

# Examen de fin d'études secondaires 2016

Section: 1 B/C

Branche: Chimie

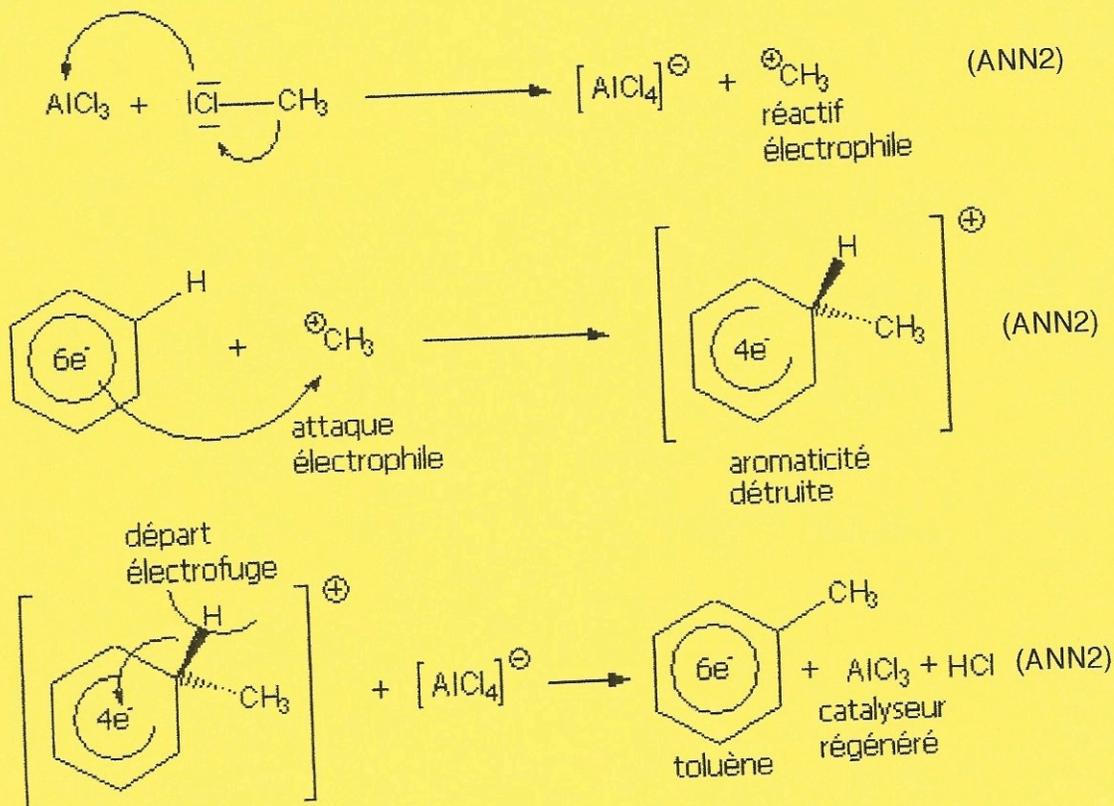
Corrigé

## I. Synthèse du toluène (méthylbenzène) (14 points)

A. livre p. 4-5

- ➔ SE (QC1)
- ➔ hybridation  $sp^2$  (QC1)
- ➔ association en hexagone des 6 atomes de C par 6 liaisons  $\sigma$  par les orbitales  $sp^2$  (QC1)
- ➔ reste une orbitale p libre  $\perp$  au plan de l'hexagone pour chaque atome de C (QC1)
- ➔ association des orbitales p en 3 liaisons  $\pi$  délocalisées (explication de la préférence pour la réaction de substitution) (QC1)
- ➔ nuage électronique moléculaire constitué de deux tores de part et d'autre du plan de l'hexagone (explique la préférence d'un mécanisme électrophile) (QC1)

