



BRANCHE	SECTION(S)	ÉPREUVE ÉCRITE
Chimie	B, C	Durée de l'épreuve : 3h20 Date de l'épreuve : 28 mai 2020

Numéro du candidat : \_\_\_\_\_

### Instructions

- L'élève répond à toutes les questions de la **partie commune (45 points)** ;

Question I.

Question II.

Question III.

Question IV.

- L'élève répond à exactement 1 question de la **partie au choix (15 points)**

Il indique obligatoirement son choix en marquant d'une croix la case appropriée ci-dessous

*Cochez une case pour indiquer votre choix parmi les questions ci-dessous !*

Question V. :

Chimie organique	acides carboxyliques et dérivés
	composés azotés : amines et acides aminés

Question VI. :

Acides et bases	les concepts d'acide et de base
	la notion de pH
	force des acides et des bases

Question VII. :

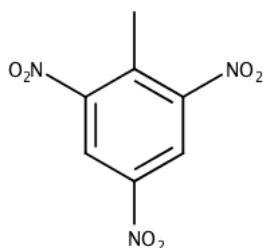
Acides et bases	les concepts d'acide et de base
	la notion de pH
	force des acides et des bases
	calcul du pH de solutions aqueuses diluées
	titrage acido-basique

Questions de cours (QC) :	Applications non numériques (ANN) :	Application numérique (AN) :
20/19/18	25/25/18	15/16/24

## PARTIE COMMUNE

<b>I. QUESTION COMMUNE - Autour des explosifs - TNT et TNB.</b>	<b>(12 pts.)</b>
---	------------------

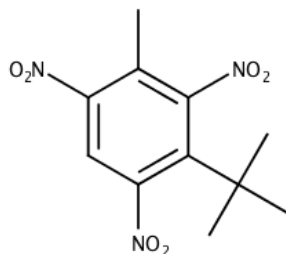
1) On connaît le TNT surtout pour son utilisation comme explosif. En voici sa formule de structure :



- a) Décrire la formation du nuage moléculaire  $\pi$  dans le noyau benzénique du TNT. **[QC : 1,5]**
- b) Donner le type d'orbitales qui se recouvrent pour former la liaison entre le groupement méthyle et le noyau benzénique. S'agit-il d'une liaison  $\sigma$  ou  $\pi$ ? **[ANN : 1]**
- 2) Le TNT peut être préparé par une réaction de nitration du toluène (= méthylbenzène) avec l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique.
- a) Dresser l'équation globale de cette nitration en utilisant des formules de structure pour les composés organiques. **[ANN : 1]**
- b) Détailler, par des équations chimiques, la formation du réactif électrophile qui intervient lors de cette réaction. Utiliser des formules de structure. **[QC : 1,5]**
- 3) La puissance explosive d'une arme nucléaire est habituellement exprimée en masse équivalente de TNT. La « Tsar bomba » de l'Union soviétique est la bombe H la plus puissante jamais testée. Son énergie était équivalente à 50 mégatonnes de TNT.  
Calculer le volume de toluène en  $m^3$  dont on aurait besoin, si on voulait réellement produire cette masse énorme de TNT. On admet que la réaction de nitration du toluène présente un rendement de 60%. **[AN : 4]**  
Donnée : toluène, liquide de densité  $d = 0,867$
- 4) On effectue la même réaction de nitration que celle décrite ci-dessus, mais en partant du benzène. On obtient alors le TNB ou 1,3,5-trinitrobenzène, un explosif encore plus puissant que le TNT, mais qui est plus cher à produire.  
En vous basant sur les formes contributives à la mésomérie du nitrobenzène, expliquer la position des trois groupements nitro dans le TNB. **[QC : 3]**

**II. QUESTION COMMUNE - À la recherche d'un musc artificiel.****(9 pts.)**

En 1888, le chimiste Albert Bauer est parvenu à synthétiser un musc artificiel à partir du TNT (formule de structure, cf. I.1) et du 2-chloro-2-méthylpropane en présence du chlorure d'aluminium. Il s'agit d'une substance aux senteurs boisées et animales qui s'est malheureusement révélée dangereuse pour la santé humaine. En voici la formule de structure :



