

**I. Substitution dans le cycle aromatique.**

1. Etudiez le mécanisme de la mononitration du benzène.

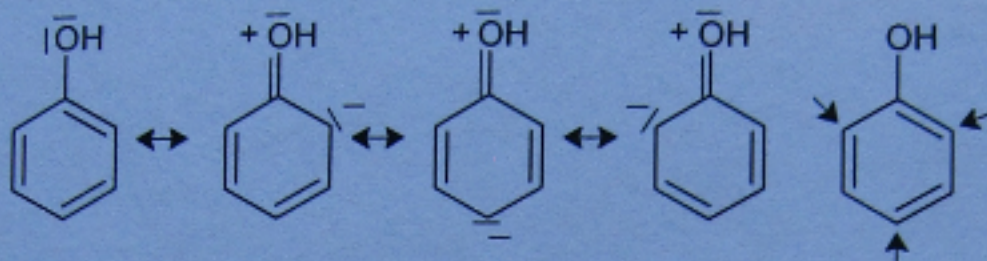
QC6

voir p. 44

2. Nitration du phénol (= hydroxybenzène) :

2.1. Etudiez pour le phénol la mésomérie, en vue de déterminer la position du groupe nitro à fixer.

AT3

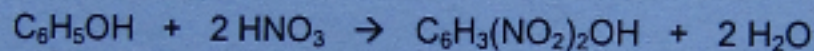


L'électrophile  $\text{NO}_2^+$  attaque en positions ortho et para.

2.2. Le 2,4-dinitrophénol est utilisé dans la synthèse d'explosifs, de colorants et de pesticides. Il présente également des propriétés amaigrissantes ; il diminue la masse grasseuse corporelle. Mais vu sa grande toxicité, l'utilisation du 2,4-dinitrophénol en tant que produit amaigrissant est interdite.

Calculez la masse de 2,4-dinitrophénol que l'on peut obtenir à partir de 10 g de phénol si le rendement de la réaction est de 65 %.

AN3



$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10 / 94 = 0,106 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}) = 0,106 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}) = 0,106 * 184 = 19,50 \text{ g si le rendement est de 100 \%}$$

$$R = 65 \% : m(\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}) = 19,50 * 0,65 = 12,68 \text{ g}$$

**II. Les alcools.**

1. Un monoalcool aliphatique saturé **A** renferme 18,18 % d'oxygène.

a) Déterminez la formule brute de cet alcool **A**.

AN2

$$M(\text{alcool}) = (16 * 100) / 18,18 = 88 \text{ g/mol}$$

formule générale d'un monoalcool aliphatique saturé:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

$$12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 88$$

$$n = 5$$

formule brute de l'alcool :  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

b) Afin de déterminer la structure de cet alcool **A**, on donne les indications suivantes :

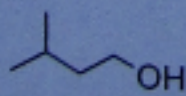
- L'alcool **A** est un alcool primaire.

- L'alcool **A** n'est pas chiral.

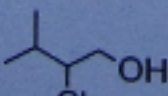
- La monochloration dans la chaîne hydrocarbonée de l'alcool fournit 4 isomères de constitution notés **B**, **C**, **D** et **E**, dérivés de l'alcool **A**.

Déterminez les formules de structure semi développées des composés **B**, **C**, **D** et **E** et de l'alcool **A**. Donnez aussi le nom de l'alcool **A**.

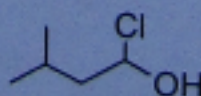
AT3



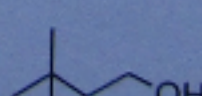
**A**  
3-méthylbutan-1-ol



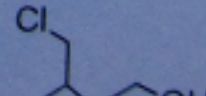
**B**



**C**



**D**

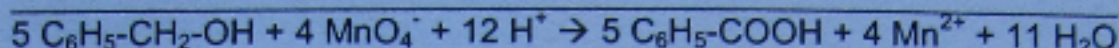
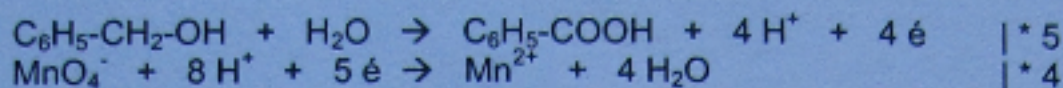


**E**



2. L'alcool benzylique ( $C_6H_5-CH_2-OH$ ) est contenu à 6 % dans l'huile de Jasmin utilisée en parfumerie. On procède à une oxydation complète de l'alcool benzylique par le permanganate de potassium acidulé.

