

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2003

Section: **B et C**

Branche: **Chimie**

Nom et prénom du candidat

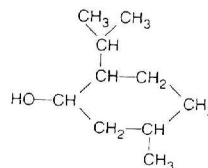
REPÊCHAGE

14.06.2003

1) Les composés organiques oxygénés

12P

La molécule de menthol a pour formule semi-développée :



- a) Le menthol est utilisé pour fabriquer l'acétate de menthyle, composant des eaux de toilette.
- donner l'équation de la réaction de synthèse à l'aide des formules semi-développées T2
 - on fait réagir 10 g de menthol et 10 cm³ d'acide acétique ($\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$)
calculer les quantités de matière (en moles) de chaque réactif
calculer le rendement de la synthèse, si on obtient 8,1 g d'acétate de menthyle. N3
 - comment a-t-on selon les données de l'expérience amélioré le rendement ?
qu'aurait-on pu faire aussi pour améliorer le rendement ? T1
- b) Le menthol est utilisé pour faire la menthone, agent aromatisant de boissons.
- dresser le système rédox qui traduit l'oxydation par l'ion permanganate en milieu acide T3
 - calculer la masse de menthol que l'on peut oxyder par une solution de 0,16 g de permanganate de potassium dans 40 ml d'eau. N2
 - comment peut-on montrer la présence du produit d'oxydation **du** menthol ? T1

2) Le cycle benzénique

8P

Etudier :

- a) L'hybridation des atomes de carbone C2
- b) La mésomérie C3
- c) La délocalisation des électrons C3

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2003

Section: **B et C**

Branche: **Chimie**

Nom et prénom du candidat

3) Les composés organiques azotés

19P

- a) Etudier l'action de la triéthylamine sur l'iodoéthane (ég globale + interprétation) C4
b) Expliquer la différence de volatilité et de solubilité dans l'eau des composés suivants :

	n-propylamine	propanol-1	butane	
t_{eb}	47,8°C	97°C	-0,5°C	
	soluble	soluble	peu soluble	T3

- c) Indiquer l'équation de la transformation du mononitrobenzène en dinitrobenzène
Expliquer la position du deuxième substituant à l'aide des formules contributives C4
d) Comment prépare-t-on la benzamide ?
Ecrire le bilan de la réaction et justifier l'usage du chlorure d'acyle et de l'ammoniac C3

- e) La valine est un acide α -aminé où R est le groupe isopropyle
- écrire sa formule développée plane et montrer que cette molécule est chirale
- dessiner la projection de Fischer de l'énantiomère D et la structure spatiale de l'antipode
- indiquer la composition d'un mélange racémique de valine

La condensation d'une molécule de valine et d'une molécule de cystéine (R est HS-CH₂-) conduit à un dipeptide. Ecrire les équations des 2 réactions qui sont possibles. T5

4) Les solutions aqueuses d'acides et de bases

8P

- a) Un comprimé d'aspirine contient 500 mg d'acide acétylsalicylique C₈H₇O₂COOH
On le dissout dans 200 ml d'eau. Le pH de la solution obtenue est 2,7
- Calculer c₀ de cette solution N1
- Calculer le degré de dissociation α et en déduire le pK_a du couple acide-base N2
- Calculer le rapport [acide]/[base] dans l'estomac (pH 1) et dans l'intestin (pH 5,5) N2
- b) Un comprimé d'aspirine effervescente contient de l'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium. A quoi est dû le phénomène d'effervescence lorsque le comprimé est mis dans un verre d'eau ? Donner l'équation de la réaction qui est en cause. Indiquer si la réaction est totale ou équilibrée. T3

