

## Corrigé

### 1. Analyse d'un ester (20 points)

Une des molécules qui interviennent dans le goût des pommes est l'ester E. L'hydrolyse de cet ester donne deux composés :

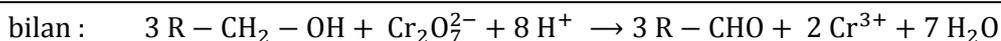
- un composé A à odeur caractéristique de vinaigre
- un composé B à chaîne carbonée saturée ramifiée, chiral, avec un seul groupement fonctionnel. En milieu aqueux acide, le composé B réagit en 2 étapes avec une solution de dichromate de potassium.

a. Etablissez l'équation de l'oxydation complète de B (utilisez la formule générale pour B) à partir des systèmes rédox ! (QC5)

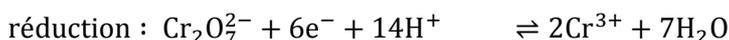
composé A : acide éthanoïque

composé B : alcool primaire, noté R-CH<sub>2</sub>-OH

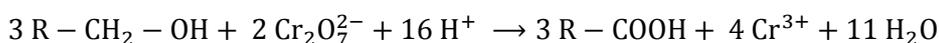
#### étape 1 :



#### étape 2 :



#### équation globale de l'oxydation complète :



b. 20mL d'une solution de B de concentration massique 14g/L sont titrés avec une solution de dichromate de potassium de concentration 0,11mol/L. L'oxydation complète nécessite 19,3mL de cette solution de dichromate de potassium. Déterminez la formule semi-développée du composé B, et nommez-le ! (AN4 + ANN2)

- quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> consommée :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = c \cdot V = 0,11 \text{ mol/L} \cdot 19,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,123 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- quantité initiale d'alcool :

$$\frac{n_{\text{alcool}}}{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{3}{2} \Leftrightarrow n_{\text{alcool}} = \frac{3}{2} \cdot n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{3}{2} \cdot 2,123 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,1845 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- masse initiale d'alcool :

$$m_{\text{alcool}} = \beta \cdot V = 14\text{g/L} \cdot 20 \cdot 10^{-3}\text{L} = 0,28\text{g}$$

- masse molaire de l'alcool :

$$M_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{0,28\text{g}}{3,1845 \cdot 10^{-3}\text{mol}} = 87,93\text{g/mol} \cong 88\text{g/mol}$$

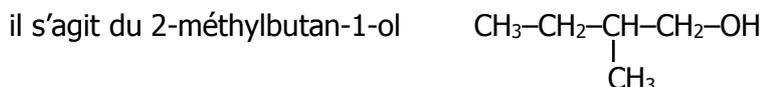
- alcool primaire à chaîne carbonée saturée  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ , avec  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$$\Rightarrow M_{\text{alcool}} = 12n + (2n+1) \cdot 1 + 12 + 2 \cdot 1 + 16 + 1 = 14n + 32 = 88$$

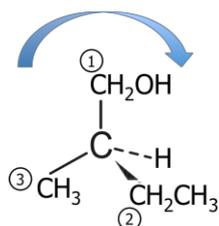
$$\Leftrightarrow 14n = 88 - 32 = 56$$

$$\Leftrightarrow n = 56/14 = 4$$

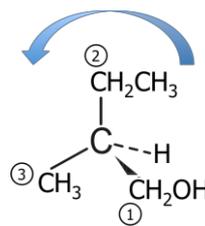
- alcool primaire **chiral** à chaîne carbonée saturée **ramifiée** :



- c. Dressez les formules spatiales des 2 énantiomères de B et indiquez leur configuration en nomenclature CIP ! (ANN2)

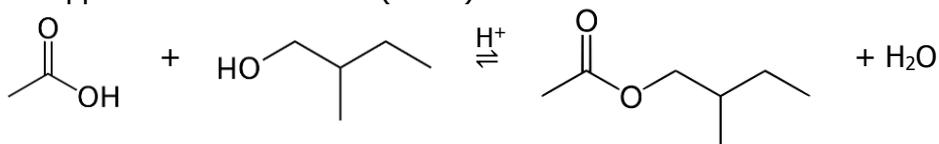


énantiomère R



énantiomère S

- d. Dressez l'équation globale de la formation de l'ester E en utilisant les formules semi-développées ou en bâtonnet ! (ANN2)