a) Etablir les équations rédox pour l'oxydation complète de l'alcool benzylique. AT4



b) Calculez le volume d'alcool benzylique ( $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ ) nécessaire pour former 15 g d'acide benzoïque. AN3

$$n(C_6H_5-COOH) = 15 / 122 = 0,123 \text{ mol}$$

$$n(C_6H_5-CH_2-OH) = 0,123 \text{ mol}$$

$$m(C_6H_5-CH_2-OH) = 0,123 * 108 = 13,28 \text{ g}$$

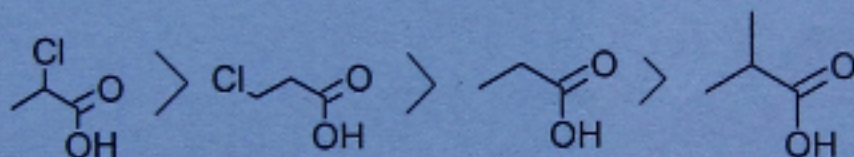
$$V(C_6H_5-CH_2-OH) = m(C_6H_5-CH_2-OH) / \rho(C_6H_5-CH_2-OH) = 13,28 / 1,04 = 12,77 \text{ ml}$$

### III. Acides carboxyliques et dérivés.

1. Interprétation électronique de l'acidité du groupe  $-COOH$ . QC4

voir p. 71 - 72

2. Classez les acides carboxyliques suivants selon leur acidité décroissante : acide 2-méthylpropanoïque, acide 3-chloropropanoïque, acide propanoïque, acide 2-chloropropanoïque. Justifiez votre réponse sur base de la structure moléculaire. AT4



L'effet I- de l'atome Cl appauvrit  $-COOH$  en électrons  $\rightarrow$  l'acidité augmente

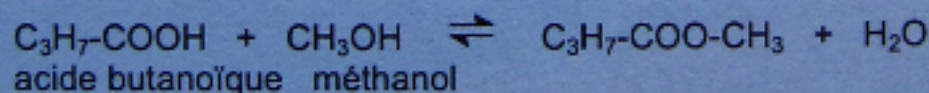
L'effet I- s'estompe à distance croissante du substituant.

L'effet I+ du groupe alkyle enrichit  $-COOH$  en électrons  $\rightarrow$  l'acidité diminue

L'effet I+ est d'autant plus fort que la chaîne carbonée est ramifiée.

3. Le butanoate de méthyle est un composé à odeur de pomme qui est utilisé dans l'industrie agroalimentaire.

a) Ecrire l'équation de la réaction pour la synthèse du butanoate de méthyle à partir d'un acide et d'un alcool et donner les noms de l'acide et de l'alcool utilisés. AT3



b) Détaillez le mécanisme de l'estérification. QC6

voir p. 56 - 57

c) Comment un chimiste peut-il déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de l'estérification ? QC3