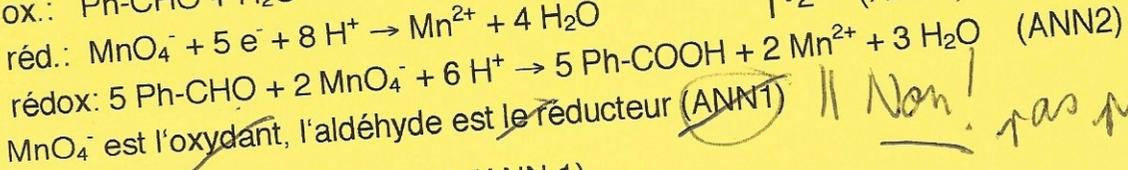
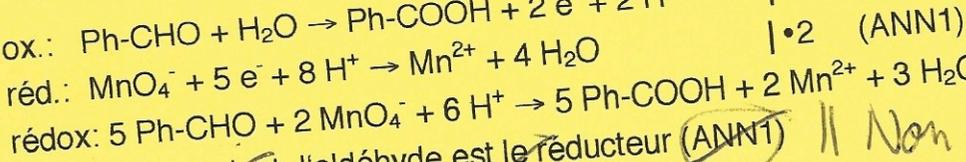
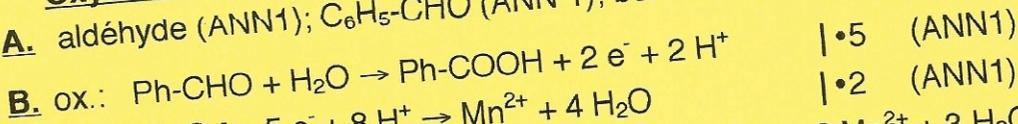
B.



- C. Les positions *o* et *p* doivent être attrayantes pour le réactif électrophile  $CH_3^+$  (ANN1)  
➔ La densité électronique est augmentée en *o* et *p* par rapport à *m* (ANN1)

**II. Oxydation du toluène (9 points)**

A. aldéhyde (ANN1);  $C_6H_5-CHO$  (ANN 1); benzaldéhyde (ANN1)



C.  $Ph-CHO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ph-COOH$  (ANN 1)

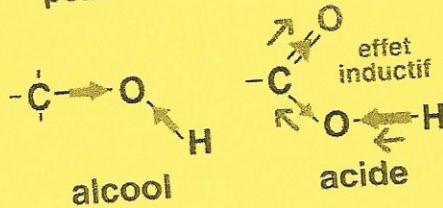
*Non! pas précisé*

**III. Titrage de l'acide benzoïque par KOH (20 points)**

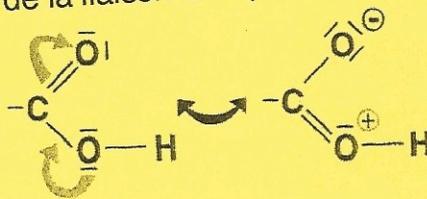
A. livre p. 71-72

→ effet inductif: Polarisation de la liaison O-H renforcée par le deuxième atome d'oxygène fixé par liaison double ce qui favorise le départ de  $H^+$  (QC2):

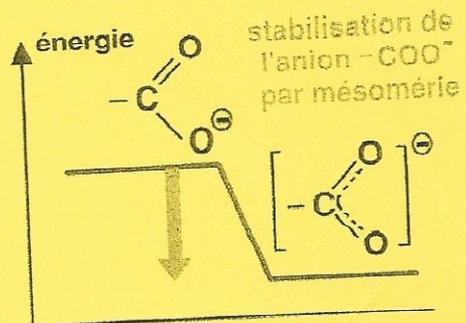
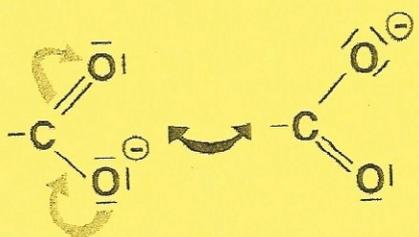
comparaison de la polarisation des liaisons

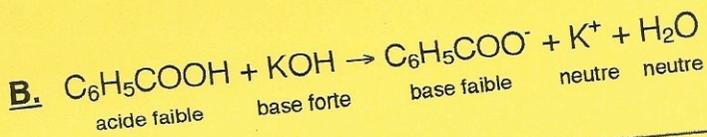


→ effet mésomère dans le groupement carboxylique non dissocié qui renforce encore la polarisation de la liaison O-H par apparition d'une charge positive (QC1,5):



→ stabilisation de l'anion formé par mésomérie, délocalisation des électrons (facteur entropique important) (QC2,5):





*Mécanisme!*

graphiquement:  $V(KOH) = 12,5 \text{ mL}$ ;  $pH = 8,2$  (AN2)

C. 
$$c_0(C_6H_5COOH) = \frac{c_0(KOH) \cdot V(KOH)}{V(C_6H_5COOH)} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 12,5 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,125 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (\text{AN2})$$

D. acide faible:  $[H_3O^+]^2 + K_a(C_6H_5COOH) \cdot [H_3O^+] - K_a(C_6H_5COOH) \cdot c_0(C_6H_5COOH) = 0$   
 $\Leftrightarrow [H_3O^+]^2 + 10^{-4,19} \cdot [H_3O^+] - 10^{-4,19} \cdot 0,125 = 0$   
 $\Leftrightarrow [H_3O^+] = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ou  $[H_3O^+] = -2,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  à écarter  
 $pH = -\log(2,81 \cdot 10^{-3}) = 2,55$  (AN2)