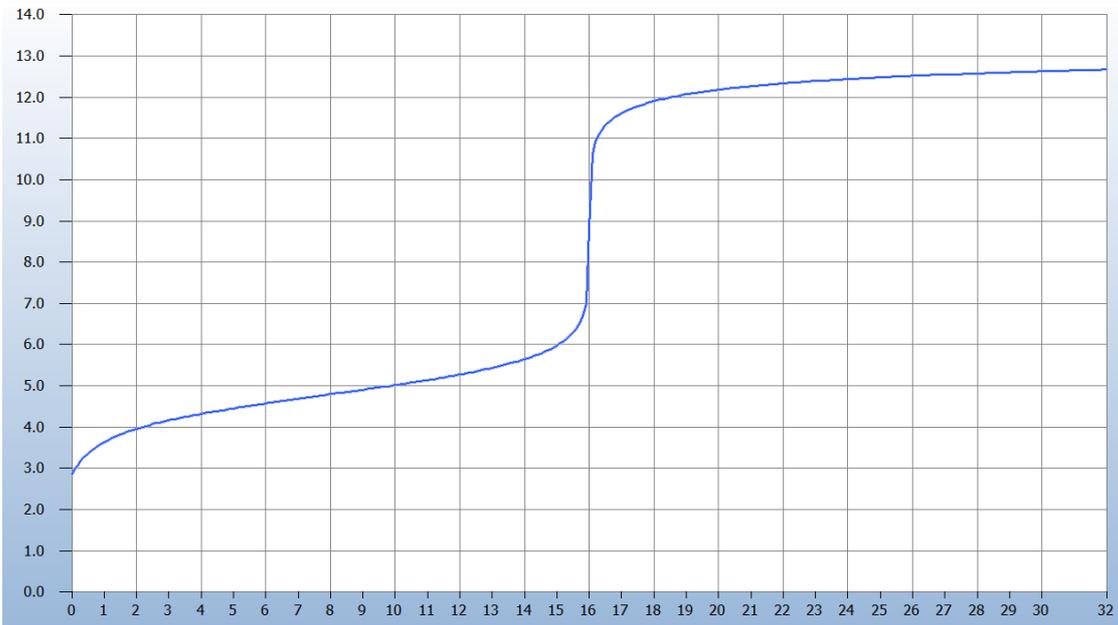


- e. Détaillez le mécanisme de la formation de l'ester (en utilisant les formules générales) ! (QC5)

voir livre p.56-57

## 2. Titrage d'un acide (14 points)

Soit l'acide carboxylique D. 20mL d'une solution à concentration inconnue de D sont titrés par une solution de KOH 0,15M. Le graphique ci-dessous représente l'évolution du pH en fonction du volume de KOH 0,15M ajouté.



a. Calculez la concentration de D dans la solution initiale ! (AN2)

P.E. à  $V_{\text{KOH}} = 16\text{mL}$  ( $\text{pH} \approx 8,8$ )

$$c_0 \text{ acide} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{V_{\text{acide}}} = \frac{0,15\text{mol/L} \cdot 16\text{mL}}{20\text{mL}} = 0,12\text{mol/L}$$

b. Dégagez le  $\text{pK}_a$  du couple acide/base en question à partir du diagramme et expliquez comment vous avez procédé ! (ANN2)

$\text{pK}_a = \text{pH}$  au point de demi-équivalence  $\cong 4,8$

au point de demi-équivalence,  $V_{\text{KOH}} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{KOH au P.E.}} = \frac{1}{2} \cdot 16\text{mL} = 8\text{mL}$

c. Calculez le pH de la solution initiale de D ! (AN2)

solution initiale : solution d'un acide faible ( $\text{pK}_a$  4,8) de concentration 0,12mol/L

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-4,8}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 10^{-4,8} \cdot x - 10^{-4,8} \cdot 0,12 = 0 \Leftrightarrow x = 1,37 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

alors  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,37 \cdot 10^{-3}) = 2,86$

d. Calculez le pH au point d'équivalence ! (AN3)

au P.E. : solution d'une base faible (base conjuguée de l'acide D)

dont  $\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a = 14 - 4,8 = 9,2$

- concentration de la base au P.E.

$$c_{\text{base}} = \frac{n_{\text{base}}}{V_{\text{solution}}} \quad \text{avec } n_{\text{base}} = n_{0 \text{ acide}} = C_{0 \text{ acide}} \cdot V_{\text{acide}} = 0,12 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{et } V_{\text{solution}} = 20 \text{ mL} + 16 \text{ mL} = 36 \text{ mL} = 36 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$c_{\text{base}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{36 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,067 \text{ mol/L}$$

- calcul du pH au P.E.

