

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE (6 points)

1. Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :
 - 1.1. La réaction d'un alcool avec un chlorure d'acyle est une réaction :
a) athermique b) limitée c) rapide.
 - 1.2. Une amine primaire $R - NH_2$ est un réactif :
a) électrophile b) nucléophile c) acide.
 - 1.3. La réaction de saponification est :
a) totale b) limitée c) rapide.
2. Un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée a une masse molaire de 102 g.mol^{-1} .
 - 2.1. Déterminer sa formule brute.
 - 2.2. Donner les formules semi-développées de tous les isomères de cet acide.
Nommer chacun de ces isomères.
 - 2.3. L'un de ces isomères est une molécule chirale. De quel isomère s'agit-il ? Justifier.
Donner une représentation en perspective de ses deux énantiomères.
 - 2.4. On fait réagir sur l'acide 2-méthylbutanoïque un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5 pour former un composé organique B.
 - 2.4.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
Nommer le composé organique B formé.
 - 2.4.2. Le composé B précédent est traité à froid par une solution de 2,3-diméthylbutan-2-ol.
Écrire l'équation-bilan de la réaction et préciser le type de réaction concerné.
Nommer le produit organique formé.
 - 2.4.3. Le même composé B est traité à froid par l'ammoniac.
Donner la formule semi-développée et le nom du produit organique formé.
 - 2.5. On fait maintenant agir sur l'acide 2-méthylbutanoïque un agent déshydratant puissant, l'oxyde de phosphore P_4O_{10} .
Donner la formule semi-développée et le nom du produit formé.
A quelle famille de produits appartient-il ?

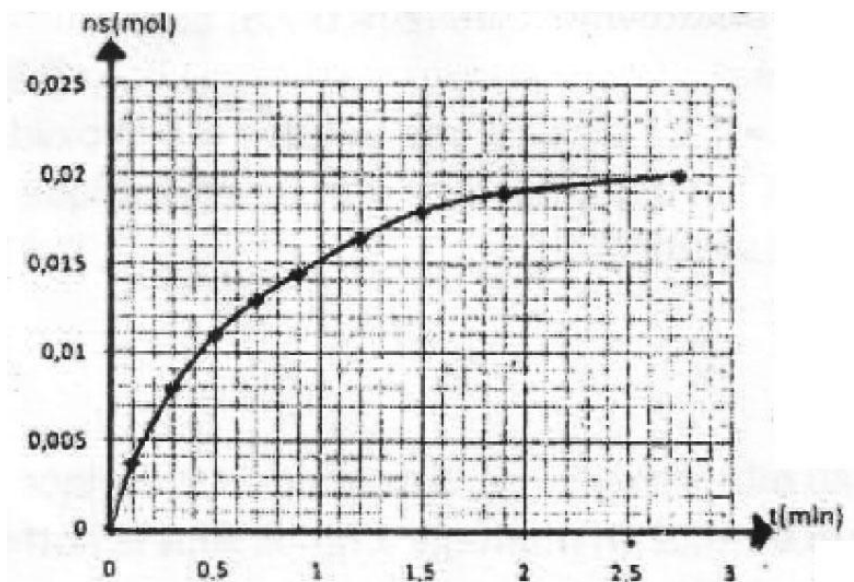
Données : Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : C : 12 ; H : 1 ; O : 16.

EXERCICE 2 : CHIMIE GÉNÉRALE (4 points)

On veut étudier la cinétique de la réaction entre la solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$).

Pour cela, on verse 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 40 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Il se dégage du dioxyde de soufre (SO_2), et le mélange blanchit progressivement par la formation du soufre solide.

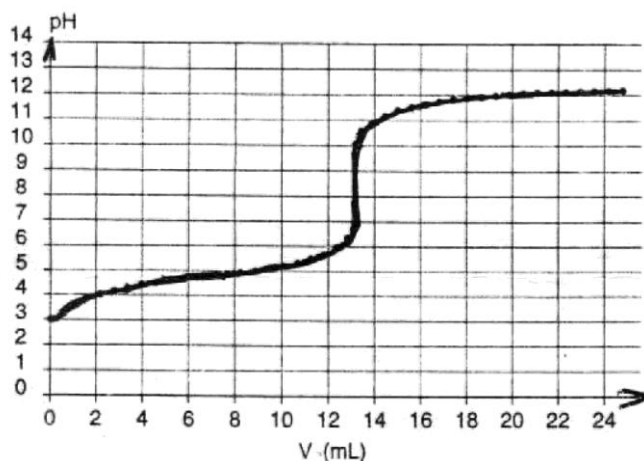
1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
2. L'étude de l'évolution de la formation du soufre en fonction du temps conduit à la courbe ci-dessous, où n_s représente la quantité de matière de soufre formé.



