



ÉPREUVE ÉCRITE	Branche : Chimie
Section(s) : B/C	N° d'ordre du candidat :
Date de l'épreuve : 27 mai 2016	Durée de l'épreuve : 3h

QC : question de cours (20)

ANN : application non numérique (20)

AN : application numérique (20)

Du goudron (benzène) à l'essence de Niobé (parfum d'odeur orientale).

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

Le toluène est un solvant non polaire très important et un point de départ pour la synthèse d'un grand nombre de produits (colorants, explosifs,... ; production annuelle : 5 à 10 mio. de tonnes). Au laboratoire le toluène peut être synthétisé à partir de benzène et de chlorométhane.

- Quel est le type de réaction engagé typiquement par le benzène ? Faire l'étude détaillée de la structure électronique du benzène pour motiver la réponse ! QC6
- Formuler le mécanisme de la réaction entre le benzène et le chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium! ANN6
- L'expérience montre que la réaction fournit comme produits secondaires un mélange des produits o- et p-substitués. Discuter la densité électronique sur les positions ortho, méta et para dans la molécule de toluène afin d'expliquer cette observation ! ANN2

II. Oxydation du toluène (9 points)

En industrie, le toluène est oxydé en alcool benzylique (phénylméthanol : $C_6H_5-CH_2OH$) qui réagit facilement avec une solution acidulée de permanganate de potassium pour donner un produit intermédiaire **A** qui fait virer au rouge le réactif de Schiff. (Ce produit intermédiaire est utilisé comme arôme d'amande et de cerise).

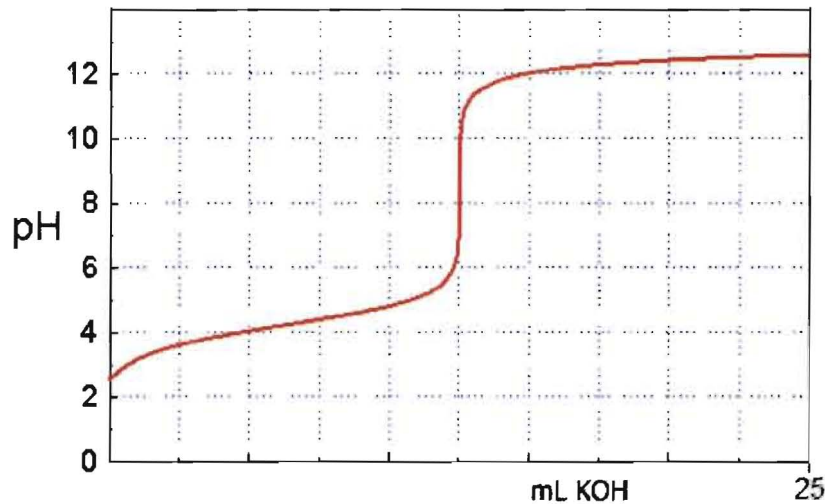
- Quel est le groupement fonctionnel présent dans **A** ? Donner la formule semi-développée et le nom de **A** ? ANN3

En utilisant un excès de permanganate de potassium, le produit intermédiaire **A** est oxydé quantitativement en acide benzoïque.

- Dresser le système rédox avec demi-équations qui traduit cette transformation. ANN5
- Laissé à l'air, **A** s'oxyde lentement sans catalyseur en acide benzoïque. Dresser l'équation globale pour cette réaction. ANN1

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

Le diagramme suivant montre le titrage d'une prise de 10 mL de solution d'acide benzoïque par une solution de KOH 0,1 M :



- A. Expliquer le caractère acide des acides carboxyliques par l'analyse de la structure électronique du groupement -COOH! QC6
- B. Déterminer le point d'équivalence de manière précise ! AN2
- C. Calculer la concentration initiale de l'acide ! AN2
- D. Calculer le pH de la solution initiale ! AN2
- E. Calculer le pH de la solution après l'addition de 20 mL de KOH ! AN3
- F. Quel indicateur coloré peut être utilisé pour ce titrage (voir annexe) ? Motiver la réponse ! ANN2
- G. Dans quel rapport doit-on utiliser de l'acide benzoïque et sa base conjuguée pour obtenir une solution de pH 5 ? AN3

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

L'acide benzoïque est mis en réaction avec un monoalcool aliphatique saturé en milieu acide.