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_{\text{base}} = 0 \quad \text{avec } x = [\text{OH}^-] \text{ et } K_b = 10^{-\text{p}K_b} = 10^{-9,2}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 10^{-9,2} \cdot x - 10^{-9,2} \cdot 0,067 = 0 \Leftrightarrow x = 6,49 \cdot 10^{-6} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{alors pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(6,49 \cdot 10^{-6}) = 5,19$$

$$\text{et pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,19 = 8,81$$

- e. Parmi la liste ci-dessous, choisissez un indicateur qui permet la détermination correcte du point d'équivalence, et motivez votre réponse ! (ANN1)

nom	domaine de virage
méthylorange	3,1 - 4,4
rouge de phénol	6,4 - 8,2
bleu de thymol	8,0 - 9,6
jaune d'alizarine	10,0 - 12,1

bleu de thymol, car pH au P.E. appartient au domaine de virage de l'indicateur

- f. Quel volume de solution KOH 0,15M faut-il ajouter à 20mL de la solution initiale pour avoir une solution de pH 5,4 ? (AN4)

	R-COOH	+	OH <sup>-</sup>	→	R-COO <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
départ (mol)	2,4 · 10 <sup>-3</sup>		x				
réaction (mol)	x		x		x		x
fin (mol)	2,4 · 10 <sup>-3</sup> - x		0		x		x

présence d'un acide faible et de sa base conjuguée ⇒ solution tampon, alors

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{base}}}{n_{\text{acide}}} \Leftrightarrow 5,4 = 4,8 + \log \frac{x}{2,4 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$\Leftrightarrow 10^{5,4-4,8} = 10^{0,6} = \frac{x}{2,4 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$\Leftrightarrow 10^{0,6} \cdot 2,4 \cdot 10^{-3} - 10^{0,6} x = x$$

$$\Leftrightarrow 10^{0,6} \cdot 2,4 \cdot 10^{-3} = (1 + 10^{0,6}) x$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{10^{0,6} \cdot 2,4 \cdot 10^{-3}}{1 + 10^{0,6}} = 1,92 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{alors } n_{\text{KOH}} = n_{\text{OH}^-} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol, et } V_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{c_{\text{KOH}}} = \frac{1,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,15 \text{ mol/L}} = 12,79 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

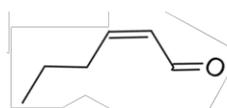
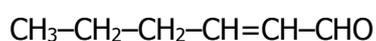
### 3. Le goût des pommes (12 points)

D'autres molécules qui interviennent dans le goût des pommes sont l'hexan-1-ol et l'hex-2-én-1-ol, ainsi que l'hexanal et l'hex-2-éanal.

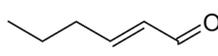
a. Situez la température d'ébullition des aldéhydes et cétones parmi celles des hydrocarbures et des alcools de masse moléculaire similaires, et expliquez ! (QC3)  
voir livre p.51 + 62

b. Un aldéhyde comme l'hexanal peut être mis en évidence par la liqueur de Fehling. Etablissez les équations correspondantes à cette réaction, en utilisant la formule générale pour l'aldéhyde ! (QC3)  
voir livre p.65

c. Représentez les isomères de configuration de l'hex-2-éanal, et désignez-les selon la nomenclature en vigueur ! (ANN2)



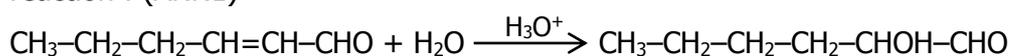
(Z)-hex-2-éanal



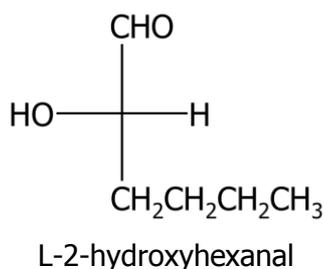
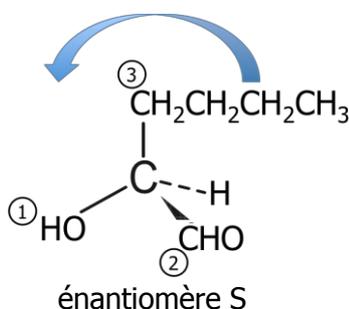
(E)-hex-2-éanal

d. Quel est le lien d'isomérisation entre l'hex-2-én-1-ol et l'hexanal ? Expliquez ! (ANN1)  
isomères (de constitution) de fonction, car même formule brute ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ) et même structure de la chaîne carbonée, mais groupements fonctionnels différents (liaison double et alcool vs aldéhyde)

e. Au contact avec un milieu aqueux acide (comme dans les fruits), l'hex-2-éanal se transforme entre autre en 2-hydroxyhexanal. Indiquez l'équation globale de cette réaction ! (ANN1)



f. Représentez l'énantiomère S du 2-hydroxyhexanal en projection de Fischer, et désignez-le selon la nomenclature en vigueur ! (ANN2)

