

Epreuve écrite

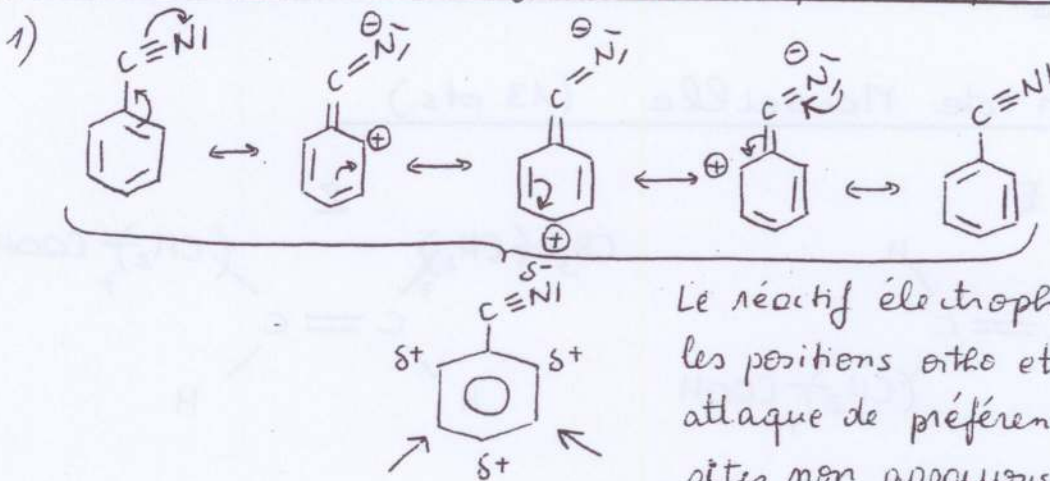
Examen de fin d'études secondaires

Section:

Branche:

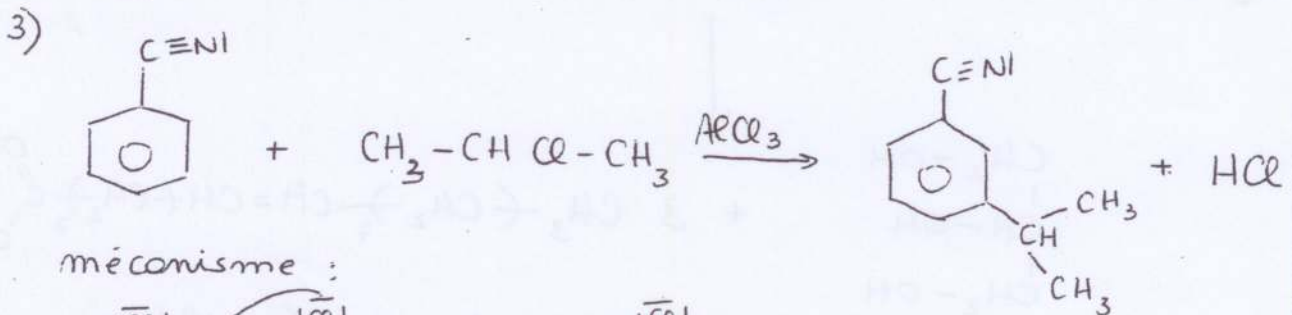
CORRIGÉ

I) Substitution dans le cycle aromatique : (9pts.)