- A. Dresser l'équation globale pour cette transformation (formule générale pour le monoalcool aliphatique saturé) ! ANN1
- B. On fait réagir une mole d'acide avec une mole d'alcool. Calculer les quantités (en mol) de tous les corps présents à l'équilibre en sachant que $K_c = 1$ aux CNTP ! AN3
- C. Comment peut-on déplacer l'équilibre envers la formation de l'ester ? QC2
- D. Trouver la formule semi-développée et le nom de l'ester formé en sachant que la réaction de 5 g d'acide benzoïque fournit 5,02 g de l'ester. Le rendement de la réaction vaut 90 % (dans des conditions expérimentales déplaçant l'équilibre dans le sens de l'estérification). (L'ester formé trouve maintes applications : essence de Niobé, parfum, arôme, préparation de coupes histologiques,...) AN5
- E. Discuter le mécanisme de la réaction d'estérification (avec formules générales) ! QC6

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1,0 H 1																		4,0 He 2
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4											10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10	
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12											27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18	
4	39,1 K 19	40,1 Ca 20	45,0 Sc 21	47,9 Ti 22	50,9 V 23	52,0 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,9 Co 27	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79,0 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36	
5	85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	(97) Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54	
6	132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	175,0 Lu 71	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,9 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	195,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	(209) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86	
7	(223) Fr 87	226,0 Ra 88	(260) Lr 103	(261) Rf 104	(262) Db 105	(266) Sg 106	(264) Bh 107	(269) Hs 108	(268) Mt 109	(281) Ds 110	(281) Rg 111	(285) Cn 112							

Lanthanides	138,9 La 57	140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	(145) Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70
Actinides	227,0 Ac 89	232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	237,0 Np 93	(244) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(254) Es 99	(257) Fm 100	(258) Md 101	(259) No 102

Tableau des pKa
(abrégations : ac. = acide ; cat. = cation ; an. = anion)

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺) HI, HBr, HCl, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	bases de force négligeable
---	-----------------------------------










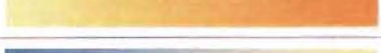
cat. hydronium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO ₃	IO ₃ ⁻	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	[Tl(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Tl(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOC ₂ COOH	HOOC ₂ COO ⁻	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH ₂ FCOOH	CH ₂ FCOO ⁻	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	[Ga(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Ga(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	[V(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH ₂ ICOOH	CH ₂ ICOO ⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F ⁻	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	C ₈ H ₇ O ₂ COOH	C ₈ H ₇ O ₂ COO ⁻	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN ⁻	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO ⁻	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CHOHCOO ⁻	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	aniline	4,62

ac. éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO ⁻	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	[Cd(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Cd(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Zn(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniac	9,20
ac. borique	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO ⁻	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN ⁻	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	triméthylamine	9,87
phénol	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	an. phénolate	9,89
an. hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO ⁻	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	(C ₂ H ₅) ₃ N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH	diéthylamine	11,10
an. hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	an. phosphate	12,32
an. hydrogénosulfure	HS ⁻	S ²⁻	an. sulfure	12,90
eau	H ₂ O	OH ⁻	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable

bases fortes
(plus fortes que OH⁻)
O²⁻, NH₂⁻, anion alcoolate RO⁻)

Indicateurs de pH

nom d'usage	domaine de virage	changement de couleur	pK _a
bleu de thymol	pH 1,2 - 2,8		1,7
méthylorange	pH 3,1 - 4,4		3,4
vert de bromocrésol	pH 3,8 - 5,4		4,7
rouge de méthyle	pH 4,4 - 6,2		5,0
tournesol	pH 5,0 - 8,0		6,5
bleu de bromothymol	pH 5,5 - 7,5		7,1
rouge de phénol	pH 6,4 - 8,2		7,9
bleu de thymol	pH 8,0 - 9,6		8,9
phénolphtaléine	pH 8,2 - 9,8		9,4
jaune d'alizarine	pH 10,0 - 12,1		11,2
carmin d'indigo	pH 12,2 - 14,0	