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2003

Section: **B et C**

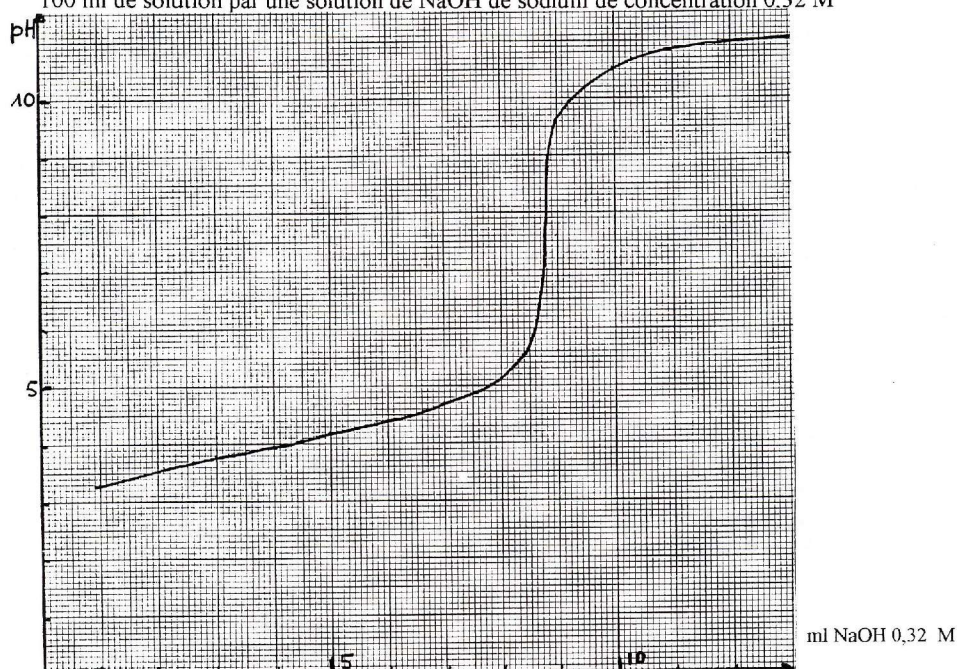
Branche: **Chimie**

Nom et prénom du candidat

5) Titrage acido-basique

13P

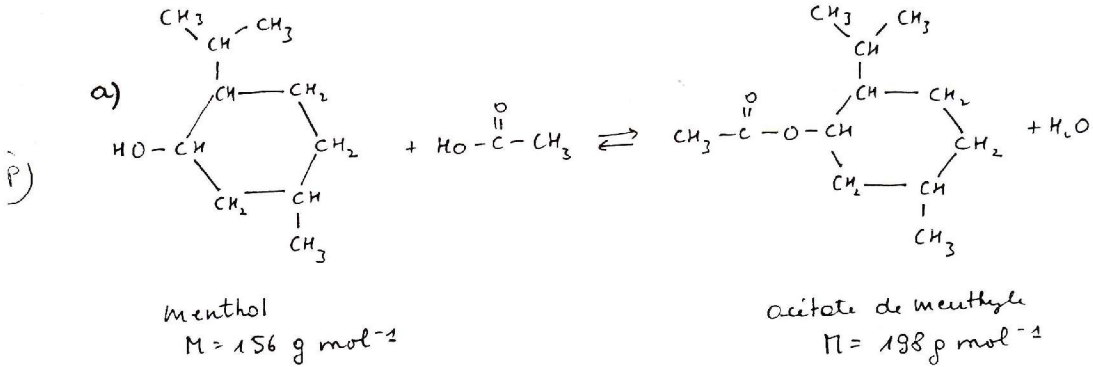
On veut déterminer la masse d'acide ascorbique ^{un monoacide} $C_6H_8O_6$ présente dans un comprimé de Vitamine C. Pour cela, on dissout un comprimé dans 100 ml d'eau distillée et l'on dose ces 100 ml de solution par une solution de NaOH de sodium de concentration 0,32 M



- écrire l'équation de la réaction de l'acide ascorbique avec NaOH T1
- déduire du graphe $V_{b,E}$ et calculer la concentration molaire de la sol. d'acide ascorbique
calculer la masse (en mg) d'acide ascorbique contenue dans un comprimé
ce résultat est-il compatible avec l'indication Vitamine C 500 ? N4
- calculer le pH de la solution initiale d'acide ascorbique N2
- calculer le pH de la solution après addition de 5 ml de NaOH 0,32 M N3
- on peut déterminer l'équivalence à l'aide d'un indicateur p.ex. le rouge de phénol
- justifier le choix de cet indicateur coloré, sachant que son pK_a est 7,9 T1
- calculer la valeur du rapport $[HInd] / [Ind^-]$, si on ajoute quelques gouttes de cet indicateur à la solution initiale d'acide ascorbique N2