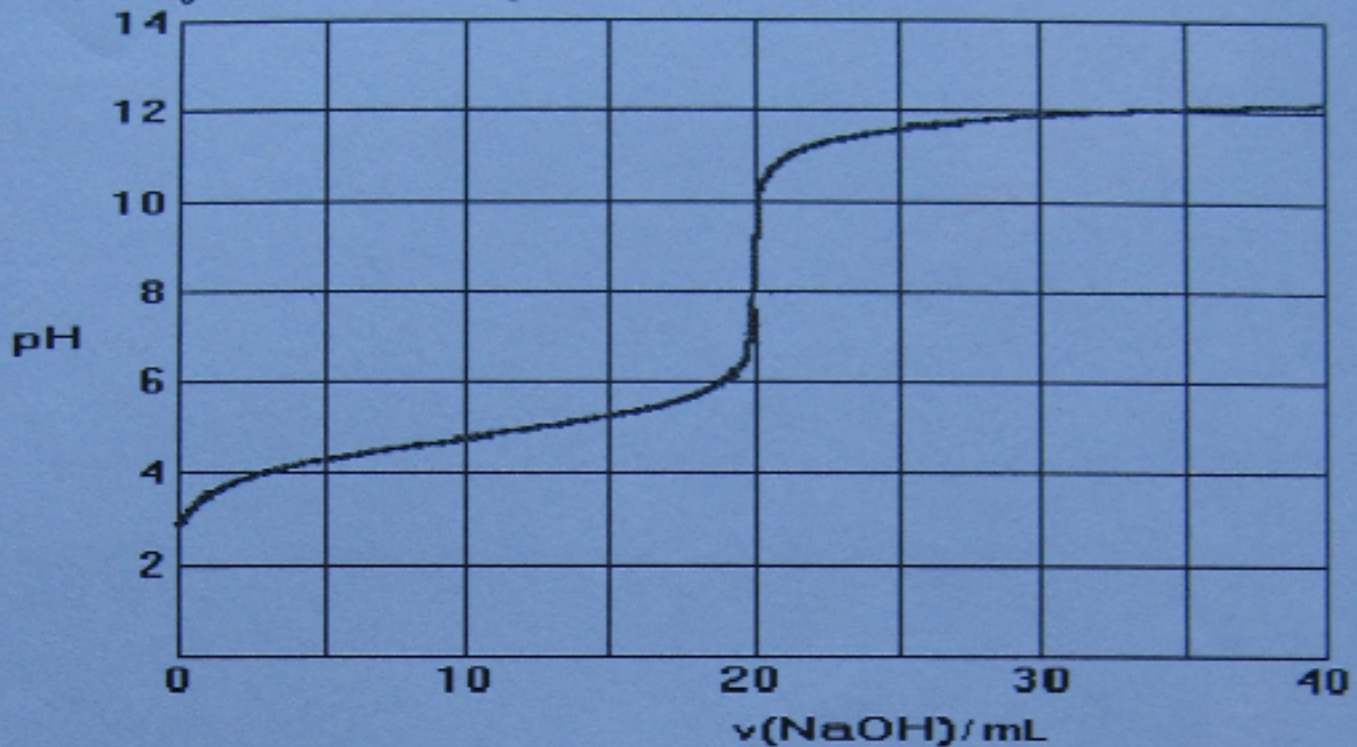
voir p. 56



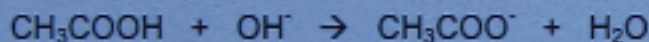
#### IV. Titrage acido-basique.

Afin de déterminer la teneur en acide éthanóïque d'un vinaigre, on procède de la manière suivante :

- On prélève 10 mL de vinaigre.
- On dilue avec de l'eau de façon à obtenir 100 mL de solution.
- On prélève 18 mL de la solution diluée et on ajoute progressivement une solution de NaOH 0,1 mol/L.
- On enregistre la courbe de titrage suivante :



1. Dressez l'équation de la protolyse de l'acide éthanóïque par l'hydroxyde de Na. AT1



2. Déterminez le point d'équivalence et calculez la molarité du vinaigre. AN3

point d'équivalence :  $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL}$

$$c_A = (c_B \cdot V_B) / V_A = (0,1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}) / 18 \cdot 10^{-3} = 0,11 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ du vinaigre} : 0,11 \cdot 10 = 1,1 \text{ mol/L}$$

3. Calculez la teneur en acide éthanóïque (% en masse) du vinaigre ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ). AN2

1000 g (= 1000 mL) de vinaigre renferment  $1,1 \cdot 60 = 66 \text{ g CH}_3\text{COOH}$  pur.

100 g de vinaigre renferment 6,6 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pur.

teneur en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  du vinaigre : 6,6 %

4. Déterminez le  $\text{pK}_A$  à partir du graphique en motivant votre raisonnement. AT1

au point de demi équivalence :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  ;  $\text{pH} = \text{pK}_A = 4,8$

5. Vérifiez par le calcul le pH :

a) de la solution diluée de vinaigre. AN2

$$\text{acide faible} : \text{pK}_A = 4,75 \rightarrow K_A = 10^{-\text{pK}_A} = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$c_0 = 0,11 \text{ mol/L}$$

$$x^2 + K_A \cdot x - K_A \cdot c_0 = 0$$

$$x = 1,39 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,39 \cdot 10^{-3}) = 2,86$$



rep 03

b) après addition de 5 mL de NaOH 0,1 mol/L

AN3

solution tampon :

$$n(\text{NaOH}) \text{ ajouté} : n(\text{NaOH}) = 0,1 * 5 * 10^{-3} = 5 * 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) \text{ formé} : n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5 * 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ restant} : n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,98 * 10^{-3} - 5 * 10^{-4} = 1,48 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log [n(\text{CH}_3\text{COO}^-) / n(\text{CH}_3\text{COOH})] = 4,75 + \log [5 * 10^{-4} / 1,48 * 10^{-3}] = 4,27$$

c) au point d'équivalence.

AN3

base faible :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$K_B = 10^{-(14 - 4,75)} = 5,62 * 10^{-10}$$

$$c_B = (c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH}) \text{ ajouté}) / V_{\text{total}} = (0,1 * 20 * 10^{-3}) / 38 * 10^{-3} = 0,053 \text{ mol/L}$$

$$x^2 + K_B * x - K_B * c_0 = 0$$

$$x = 5,45 * 10^{-6}$$

$$[\text{OH}] = 5,45 * 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}] = -\log(5,45 * 10^{-6}) = 5,26$$

$$\text{pH} = 8,74$$

6. Lequel des indicateurs suivants est le plus approprié pour ce dosage ?

Justifiez votre choix.

AT1

Indicateur coloré	Domaine de virage
Méthylorange	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	5,5 – 7,5
Phénolphtaléine	8,0 – 10,0
Alizarine	11,0 – 12,4

La phénolphtaléine, car le pH au point d'équivalence se situe dans le domaine de virage de cet indicateur.