E. à droite du P.E.  $\Rightarrow$  solution de base forte (KOH)  
 $n(KOH)_{\text{consommée}} = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0125 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n(KOH)_{\text{ajoutée}} = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n(KOH)_{\text{en excès}} = n(KOH)_{\text{ajoutée}} - n(KOH)_{\text{consommée}} = 2 \cdot 10^{-3} - 1,25 \cdot 10^{-3} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $pOH = -\log \left[ \frac{0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,01 \text{ L} + 0,02 \text{ L}} \right] = -\log(0,025) = 1,6$  (AN1)  
 $\Rightarrow pH = 14 - 1,6 = 12,4$  (AN2)

F. pH au P.E.: 8,2  $\Rightarrow$  le domaine de virage doit renfermer cette valeur de pH (ANN1)  
 (rouge de phénol vire entre 6,4 et 8,2)  
 $\Rightarrow$  bleu de thymol vire entre 8,0 et 9,6 (ANN1)  
 (phénolphtaléine vire entre 8,2 et 9,8)

G. solution tampon: 
$$pH = pK_a(C_6H_5COOH) + \log \left[ \frac{n_0(C_6H_5COO^-)}{n_0(C_6H_5COOH)} \right]$$

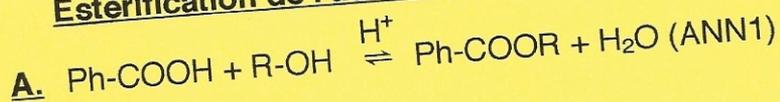
$$5 = 4,19 + \log \left[ \frac{n_0(C_6H_5COO^-)}{n_0(C_6H_5COOH)} \right] \quad (AN1)$$

$$\log \left[ \frac{n_0(C_6H_5COO^-)}{n_0(C_6H_5COOH)} \right] = 5 - 4,19 = 0,81$$

$$\frac{n_0(C_6H_5COO^-)}{n_0(C_6H_5COOH)} = 10^{0,81} = 6,46 \quad (AN2)$$

⇒ On a besoin de 6,46 fois plus de base que d'acide

#### IV. Estérification de l'acide benzoïque (17 points)



B. 
$$K_c = \frac{[Ph-COOR][H_2O]}{[Ph-COOH][R-OH]} = 1 = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} \quad (AN1)$$

$$\Leftrightarrow x^2 = (1-x) \cdot (1-x)$$

$$\Leftrightarrow 2x = 1$$

$$\Leftrightarrow x = 0,5$$

$$\Leftrightarrow n(Ph-COOH) = n(R-OH) = n(Ph-COOR) = n(H_2O) = 0,5 \text{ mol} \quad (AN2)$$

C. enlever l'eau (déshydratant) ou l'ester (distillation) (QC1)  
et/ou travailler avec un excès d'alcool et/ou d'acide (QC1)

D.  $n(Ph-COOH) = 5g / (7 \cdot 12 + 6 + 2 \cdot 16)g/mol = 0,041 \text{ mol}$

$$n_{théorique}(Ph-COOR) / n(Ph-COOH) = 1/1 \Leftrightarrow n_{théorique}(Ph-COOR) = 0,041 \text{ mol} \quad (AN0,5)$$

$$n_{réelle}(Ph-COOR) = 0,042 \cdot 0,9 = 0,037 \text{ mol} \quad (\text{rend. } 90\%) \quad (AN1)$$

$$\Rightarrow M_{mol}(Ph-COOR) = 5,02 \text{ g} / 0,037 \text{ mol} = 136 \text{ g/mol} \quad (AN1)$$

$$M_{mol}(R) = M_{mol}(Ph-COOR) - M_{mol}(Ph-COO) = 136 - 121 = 15 \text{ g/mol} \quad (AN1)$$

$$\Rightarrow R = -CH_3$$

$$\Rightarrow C_6H_5-COOCH_3 \quad (AN1)$$

benzoate de méthyle (AN0,5)

E. livre p. 56-57

- ➔ centre électrophile, réactif nucléophile (QC1)
- ➔ activation par protonation (QC1)
- ➔ attaque nucléophile (QC1)
- ➔ H-shift (QC1)
- ➔ départ nucléofuge d'une molécule d'eau (QC1)
- ➔ déprotonation et régénération du catalyseur (QC1)