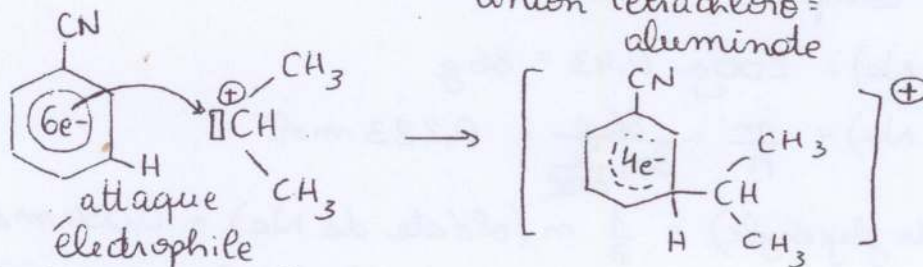
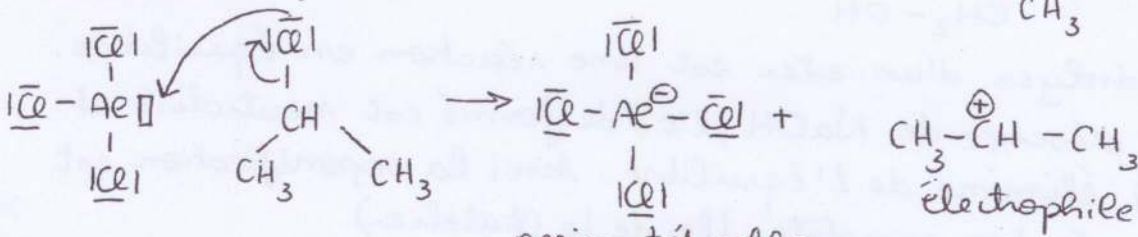


Le réactif électrophile évite les positions ortho et para et attaque de préférence les sites non appauvris en e^- , c'est-à-dire la position méta.

2) Dans le benzonitrile le cycle est globalement appauvri en densité électronique, la SE est donc ralentie par rapport au benzène.



mécanisme :

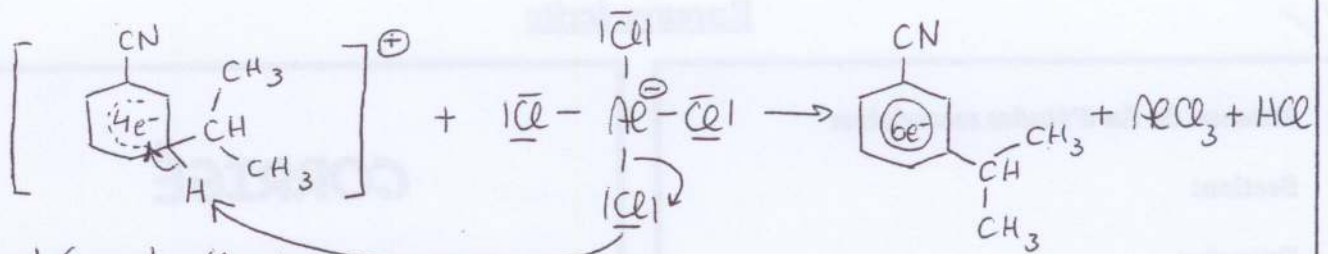


L'électrophile se fixe par liaison dative en prélevant $2 e^-$ dans le nuage π du benzonitrile, ce qui supprime l'aromaticité.

