

QUESTIONS DE COURS

ETUDE DE MOLECULES ORGANIQUES

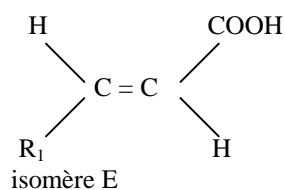
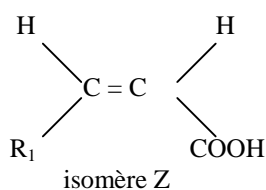
Partie A :

1. La molécule d'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque possède deux fonctions oxygénées :

- une fonction alcool secondaire — CHOH —
- une fonction acide carboxylique — COOH

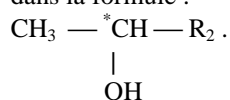
1p

2. Il s'agit de l'isomérisation Z/E. Double liaison bloquant la libre rotation, la molécule présente en effet une isomérisation de configuration de type Z/E. En notant R_1 — le groupement : $\text{CH}_3\text{—CHOH—}(\text{CH}_2)_5\text{—}$, les deux isomères correspondants ont pour formule :



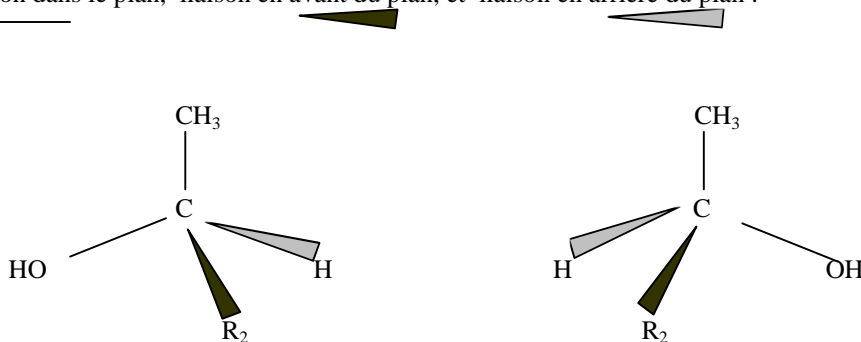
2p

3. a) Dans la molécule l'atome de carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes différents : H, OH, CH_3 et R_2 : $\text{—}(\text{CH}_2)_5\text{—CH=CH—COOH}$, et cet atome est marqué d'un astérisque dans la formule :



1p

b) Du fait de la présence d'un (et un seul) atome de carbone asymétrique, la molécule du composé est chirale, ses deux énantiomères sont représentés avec les conventions habituelles de CRAM: liaison dans le plan, liaison en avant du plan, et liaison en arrière du plan :

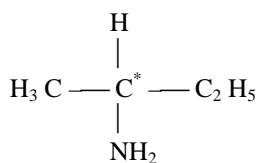


2p

Partie B :

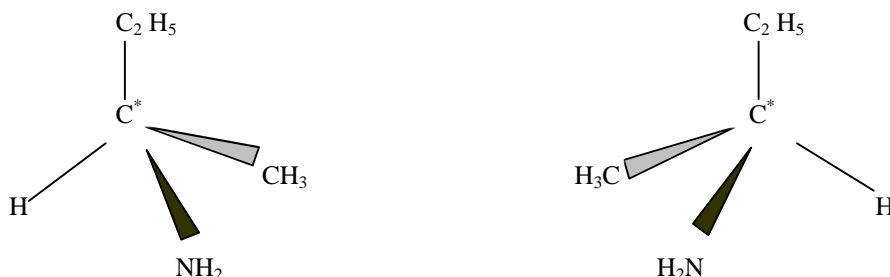
1. Nous pouvons dire que seule la molécule B contient un atome asymétrique, parce que cet atome est lié à quatre atomes ou groupes différents, à savoir : CH_3 , NH_2 , H et $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Cet atome de carbone asymétrique est repéré par un astérisque dans la formule, ou nous avons noté C_2H_5 — le groupe éthyle :

1p



1p

2. La molécule B contient un et un seul atome de carbone asymétrique. Elle est donc chirale et il existe deux énantiomères dont les molécules sont symétriques par rapport à un plan (non superposables et images l'une de l'autre dans un miroir). Ces deux stéréo-isomères sont représentés sur la figure ci-dessous :



2p

3. Le composé A est un amide caractérisé par le groupement fonctionnel :
- $$\begin{array}{c} \text{--- C = O} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

1p

Partie C :

1. Deux corps sont isomères de constitution lorsqu'ils ont la même formule brute, mais qu'ils diffèrent par l'enchaînement de leurs atomes. On distingue :

- les isomères de chaîne qui ne diffèrent que par l'enchaînement des atomes de carbone.
- les isomères de position qui diffèrent par la position d'un groupe caractéristique ou d'une liaison multiple le long de la chaîne.
- les isomères de fonction qui diffèrent par la nature du groupe caractéristique qu'ils portent.