Corrigé

1) Composés organiques oxygénés



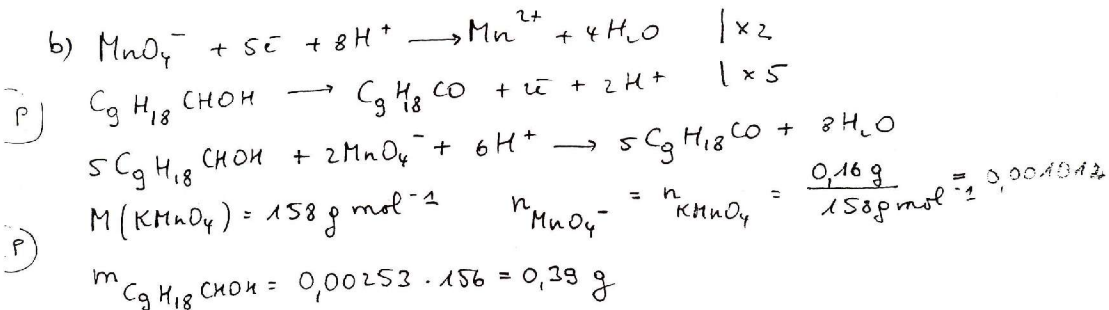
$n_{\text{menthol}} = \frac{10 \text{ g}}{156 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0641$ réactif limitant

$n_{\text{ac. acétique}} = \frac{10,5 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0,175$ r. en excès

$n_{\text{acétate de menthyle}} = \frac{8,1 \text{ g}}{198 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0409$

rendement en % = $\frac{\text{qté réelle d'ester}}{\text{qté théorique}} = \frac{0,0409}{0,0641} \cdot 100 = 63,8\%$

b) pour améliorer le rendement on a utilisé un excès d'ac. acétique
on aurait pu utiliser : - un excès d'alcool
- un déshydratant pour fixer H_2O



c) précipité jaune en présence de DNPH
no de violet au rouge en présence de réactif de Schiff

2) le cycle benzénique cf P4+5

3) les composés organiques azotés

(1P)

- a) cf. P83 action des amines sur les halogénures d'alkyles
 b) association par ponts H entre moléc. de H₂O et moléc. d'alcool ou d'amine
 pas de ponts H entre moléc. de H₂O et moléc. de butane
 → butane moins soluble

(3P)

polarisation de -H plus faible que la polarisation de O-H
 association entre molécules d'amines moins forte que l'assoc. entre moléc. d'alcools

→ t_{eb} de l'amine < t_{eb} de l'alcool

pas de ponts entre molécules de butane

→ plus volatil que l'alcool ou l'amine

(4P)

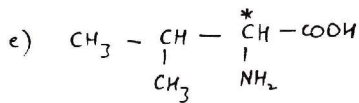
c) cf P44 + P45

d) cf P74 équation + rôle de NH₃

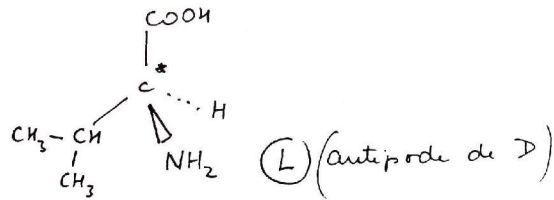
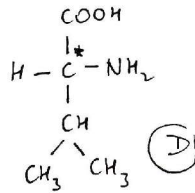
(3P)

P73 chlorure d'acyle = forme activée de l'acide
 envers les réactifs nucléophiles

(0,5P)



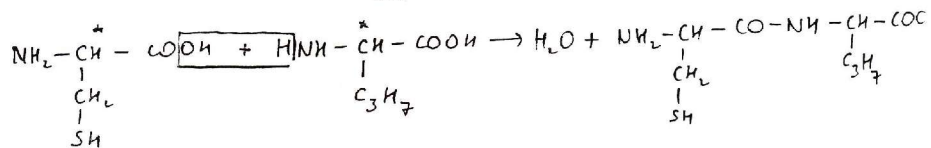
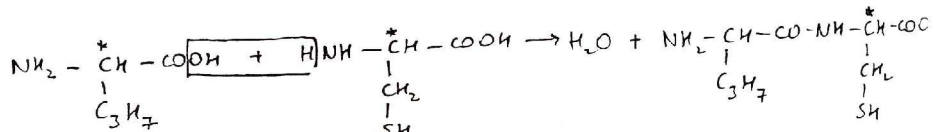
(2P)