3

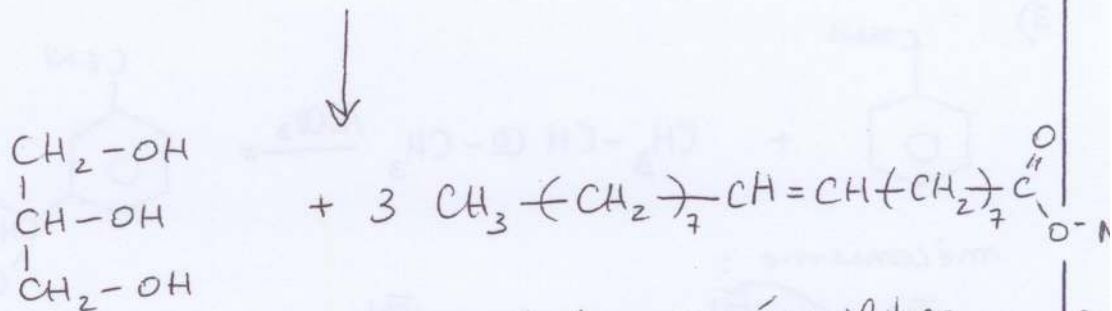
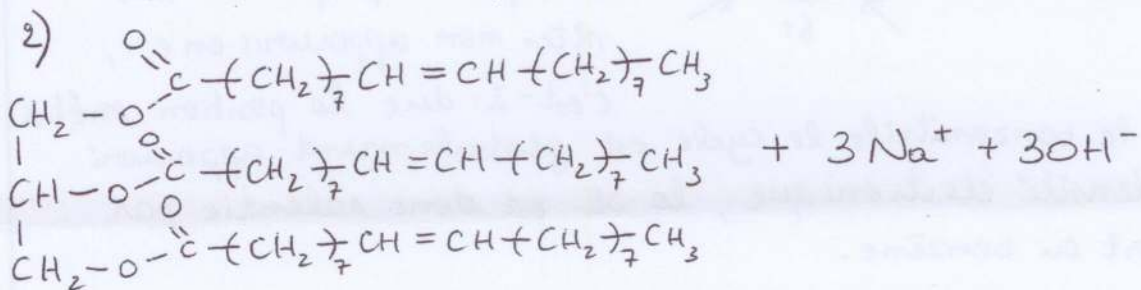
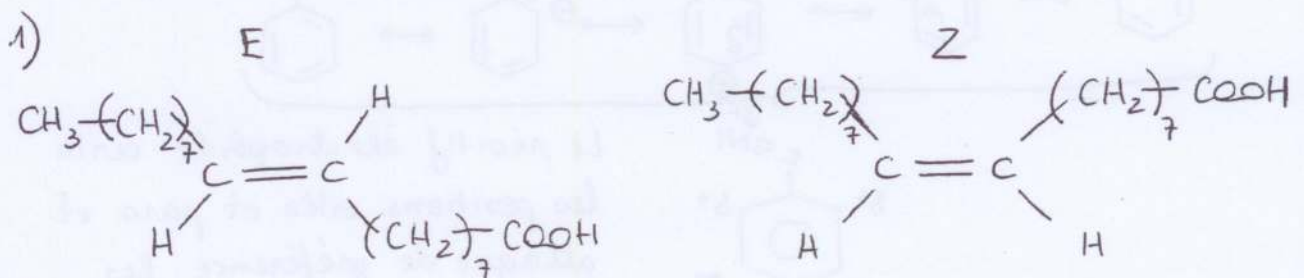
1

5



départ électrofuge de H^+ et restitution de l'aromaticité avec régénération de AlCl_3 .

II Savon de Marseille (13 pts.)



3) L'hydrolyse d'un ester est une réaction en équilibre. En présence de NaOH , l'acide formé est neutralisé et ainsi éliminé de l'équilibre. Ainsi la saponification est une réaction complète. (loi de Le Chatelier)

4) $m(\text{oléate de Na}) = 200\text{g} \cdot 0,43 = 86\text{g}$

$$m(\text{oléate de Na}) = \frac{m}{M} = \frac{86\text{g}}{304 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,283\text{mol}$$

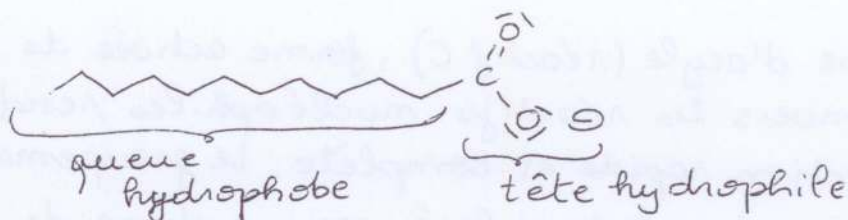
$$m(\text{trioléate de glycéryle}) = \frac{1}{3} m(\text{oléate de Na}) = 0,094\text{mol}$$

$$m(\text{trioléate de glycéryle}) = m \cdot M = 0,094\text{mol} \cdot 884 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 83,1\text{g}$$

$$m(\text{huile}) = \frac{m(\text{ester})}{\%m} \cdot 100\% = \frac{83,1\text{g}}{78\%} \cdot 100\% = 106,54\text{g}$$

$$V(\text{huile}) = \frac{m}{\rho} = \frac{0,10654\text{kg}}{0,92 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 0,116\text{L}$$