2p

2. a) isomères de fonction b) isomères de chaîne c) isomères de position 1,5p

2. a) les isomères de constitution sont :

1 ^{er} éthoxyéthane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
2 méthoxypropane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$
3 méthoxyisopropane	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$
4 ^e butan-1-ol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
5 ^e butan-2-ol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$;
6 ^e 2-méthylpropan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

3p

- b) isomérisation de fonction : par exemple 1 et 4 ou 2 et 4....
 isomérisation de position, par exemple 1 et 2 ou 3 et 4
 isomérisation de chaîne : par exemple 2 et 3 ou 4 et 6

...1,5p

- b) 1^{er}, 2 et 3 : éther-oxydes et 4^e, 5^e et 6^e sont des alcools : primaire, secondaire, tertiaire. 1p

EXPLOITATION DE DOCUMENT

LE MERCURE, ELEMENT TOXIQUE

1. le métal volatil, peu soluble dans l'eau, peu réactif
2. formes solubles, elles s'immiscuent facilement dans les organismes et puis dans la chaîne alimentaire
3. formes peu solubles, comme les sulfures ou les séléniures
4. il est volatil, les vapeurs de Hg peuvent rester de 1 à 2 ans dans l'atmosphère
5. entre 50 et 100 tonnes
6. micro-organismes
7. chlorure de monométhylmercure
8. baisser les émissions autorisées de vapeurs de mercure, diminuer sa concentration dans les aliments

PROBLEME DE CHIMIE GENERALE**SUIVI CINETIQUE D'UNE ESTERIFICATION**

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ **1pt**
éthanoate d'éthyle **1pt**
- 2) $n = \rho v/M$ $n_{\text{al}} = 0,696 \text{ mol}$ et $n_{\text{ac}} = 0,700 \text{ mol}$. **1,5 pt** On est dans les conditions stoechiométriques **1pt**
- 3) L'acide catalyse la réaction **0,5 pt**. L'acide sulfurique est peu volatil comparé à d'autres acides, et/ou l'acide sulfurique est un déliquescent et/ou l'ion sulfate est à peu près inerte vis à vis des composés organiques. **0,5 pt**
- 4) Pour arrêter la réaction pendant le dosage du milieu réactionnel **1pt**
- 5) Schéma: burette contenant la soude, becher contenant la solution à doser et la phénolphthaléine, potence, éventuellement pH-metre et agitateur **2pt**
- 6) La phénolphthaléine est un indicateur coloré indiquant la fin du dosage **1 pt**. On l'a choisie car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence, légèrement basique pour un dosage acide faible-base forte. **1pt**
- 7) $c_b = m/MV = 1,00 \text{ mol/L}$ **1 pt**
- 8) On a ajouté $0,005 \times 1 = 5 \text{ mmol}$ d'acide dans les 80 mL du mélange initial. Dans l'échantillon de 1 mL il y a donc 0,0125 mmol d'acide, quantité que l'on peut négliger devant les autres quantité mises en jeu. **1 pt**
- 9) La quantité d'acide contenue dans le becher de 10 mL est la même que celle contenue dans l'échantillon de 1 mL **0,5 pt**: $n_a = c_b \cdot V_{\text{eq}}(t)$ **0,5 pt**
- 10) $n_{a(\text{initiale})} = c_b \cdot V_{\text{eq}}(t = 0) = 11,9 \text{ mmol}$ **0,5 pt**
- 11) D'après la stoechiométrie de la réaction, il disparaît une mole d'acide quand apparaît une mole d'ester. **0,5 pt**
 $n_e = n_{a(\text{disparue})} = n_{a(\text{initiale})} - n_a = c_b \cdot (V_{\text{eq}}(t = 0) - V_{\text{eq}}(t))$ **1 pt**.
- 12) C'est le rapport entre la quantité effectivement obtenue n_e et la quantité obtenue si la réaction était totale $n_{a(\text{initiale})}$. **0,5 pt**. $\%_e = n_e/n_{a(\text{initiale})} \times 100$ **0,5 pt**.