1) Interpréter par une équation chimique la formation du réactif électrophile qui intervient lors de cette réaction d'alkylation. Utiliser des formules de structure. **[ANN : 2]**

2) Étudier la suite du mécanisme réactionnel qui mène à la formation du musc artificiel. **[ANN : 1/QC : 3]**

En 1926, le chimiste Lavoslav Ruzicka isole la muscone, une molécule à odeur musquée utilisée dans les parfums. Il s'agit d'une cétone à chaîne carbonée saturée et cyclique portant une ramification méthyle sur le  $\text{C}_3$ .

3) Sachant que la teneur massique en oxygène est de 6,72 %, calculer la masse molaire et en déduire la formule brute et la formule en bâtonnets de la muscone. **[AN : 2/ANN : 1]**

**III. QUESTION COMMUNE - Les ions alkyloxonium et carbénium.****(12 pts.)**

Dans les mécanismes réactionnels des deux réactions suivantes, les cations alkyloxonium et carbénium apparaissent comme produits intermédiaires.

1) Réaction de l'éthanol avec le bromure d'hydrogène.

- Dresser l'équation chimique de la première étape de ce mécanisme réactionnel avec formation d'un ion alkyloxonium. Utiliser des formules semi-développées. **[QC : 1]**
- Expliquer la présence d'un puissant centre électrophile dans l'ion alkyloxonium ainsi formé. **[QC : 1]**
- Étudier, en détail, la deuxième étape du mécanisme réactionnel qui mène à la formation du produit final. **[QC : 3]**

2) Hydratation du 2-méthylbut-1-ène.

- Dans la première étape il y a une attaque du catalyseur  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec formation de l'ion carbénium le plus stable. Dresser l'équation chimique en utilisant des formules semi-développées.  
De quel type de réaction et de mécanisme s'agit-il ? **[ANN : 1/QC : 1]**
- Dans la deuxième étape il se forme un ion alkyloxonium. Dresser l'équation chimique en utilisant des formules semi-développées. **[QC : 1]**
- Dresser l'équation chimique de la dernière étape de ce mécanisme réactionnel qui mène à la formation du produit majoritaire. Donner son nom. **[ANN : 1/QC : 1]**
- D'après le mécanisme réactionnel, il se forme un autre ion carbénium. Donner sa formule de structure semi-développée et expliquer pourquoi il est moins stable. **[ANN : 1/QC : 1]**

**IV. QUESTION COMMUNE - Hydrolyse d'un ester.****(12 pts.)**

La formule brute d'un ester (X) est  $C_4H_8O_2$ .

1) Écrire toutes les formules semi-développées possibles pour (X). **[ANN : 2]**

L'hydrolyse de (X) donne un acide carboxylique (A) et un alcool (B).

(B) réagit avec le permanganate de potassium en solution acide et donne une cétone.

2) Identifier (A), (B) et (X) en précisant leurs formules semi-développées et leurs noms. **[ANN : 2]**

3) Établir le système rédox de (B) avec le permanganate de potassium. Utiliser des formules semi-développées pour l'alcool et la cétone. **[ANN : 3]**

4) Dresser l'équation de l'hydrolyse de (X), en utilisant les formules en bâtonnets. **[ANN : 1]**

5) La constante d'équilibre de l'hydrolyse de (X) vaut 1,3. En partant de 2,5 mol d'ester et de 1,5 mol d'eau, calculer la masse de l'acide (A) à l'équilibre et en déduire le rendement de la réaction d'hydrolyse. **[AN : 4]**

**PARTIE AU CHOIX****V. QUESTION AU CHOIX - Recherche de formules de structure.****(15 pts.)**

1) La norvaline est un acide  $\alpha$ -aminé qui contient en masse :

- 51,28 % de carbone,
- 9,40 % d'hydrogène,
- 11,97 % d'azote et
- 27,35 % d'oxygène.

