculer le rapport des concentrations des formes acide $HInd$ et basique Ind^- de l'indicateur choisi au point d'équivalence. Laquelle des deux formes (acide ou basique) y sera prépondérante? Justifier par un calcul. [AN:2]
- 7) Calculer le degré de dissociation pour la solution initiale d'acide ascorbique. [AN:1]
- 8) Calculer le degré de dissociation pour une solution d'acide ascorbique 1.000 fois plus diluée. Commenter la différence entre les valeurs obtenues ici et sous 7). [AN:2/ANN:1]

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	HOOC ₂ COOH	HOOC ₂ COO ⁻	an. hydrogénéoxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénéosulfite	1,80
an. hydrogénéosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	an. sulfate	1,92
ac. chloroux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénéphosphate	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 IOCOH	CH ₂ IOCOO ⁻	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. hydrogénécarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénéosulfure	7,04
an. hydrogénéosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénéphosphate	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. dihydrogénéborate	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. hydrogénéocarbonate	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. hydrogénéosulfure	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 ⁻
------------------------------------	---

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

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																	4,0 He 2		
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4																16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12																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	175,0 Lu 71	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	(260) Lr 103	(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	(289) Fl 114	(293) Lv 116	(293) Lv 116				
			138,9 La 57	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				
			227,0 Ac 89	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				