13)

t(min)		0	15	30	45	60
Mélange 1	n_e (en mmol)	0	0,200	0,300	0,600	1,00
	$\%_e$	0	1,68	2,52	5,04	8,40

2 pt

14) En traçant la tangente à la courbe représentant $n_e = f(t)$ pour $t = 30$ minutes **0,5 pt**, dont la dérivée représente la vitesse instantanée de formation **0,5 pt**. Le calcul du coefficient directeur de cette tangente par le choix de deux points **0,5 pt** mène à la vitesse instantanée de réaction à cette date. **0,5 pt**

15) $V_m = (n_{e(t=60)} - n_{e(t=0)}) / (60-0) / V$ avec $V = 1 \text{ mL}$ **1 pt**

Mélange 1: $V_m = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$

Mélange 2: $V_m = 5,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$

Mélange 3: $V_m = 8,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ **1,5 pt**

16) Les vitesses augmentent à cause de la modification des facteurs cinétiques: La température pour la réaction 2 **1 pt** et l'ajout d'un catalyseur pour la réaction 3 **1pt**

EXERCICE EN RELATION AVEC LES TRAVAUX PRATIQUES

ETUDE DE L'ASPIRINE

(25 points)

	REponses	BAREME
I.1.	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOCOCH}_3 \rightarrow \text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	2 points
I.2.	La réaction de l'acide salicylique avec l'acide éthanoïque est une réaction limitée (estérification), avec l'anhydride éthanoïque la réaction est (presque) totale.	1 point
I.3.	Pour éviter l'hydrolyse de l'anhydride éthanoïque en acide éthanoïque qui est beaucoup moins réactif.	1 point
I.4.	schéma annoté	3 points
I.5.	Le chauffage augmente la vitesse de la réaction Les réactifs et produits sont retenus dans le mélange réactionnel sans pouvoir s'échapper	1 point 1 point
I.6.	$n_{\text{AC}} = m_{\text{AC}} / M_{\text{AC}} = 24,8 / 138 = 0,180 \text{ mol}$ $m_{\text{AN}} = \rho_{\text{AN}} \times V_{\text{AN}} = 1,082 \times 15,1 = 16,34 \text{ g}$ $n_{\text{AN}} = m_{\text{AN}} / M_{\text{AN}} = 16,34 / 102 = 0,160 \text{ mol}$ $n_{\text{AC}} > n_{\text{AN}}$ acide salicylique est donc en excès	1 point 1 point 1 point 1 point
I.7.	$n_{\text{ASP}} = 0,160 \times 0,823 = 0,13 \text{ mol}$, $m_{\text{ASP}} = 0,13 \times 180 = 23,7 \text{ g}$	1 point
II.1.	L'acide acétylsalicylique est un monoacide faible. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Sa base conjuguée est l'ion acétylsalicylate.	0,5 point 1 point 0,5 point
II.2.	Le point d'équivalence E est déterminé par la méthode des tangentes parallèles : (Il faut construire 2 tangentes parallèles T_1 et T_2 des deux côtés opposés du saut de pH et une troisième droite T_3 parallèle et équidistante de T_1 et T_2 . Le point d'intersection de T_3 avec le saut de pH de la courbe est le point d'équivalence E.) On lit sur le graphe: $V_{\text{BE}} = 10,8 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,0$	2 points 1 point
II.3.	Justification: La demi-équivalence $E_{1/2}$ est définie : $E_{1/2} = (0,5 V_{\text{BE}}; \text{pK}_A)$ On marque sur le graphe : $V_{\text{BE}1/2} = 0,5 \times 10,8 = 5,4 \text{ mL}$ et on lit sur le graphe: pK_A du couple = 3,5	1 point 0,5 point 0,5 point
II.4.	Il y a équivalence lors d'un dosage acido-basique lorsque: $n(\text{ASP})_{\text{introduits}} = n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutés}}$ donc $c_A V_A = c_B V_{\text{BE}}$ d'où $c_A = c_B V_{\text{BE}} / V_A$ $c_A = 0,0200 \times 0,0108 / 0,050 = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1 point 1 point
II.5.	$n_{\text{ASP}} = c_A \times V(S_A) = 4,32 \cdot 10^{-3} \times 0,500 = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $m_{\text{ASP}} = n_{\text{ASP}} \times M_{\text{asp}} = 2,16 \cdot 10^{-3} \times 180 = 0,389 \text{ g}$	1 point 1 point

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES VERSION A

1 D	5 B	9 C	13 D	17 E
2 E	6 E	10 A	14 E	18 D
3 D	7 D	11 C	15 C	19 A
4 C	8 D	12 D	16 A	20 C

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES VERSION B

1 E	5 E	9 B	13 C	17 C
2 B	6 B	10 B	14 D	18 A
3 A	7 E	11 D	15 E	19 B
4 A	8 A	12 E	16 B	20 D

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES VERSION C

1 B	5 A	9 D	13 A	17 A
2 D	6 C	10 C	14 C	18 E
3 B	7 A	11 E	15 B	19 C
4 E	8 C	12 A	16 D	20 B

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES VERSION D

1 A	5 D	9 D	13 E	17 B
2 C	6 A	10 E	14 B	18 B
3 E	7 B	11 B	15 A	19 D
4 D	8 B	12 C	16 C	20 E

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES VERSION E

1 C	5 C	9 E	13 B	17 D
2 A	6 D	10 D	14 A	18 C
3 C	7 C	11 A	15 D	19 E
4 B	8 E	12 B	16 E	20 A