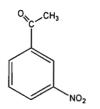
## I. Aromaticité et nitration de cycles aromatiques - 20 points

- 1. livre, page 5
- 2. livre, page 44
- 3.1. Le groupement –C(O)CH<sub>3</sub> exerce un effet mésomère accepteur de doublet (effet M-) et diminue la densité électronique sur le cycle benzénique, d'où : réaction de substitution plus difficile et plus lente sur l'acétophénone que sur le benzène.
- 3.2. Le groupement –OCH<sub>3</sub> exerce un effet mésomère donneur de doublet (effet M+) et augmente la densité électronique sur le cycle benzénique,

d'où : réaction de substitution plus facile et plus rapide sur l'anisol que sur le benzène.

3.3. livre, page 45 et 46

En cas d'effet mésomère accepteur de doublet (effet M+) le 2<sup>e</sup> substituant électrophile attaquera préférentiellement les sommets non appauvris en électrons. Il sera orienté vers la position méta, d'où : isomère de position majoritaire :



2

4

1

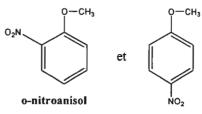
3

3

m-nitroacétophénone

En cas d'effet mésomère donneur de doublet (effet M-) le 2<sup>e</sup> substituant électrophile attaquera préférentiellement les sommets enrichis en électrons.

Il sera orienté vers les positions ortho et para, d'où : isomères de position majoritaires :



p-nitroanisol

## II. Composés organiques oxygénés – 10 points

1.1. livre, page 65 1.2. oxydation: R-CHO + 3 OH  $\rightleftharpoons$  R-COO + 2 e + 2 H<sub>2</sub>O (+)

1.2. oxydation: R-CHO + 3 OH 
$$\rightleftharpoons$$
 R-COO + 2 e + 2 H<sub>2</sub>O  
N.O. de C +1 +3  
réduction:  $2 \operatorname{Cu}^{2+}_{cpx} + 2 e^{-} + 2 \operatorname{OH}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Cu}_{2}O + 2 \operatorname{cpx} + \operatorname{H}_{2}O$ 

N.O. de Cu +2 +1
$$\frac{\text{rédox}: \text{R-CHO} + 2 \text{Cu}^{2+}_{\text{cpx}} + 5 \text{OH}^{2}}{\text{rouge}} \rightarrow \text{R-COO}^{2} + \frac{\text{Cu}_{2}\text{O}}{\text{rouge}} + 3 \text{H}_{2}\text{O}}$$

2. M(aldéhyde) =  $\frac{16 \text{ g/mol}}{0.2286} \approx 70 \text{ g/mol}$ 

Formule générale d'un aldéhyde aliphatique insaturé :  $C_nH_{2n-1}CHO$ 

Calcul de 
$$n$$
:  $12 n + 2n - 1 + (12 + 1 + 16) = 70$   
 $14 n + 28 = 70 \Leftrightarrow 14 n = 42 \Leftrightarrow n = 3$ 

Formule brute: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O

Isomères:

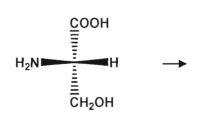
## III. La sérine : un acide α-aminé protéinogène - 10 points

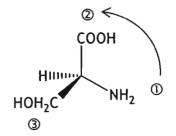
a) formule semi-développée plane :

 $\begin{array}{c} {\rm HO}{\longleftarrow}{\rm CH_2-}{\stackrel{*}{\rm CH}}{\longrightarrow}{\rm COOH} \\ {\rm I} \\ {\rm NH_2} \end{array}$ 

L'atome de carbone 2 qui est relié à 4 substituants différents est appelé carbone asymétrique. Une molécule qui renferme un atome de carbone asymétrique est chirale.

b) projection de Fischer:





2

2

3

2

1

configuration S

- La sérine naturelle appartient à la série L (groupement  $NH_2$  à gauche)
- d) livre, page 85

e)

1

### IV. Acide lactique - 20 points

1. CH<sub>3</sub>-CHOH-COOH + OH  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>-CHOH-COO + H<sub>2</sub>O acide 1 base 2 base 1 acide 2

 $H_2O$  2 acide 2

 $K_a$ (acide lactique) = 1,58·10<sup>-4</sup>  $\Leftrightarrow$  p $K_a$  (ac.lact.) = p $K_{a,1}$ = 3,80 p $K_{a,2}$  - p $K_{a,1}$  = 15,74 - 3, 80 = 11,94 > 3  $\Rightarrow$  réaction complète.