(0,5P)

mélange racémique de valine = mélange des 2 anti-podes
 à parts égales

(2P)



4) les sol. aq. d'acides et de bases

a) $c_0 = \frac{0,5}{180 \cdot 0,2} = 0,0139 \text{ mol l}^{-1}$

(1P)

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \cdot c_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{10^{-2,7} \text{ mol l}^{-1}}{0,0139 \text{ mol l}^{-1}} = 0,1435 \\ K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = 3,341 \cdot 10^{-4} \quad pK_a = 3,471 \end{array} \right.$$

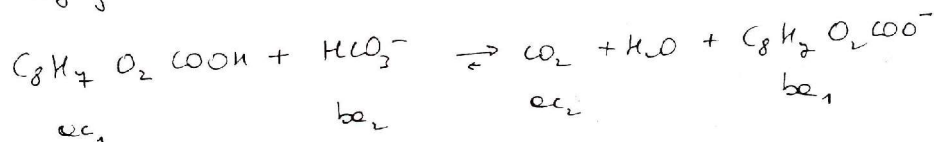
(2P)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = pK_a - \log \frac{n_{ac}}{n_{ba \text{ c}_j}} \\ \text{dans l'estomac : } 1 = 3,47 - \log \frac{n_{ac}}{n_{ba \text{ c}_j}} \rightarrow \frac{n_{ac}}{n_{ba \text{ c}_j}} = 295,12 \end{array} \right.$$

(2P)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dans l'intestin : } 5,5 = 3,47 - \log \frac{n_{ac}}{n_{ba \text{ c}_j}} \rightarrow \frac{n_{ac}}{n_{ba \text{ c}_j}} = 9,33 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$$

b) dégagement de CO_2



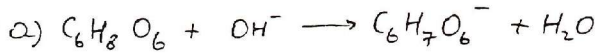
$$\Delta pK_a = pK_{a_2} - pK_{a_1} = 2,65$$

(3P)

la r. est quasi-totale
elle peut devenir totale si l'éq. se déplace par
suite du dégag. de CO_2

(5) Titrage acido-basique (13P)

P₄



b) $V_{b,E} = 8,8 \text{ ml}$

à l'équivalence $c_{0a} \cdot V_a = c_b \cdot V_{b,E}$ $c_{0a} = \frac{0,32 \cdot 8,8 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 28,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$n_a = \text{quantité d'ac. ascorbique dans 1 comprimé} = c_{0a} \cdot V_a$

$m_a = \text{masse d'ac. ascorbique dans 1 comprimé} = n_a \cdot M = 28,16 \cdot 10^{-4} \cdot 176 = 0,496 \text{ g}$

(résultat compatible avec l'indication Vit. C 500
500 mg par comprimé)

c) $pH = -\log [H_3O^+] = -\log x$

$x^2 + K_a x - K_a \cdot c_{0a} = 0$

$x = 0,00137 \text{ mol l}^{-1}$

$pH = 2,86$

d) sol. tampon $pH = pK_a + \log \frac{n_{\text{base}}}{n_{\text{acide}}}$

$n_{\text{base}} = \text{nb. de moles de NaOH aj.} = 0,32 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,0016$

$n_{\text{acide}} = \text{nb. de moles d'ac. ascorb. initial} - \text{nb. de moles ayant réagi}$
 $= 0,028 \cdot 0,1 - 0,32 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,0012$

$pH = 4,17 + \log \frac{0,0016}{0,0012} = 4,29$

e) $pH = pK_a - \log \frac{[H]_{\text{ind}}}{[I]_{\text{ind}^-}}$ $pH = 2,86 = 7,8 - \log \frac{[H]_{\text{ind}}}{[I]_{\text{ind}^-}}$

$\rightarrow \frac{[H]_{\text{ind}}}{[I]_{\text{ind}^-}} = 10^{5,04}$ choix de l'indic. pH_E se situe dans le domaine de virage