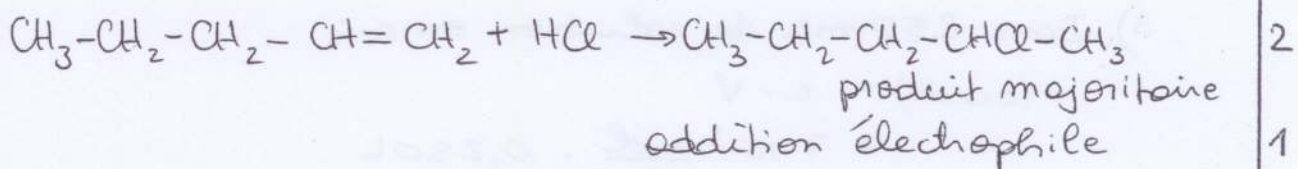
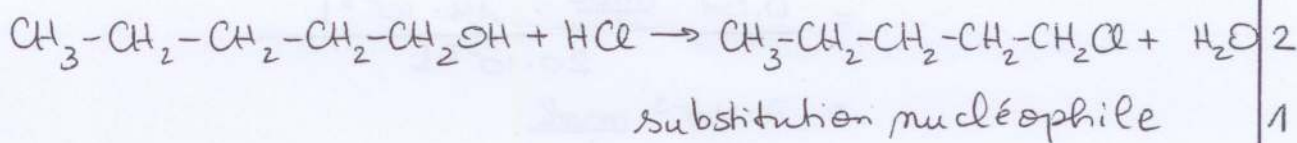
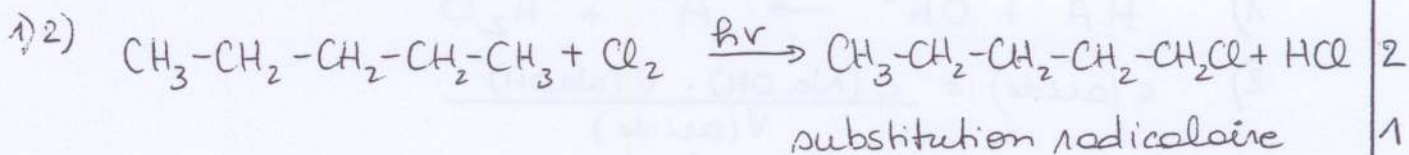
5)



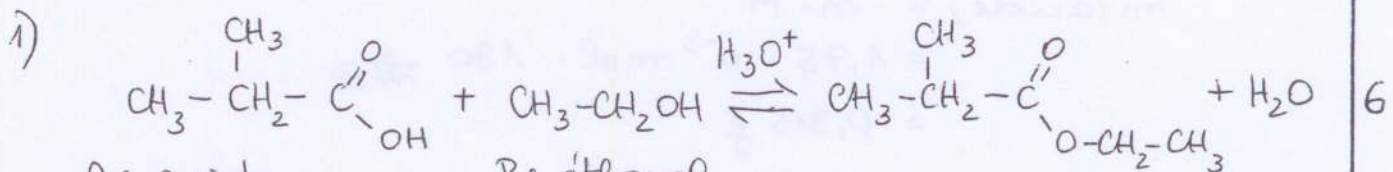
Le pouvoir nettoyant des savons est déterminé par la structure électronique de l'anion carboxylate qui comporte 2 parties :

- la "tête hydrophile" constituée par $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}^-$ qui est attiré par les dipôles de l'eau.
- la "queue hydrophobe" ou lipophile constituée par la chaîne carbonée qui est apolaire et repoussée par les dipôles de l'eau. Cette queue lipophile peut s'accrocher aux gouttelettes d'huile p. ex.

III Halogénoalcanes (9 pts.)



IV Ester (9 pts.)