2. au point équivalent:  $n(acide) = n(base) \Leftrightarrow c_0(acide) \cdot V(acide) = c(base) \cdot V(base)$  $n(NaOH) = 0.05 \text{ mol/L} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n_0(ac.lact.)$ 

$$c_0(\text{ac.lact.}) \text{ dans } D = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \text{V}(\text{NaOH})}{\text{V}(\text{ac.lact.})} = \frac{0.05 \, \text{mol/L} \cdot 18.0 \cdot 10^{-3} \, \text{L}}{15 \cdot 10^{-3} \, \text{L}} = 6 \cdot 10^{-2} \, \text{mol/L}$$

3

2

2

3

3. c(ac.lact.) de la solution initiale =  $6 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $\cdot \frac{1000}{5}$  = 12,0 mol/L conc. massique  $\beta$ (ac.lact.) = c(ac.lact.) · M(ac.lact.) = 12,0 mol/L · 90 g/mol = 1080 g/L  $\rho$ (ac.lact.aq) =  $d \cdot \rho$ (H<sub>2</sub>O) = 1,21·1 g/cm<sup>3</sup> = 1,21 g/cm<sup>3</sup> = 1210 g/L teneur exacte w(ac.lact.) =  $\frac{1080}{1210} \frac{g/L}{g/L}$  = 0,89 = 89%

### 4.a) pH de la solution d'acide lactique soumise au titrage

$$\begin{split} c_0(\text{ac.lact.}) &= 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad ; \quad K_a = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} : \text{acide lactique} = \text{acide faible} \\ x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 &= 0 \quad \text{avec} \quad x = [H_3 O^+] \\ x^2 + 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{-2} &= 0 \\ \text{condition} : 0 < x < 6 \cdot 10^{-2} \\ x_1 &= -3,16 \cdot 10^{-3} \text{ à écarter} \\ x_2 &= 3,00 \cdot 10^{-3} = [H_3 O^+] \\ pH &= -\log(3,00 \cdot 10^{-3}) \iff pH = 2,52 \end{split}$$

## 4.b) composition (en mol/L) du mélange à pH = 3, 80

pH = pK<sub>a</sub>: point de demi-équivalence  $\Leftrightarrow$  n(ac.lact.) = n(lactate) =  $\frac{9 \cdot 10^4 \text{ mol}}{2}$  = 4,5·10<sup>-4</sup> mol V(mélange) =  $(15 \cdot 10^{-3} + \frac{18}{2} \cdot 10^{-3})L$  = 24·10<sup>-3</sup> L c(ac.lact.) = c(lactate) =  $\frac{4,5 \cdot 10^{-4} \text{mol}}{24 \cdot 10^{-3}L}$  = 1,88·10<sup>-2</sup>mol/L

#### 4.c) composition (en mol) du mélange à pH = 4

à pH 4 on a formation d'un tampon basé sur le couple CH3-CHOH-COOH/ CH3-CHOH-COO

$$pH = pK_a + log \frac{n(lactate)}{n(ac.lact.)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\text{n(lactate)}}{\text{n(ac.lact.)}} = 10^{\text{pH-pK}_a} = 10^{4-3.80} = 10^{0.20} = 1,585$$

$$\Leftrightarrow$$
 n(lactate) = 1,585 · n(ac.lact.) (1)

or:  $n(ac.lact.) + n(lactate) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n_0(ac.lact.)$ 

et :  $n(ac.lact.) = 9.10^{-4} - n(lactate)$  en mol (2)

remplaçons (2) dans (1):  $n(lactate) = 1,585 \cdot [9 \cdot 10^{-4} - n(lactate)]$  en mol

$$\Leftrightarrow$$
 n(lactate) = 1,426·10<sup>-3</sup> – 1,585 · n(lactate) en mol

$$\Leftrightarrow$$
 2,585·n(lactate) = 1,426·10<sup>-3</sup> mol

$$\Rightarrow \text{ n(lactate)} = \frac{1,426 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,585} \approx 5,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(ac.lact.) = 9 \cdot 10^{-4} - n(lactate) = 9 \cdot 10^{-4} - 5,52 \cdot 10^{-4} = 3,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

# 4.d) pH à l'équivalence

pH à l'équivalence > 7, car CH<sub>3</sub>-CHOH-COO formé par protolyse est une base faible.

c(CH<sub>3</sub>-CHOH-COO<sup>-</sup>) au P.E. = 
$$\frac{9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(15+18) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Valeur de 
$$K_b = \frac{10^{-14}}{1.58 \cdot 10^{-4}} = 6,23 \cdot 10^{-11}$$

$$x^{2} + K_{b} \cdot x - K_{b} \cdot c_{0} = 0$$
 avec  $x = [OH^{-}]$ 

$$x^2 + 6.23 \cdot 10^{-11} \cdot x - 6.23 \cdot 10^{-11} \cdot 2.73 \cdot 10^{-2} = 0$$

condition: 
$$0 < x < 2.73 \cdot 10^{-2}$$

$$x_1 = -1,31 \cdot 10^{-6}$$
 à écarter

$$x_2 = 1.31 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$$

$$pOH = -\log(1.31 \cdot 10^{-6}) = 5.88$$

$$pH = 8,12$$

5. pour la solution D (diluée): 
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{1,58 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-2}}} = 0,051 = 5,1\%$$

pour la solution initiale (concentrée):  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{1,58 \cdot 10^{-4}}{12}} = 3,6 \cdot 10^{-3} = 0,36\%$ 

6. 
$$K_a(CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH) = 1,58\cdot10^{-4} > K_a(CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH) = 1,35\cdot10^{-5}$$

L'acide lactique est un acide plus fort que l'acide propanoïque.

Le groupement hydroxyle de l'acide lactique a un effet I- qui

- augmente la polarisation de la liaison O-H du groupement -COOH et favorise le départ de H<sup>+</sup>
- stabilise l'anion carboxylate formé.

3

2

2