a) La masse molaire de la norvaline vaut 117 g/mol. Déterminer, à l'aide de la composition centésimale, sa formule brute. **[AN : 2]**

b) Donner la formule semi-développée et le nom IUPAC de la norvaline, sachant qu'elle possède comme résidu R une chaîne carbonée aliphatique, non ramifiée et saturée. **[ANN : 1]**

c) Représenter la norvaline naturelle en projection de Fischer. Donner sa formule de structure spatiale en appliquant la nomenclature CIP. **[ANN : 2]**

d) Dresser les formules semi-développées des quatre dipeptides susceptibles de se former lorsqu'on mélange la norvaline et la phénylalanine (acide 2-amino-3-phénylpropanoïque). **[ANN : 4]**

2) L'acide caprique est un acide gras à chaîne carbonée aliphatique, non ramifiée et saturée qu'on trouve dans l'huile de noix de coco. Avec le glycérol il forme un triglycéride, la tricaprine.

a) En utilisant des formules de structure générales, dresser l'équation de la saponification de la tricaprine avec une solution d'hydroxyde de sodium. **[QC : 2]**

b) Sachant que la saponification de 5,54 g de tricaprine consomme 60 mL de la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 M, trouver la masse molaire de la tricaprine. En déduire la formule en bâtonnets de l'acide caprique. **[AN : 3/ANN : 1]**

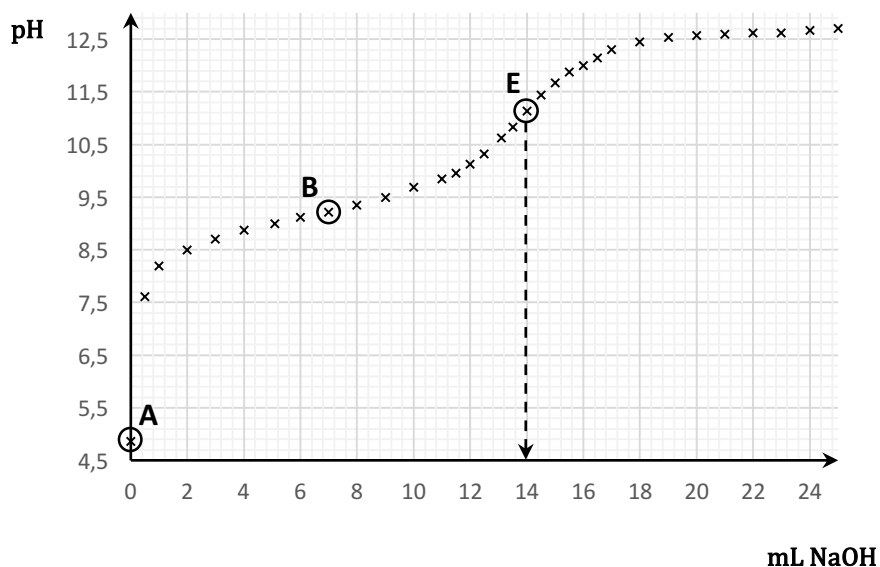
**VI. QUESTION AU CHOIX - L'acide chloreux.****(15 pts.)**

- 1) On met l'acide chloreux en présence de :
- l'ion hydrogénophosphate,
  - l'ion dihydrogénophosphate,
  - l'ion nitrate.
- Dresser les équations de protolyse envisageables et discuter chaque fois, si la protolyse est à considérer comme complète, équilibrée ou nulle. **[ANN : 5]**
- 2) Dans les réactions de protolyse étudiées sous 1), indiquer l'espèce qui, d'après Broensted, est l'acide le plus fort et celle qui est la base la plus forte. **[ANN : 1]**
- 3) Une solution d'acide chloreux est plus acide qu'une solution d'acide hypochloreux, toutes les deux 0,25 M.
- Donner les structures de LEWIS des molécules concernées et interpréter cette différence d'acidité. **[ANN : 1/QC : 1]**
  - Vérifier en calculant le degré de dissociation  $\alpha$  des deux solutions acides. **[AN : 3]**
- 4) Pour l'acide chloreux, dresser l'équilibre de dissociation acide et en déduire l'expression de la constante d'acidité  $K_a$ . **[ANN : 1]**
- 5) Le pH d'une solution (C) d'acide chloreux vaut 4.
- Quelle est l'espèce prédominante dans la solution (C) ? Justifier par un calcul. **[AN : 1,5]**
  - Dans une solution (D) d'acide chloreux la concentration molaire en ions hydronium est 25 fois supérieure à celle dans (C). Calculer le pH de la solution (D). **[AN : 1,5]**