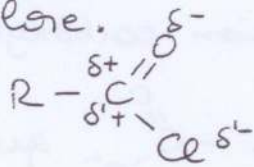
A : acide
2-méthylpropanoïque

B : éthanol

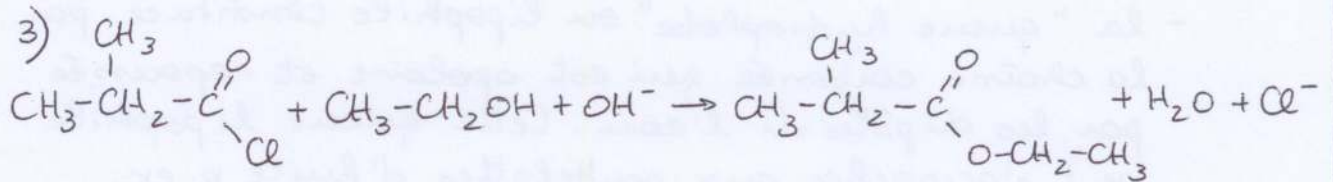
mécanisme : p. 56-57

remplacer -R par $-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$
et -R' par $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

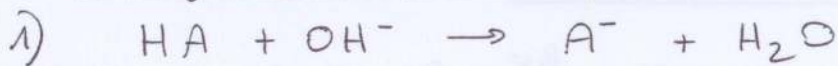
- 2) Un chlorure d'acyle (réactif C), forme activée de l'acide envers les réactifs nucléophiles rend l'estérification rapide et complète. Le groupement -OH de l'acide est remplacé par un atome de chlore.



L'atome de carbone est considérablement appauvri en e^- et transformé en puissant centre électrophile à cause de la polarisation des liaisons C=O et C-Cl.



V Titrage de l'aspirine (20 pts.)



2)
$$c(\text{acide}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{acide})}$$

$$= \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 14 \cdot 10^{-3} \text{L}}{20 \cdot 10^{-3} \text{L}}$$

$$= 7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- 3) Dans 250 mL de solution on a :

$$n(\text{acide}) = c \cdot V$$

$$= 7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,250 \text{L}$$

$$= 1,75 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

$$m(\text{acide}) = n \cdot M$$

$$= 1,75 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot 180 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 0,315 \text{g}$$

- 4) pH d'un acide faible :

$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$

$$x^2 + 3,16 \cdot 10^{-4} - 2,21 \cdot 10^{-6} = 0$$

avec $K_a = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4}$
 $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$
 $c_0 = 7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= -\log 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2,87$$

5) pH au pt. d'équivalence : pH d'une base faible

$$c(A^-) = \frac{c_0(HA) \cdot V(HA)}{V_{tot.}} \quad \text{avec } n(A^-) = n_0(HA)$$
$$= \frac{7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{L}}{34 \cdot 10^{-3} \text{L}}$$
$$= 4,12 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$x^2 + K_b x - K_b \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [OH^-]$$
$$K_b = 10^{-(14-3,5)} = 3,16 \cdot 10^{-11}$$
$$c_0 = 4,12 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$x = [OH^-] = 3,61 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$
$$= -\log \frac{10^{-14}}{3,61 \cdot 10^{-7}}$$
$$= 7,56$$

6) On est en présence d'un mélange tampon
avec $[HA] = [A^-]$

$$\text{d'où : } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$
$$pH = pK_a$$
$$pH = 3,5$$

7) L'indicateur adopté est le rouge de phénol, car le pH
au pt. d'équivalence se situe dans le domaine de virage.

8) pH d'une base forte (base faible = négligée)

$$V(\text{NaOH}) \text{ en excès} = 20 \text{ mL} - 14 \text{ mL} = 6 \text{ mL}$$

$$n(\text{NaOH}) \text{ en excès} = c \cdot V = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,006 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[OH^-] = \frac{n(\text{NaOH}) \text{ en excès}}{V_{tot}}$$
$$= \frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,054 \text{ L}}$$
$$= 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$
$$= 2,95$$

$$pH = 14 - 2,95$$
$$= 11,05$$