Chimie - Corrigé 2014

I. Le benzaldéhyde

1. ox: Ar-CHO + $H_2O \Rightarrow$ Ar-COOH + 2 e⁻ + 2 H⁺ x5

 $MnO_4^+ + 5 e^- + 8 H^+ + Mn^{2+} + 4 H_2O$

rédox $5 \text{ Ar-CHO} + 2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 5 \text{ Ar-COOH} + 2 \text{ Mn}^{2+} + 3 \text{ H}_2\text{O} (4)$

2. a) Ar-COOH + NaOH → Ar-COONa + H₂O (1)

b)
$$c(Ar-COOH) = \frac{0.1 \frac{mol}{L} \cdot 9.6 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0.096 \text{ mol/L} (1)$$

c)
$$[Ar - COO^{-}] = \frac{9.6 \cdot 10^{-4} mol}{0.0196 L} = 0.049 \frac{mol}{L}$$

b)
$$c(Ar-COOH) = \frac{0.1 \frac{mol}{L} \cdot 9.6 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0.096 \text{ mol/L (1)}$$

c) $[Ar - COO^{-}] = \frac{9.6 \cdot 10^{-4} mol}{0.0196 L} = 0.049 \frac{mol}{L}$
 $x^{2} + 10^{-9.81} x - 10^{-9.81} 0.049 = 0 \Leftrightarrow x_{1} = -2.76 \cdot 10^{-6} \text{ et } x_{2} = 2.76 \cdot 10^{-6} = [OH]$

 $pH = 14 + log (2,76 \cdot 10^{-6}) = 8,44 (3)$

d) L'indicateur pourrait être le bleu de thymol, car le pH au point d'équivalence se trouve dans le domaine de virage de cet indicateur. (1)

3. a) L'attaque électrophile du NO2+ se fera en position méta, car les deux autres positions sont appauvries en électrons par effet mésomère accepteur de doublet M-

b)

formation du réactif électrophile : l'acide nitrique fixe par liaison dative un proton fourni par l'acide sulfurique.

Ceci favorise le départ de H₂O par rupture homolytique de la liaison O-N.

$$H = 0$$
 $H_2O + NO_2^+$

attaque électrophile : le réactif électrophile se fixe par liaison dative sur la position méta en supprimant l'aromaticité.

Départ électrofuge avec régénération du catalyseur : H⁺ se détache du doublet de liaison, ce qui restitue l'aromaticité. (6)

II. Les savons

1.

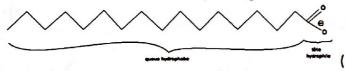
$$CH_2-OOC-R$$
 CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH CH_2-OH (2)

2. $n(NaOH) = 2g / 40g/mol = 0.05 mol = n_{théo}(RCOONa)$

$$n_{exp}(RCOONa) = 0.7 * 0.05 mol = 0.035 mol$$

$$M(C_nH_{2n+1}COONa) = 278 g/mol$$

3. Les savons stabilisent les émulsions : les têtes hydrophiles s'accrochent à l'eau et les queues fixent la saleté huileuse en formant de petites gouttelettes.



III. Synthèse d'un carbonyle

1. a) addition électrophile (1)

b)

• Attaque électrophile du cation oxonium (uniquement voie majoritaire)

• Capture d'une molécule d'eau

Régénération du catalyseur(4)

c) Le butan-2-ol est le produit majoritaire, car le carbocation intermédiaire 2 est davantage stabilisé par effet l⁺.

Effet inductif donneur d'électrons (3)

2. a) 0 0 0 II -II CH₃-CHOH-
$$C_2H_{45} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{C} CH_3-CO-C_2H_{45} + H_2O$$
 (2)

b) Non, car les cétones ne rougissent pas le réactif de Schiff. (1)

IV. Acides aminés et liaison peptidique

H₂N-CH-C
$$\stackrel{\circ}{\leftarrow}$$
 + H₂N-CH₂-C $\stackrel{\circ}{\leftarrow}$ OH $\stackrel{\circ}{\leftarrow}$ H₂N-CH-CH₂-C $\stackrel{\circ}{\leftarrow}$ OH $\stackrel{\circ}{\leftarrow}$ H₂OH NH-CH₂-C $\stackrel{\circ}{\leftarrow}$ OH (3)

Liaison peptidique

V. Solutions

2.
$$n(HNO_2) = 10g / 47g/mol = 0,21 mol$$

 $V(sol) = 100g / 1,2g/mL = 83,3 mL$
 $c(HNO_2) = 0,21mol / 0,0833L = 2,52 mol/L$
 $x^2 + 10^{-3,14}x - 10^{-3,14} 2,52 = 0 \Leftrightarrow x_1 = -0,043 \text{ et } x_2 = 0,042 = [H_3O^+]$
 $pH = 1,37 (3)$

3. a)
$$n(CH_3COO^-) = 30g / 82g/mol = 0,37 \text{ mol}$$
 $n(CH_3COOH) = 0,1 \text{ mol}$
 $pH = 4,75 + log(0,37mol / 0,1mol) = 5,32 (2)$
b) $n(H_3O^+) = 0,005 \text{ mol}$

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$
 $n_i = 0,37mol = 0,005mol = 0,1 \text{ mol}$
 $n_f = 0,365mol = 0mol = 0,105mol$
 $pH = 4,75 + log(0,365mol / 0,105mol) = 5,29$
 $\Delta pH = 0,03 (4)$

c) Oui : l'effet inductif attracteur d'électrons (l') de l'atome Cl appauvrit le groupement COOH en électrons, ce qui augmente la polarisation de la liaison OH et favorise le départ de H⁺. (2)