**VII. QUESTION AU CHOIX - Le nitrate d'ammonium.****(15 pts.)**

- 1) On dissout 9,36 g de nitrate d'ammonium solide dans 0,5 L d'une solution 0,2 M d'ammoniac.
- Calculer le pH de la solution obtenue en négligeant la variation de volume. **[AN : 2]**
  - Dans la solution ainsi préparée, on introduit lentement, aux cntp, 300 mL de chlorure d'hydrogène gazeux. Calculer le pH de la nouvelle solution. **[AN : 2]**
  - Calculer le pH, si on introduit, aux cntp, 300 mL de chlorure d'hydrogène gazeux dans de l'eau distillée pour obtenir 0,5 L de solution. **[AN : 1]**
- 2) L'ammonitrate 33 est un engrais azoté solide à base de nitrate d'ammonium contenant environ 33 % d'azote. Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium présents dans l'engrais à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium.
- On prépare 250mL d'une solution (S) de nitrate d'ammonium en dissolvant 6 g d'engrais dans de l'eau distillée.
- Une prise de 10mL de la solution (S) est ensuite titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,20 M.

On obtient la courbe de titrage suivante :



- Calculer la concentration molaire en nitrate d'ammonium dans la solution (S). **[AN : 1,5]**
- Calculer le pH de la solution (S) au point A. **[AN : 2]**
- Calculer le pH au point d'équivalence E. **[AN : 3]**
- Quelle est la particularité du point B ? **[ANN : 1]**
- Calculer le nombre de moles de nitrate d'ammonium dans 250 mL de la solution (S) et en déduire la masse de l'élément azote contenue dans cet échantillon. **[AN : 1,5]**
- Calculer le pourcentage massique en azote dans l'ammonitrate 33 et comparer avec l'indication du fabricant. **[AN : 1]**

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

<b>acides forts</b> (plus forts que H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) HI, HBr, HCl, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		<b>bases de force négligeable</b>		
cat. hydronium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	Tl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Tl(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOC <sub>2</sub> COOH	HOOC <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénéosulfite	1,80
an. hydrogénéosulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfate	1,92
ac. chloroux	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. dihydrogénéophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH <sub>2</sub> FCOOH	CH <sub>2</sub> FCOO <sup>-</sup>	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	Ga(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Ga(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> BrCOO <sup>-</sup>	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	V(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH <sub>2</sub> ICOOH	CH <sub>2</sub> ICOO <sup>-</sup>	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F <sup>-</sup>	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN <sup>-</sup>	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup>	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	aniline	4,62

ac. éthanoïque	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénéocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	an. hydrogénéosulfure	7,04
an. hydrogénéosulfite	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénéophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. hydrogénéophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO <sup>-</sup>	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	Cd(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	Zn(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	ammoniac	9,20
ac. borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. dihydrogénéoborate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO <sup>-</sup>	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN <sup>-</sup>	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	triméthylamine	9,87
phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	an. phénolate	9,89
an. hydrogénéocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO <sup>-</sup>	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	diéthylamine	11,10
an. hydrogénéophosphate	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	an. phosphate	12,32
an. hydrogénéosulfure	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	an. sulfure	12,90
eau	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	anion hydroxyde	15,74

**acides de force négligeable**

**bases fortes**  
(plus fortes que OH<sup>-</sup>)  
O<sup>2-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, anion alcoolate RO<sup>-</sup>)