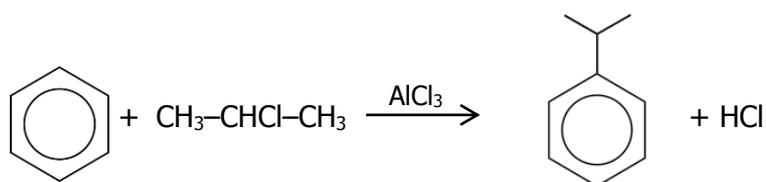


#### 4. Le cuminaldéhyde (14 points)

Le para-isopropylbenzaldéhyde (cuminaldéhyde) est un constituant de l'huile des graines de cumin. Il est synthétisé à partir du benzène en 2 étapes :

- étape 1 : alkylation du benzène en présence du catalyseur chlorure d'aluminium, il en résulte de l'isopropylbenzène (ou cumène)
- étape 2 : substitution d'un atome H du cycle aromatique de l'isopropylbenzène par –CHO (formylation)

a. Indiquez l'équation globale de l'alkylation du benzène ! (ANN2)

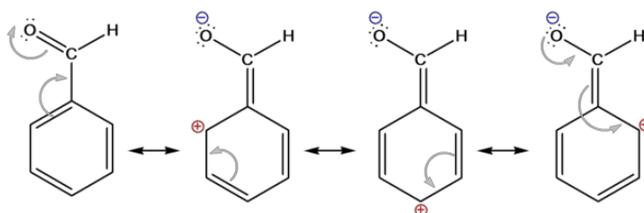


b. Détaillez le mécanisme de l'alkylation ! (QC4)

voir manuel p.45

c. Est-ce qu'on pourrait également produire le para-isopropylbenzaldéhyde par alkylation du benzaldéhyde ? Motivez votre réponse par un raisonnement basé sur la mésomérie, sachant que le groupement carbonyle exerce un effet mésomère accepteur de doublet ! (ANN4)

formes contributives à la mésomérie du benzaldéhyde



effet mésomère accepteur de doublet (M-), le réactif électrophile  $\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_3$  évitera les sommets ortho et para chargés + dans une des formes contributives à la mésomérie, et s'orientera vers les sommets méta (les moins appauvris en densité électronique)

⇒ par alkylation du benzaldéhyde on obtiendrait du méta-isopropylbenzaldéhyde, et non pas du para-isopropylbenzaldéhyde

d. Sachant que le rendement de l'étape 1 est de 78%, et celui de l'étape 2 de 62%, déterminez le volume de benzène (liquide de masse volumique 0,88g/cm<sup>3</sup>) nécessaire pour synthétiser 250g de para-isopropylbenzaldéhyde ! (AN4)

- quantité de para-isopropylbenzaldéhyde (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)

$$n_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}} = \frac{m_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}}}{M_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}}} \quad \text{avec } M_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}} = 10 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 16 = 148\text{g/mol}$$

$$n_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}} = \frac{250\text{g}}{148\text{g/mol}} = 1,69\text{mol}$$

- quantité d'isopropylbenzène (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>)

$$n_{\text{C}_9\text{H}_{12}} = n_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}} \text{ théorique} = \frac{n_{\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}} \text{ réelle}}{\text{rendement}} = \frac{1,69\text{mol}}{0,62} = 2,72\text{mol}$$

- quantité de benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) nécessaire

$$n_{\text{C}_6\text{H}_6} = n_{\text{C}_9\text{H}_{12}} \text{ théorique} = \frac{n_{\text{C}_9\text{H}_{12}} \text{ réelle}}{\text{rendement}} = \frac{2,72\text{mol}}{0,78} = 3,49\text{mol}$$

- masse de benzène nécessaire

$$m_{\text{C}_6\text{H}_6} = n_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_6} \quad \text{avec } M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78\text{g/mol}$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_6} = 3,49\text{mol} \cdot 78\text{g/mol} = 272,45\text{g}$$

- volume de benzène nécessaire

$$V_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{272,45\text{g}}{0,88\text{g/cm}^3} = 309,6\text{cm}^3$$