- 2.1. Déterminer la valeur limite de n_s .
Quel est le réactif en excès ?
- 2.2. Définir la vitesse moyenne de formation du soufre, et calculer sa valeur entre les instants $t_0 = 0$ et $t_1 = 1,5$ min.
- 2.3. Calculer la vitesse instantanée de formation du soufre à la date $t_1 = 1,5$ min.
- 2.4. A partir de la courbe ci-dessus, donner l'allure de la courbe de disparition du thiosulfate de sodium.
3. On reprend l'expérience précédente avec une nouvelle solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 3 \text{ mol.L}^{-1}$, tout en conservant les mêmes volumes de réactifs et la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium.
 - 3.1. Dire, en justifiant la réponse, si la valeur limite n_s trouvée à la question 2.1 est modifiée.
 - 3.2. La vitesse de formation du soufre est-elle également modifiée ?

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES (6 points)

1. Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :
 - 1.1. Dans le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$, l'eau est un acide :
 - a) fort
 - b) faible
 - c) indifférent.
 - 1.2. Entre deux acides faibles, le plus fort est celui qui a :
 - a) le plus grand pK_a
 - b) le plus petit K_a
 - c) le plus petit pK_a .
2. A 25°C , on prépare 100 mL d'une solution S, en diluant 10 fois un volume de vinaigre (dont l'acide éthanóique est l'élément essentiel). On dose ensuite 10 mL de la solution S par une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium. Les valeurs du pH de la solution sont données par un pH-mètre. La courbe de variation du pH de la solution en fonction du volume V de la solution basique versée est donnée ci-dessous.



- 2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 2.2. Définir l'équivalence acido-basique.
 - 2.2.1. Déterminer, par la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence.
 - 2.2.2. A l'équivalence :
 - Quelles sont les espèces chimiques majoritaires ?
 - La solution est-elle acide ou basique ? Justifier.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire C en acide éthanóique de la solution S .
En déduire la concentration molaire C_0 en acide éthanóique du vinaigre.
- 2.4. Déterminer graphiquement le pH de la solution à la demi-équivalence du dosage.
Donner trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence.
Comment appelle-t-on ce type de solution ?
- 2.5. Si le dosage précédent avait été colorimétrique, quel serait l'indicateur coloré approprié choisi dans la liste ci-dessous ; indiquer l'évolution de la teinte lors du virage :
 - Hélianthine : rouge [3,1-4,4] jaune ;
 - Bleu de bromothymol : jaune [6,0-7,6] bleu ;
 - Phénolphtaléine : incolore [8,2-10,0] rouge violacé.
- 2.6. Montrer comment préparer 100 mL de solution de pH = 4,8 à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution d'acide éthanóique de même concentration. Préciser le volume de chaque solution.

Données : $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

EXERCICE 4 : TYPE EXPÉRIMENTAL (4 points)

On introduit dans un ballon 12,2 g d'acide benzoïque, 40 mL de méthanol, 3 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise ensuite un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant une heure.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu, et donner deux de ses caractéristiques.
2. Dans cette expérience, quel est le rôle de chacun des éléments suivants :

a) Montage à reflux	b) Hotte	c) Acide sulfurique	d) Pierre ponce.
---------------------	----------	---------------------	------------------

3. Montrer que l'un des réactifs est en excès.

Quel intérêt y a-t-il à utiliser un réactif en excès ?

4. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 50 mL d'eau distillée froide. On obtient alors deux phases. Celle qui contient le produit a une masse $m = 10,2$ g.

4.1. Faire le schéma d'une ampoule à décanter avec les deux phases ci-dessus que l'on précisera.

4.2. Quelle serait la masse d'ester obtenue si la réaction était totale ?

En déduire le rendement de la réaction.

Données : Tableau de solubilité dans l'eau et des masses volumiques des composés.

Composé	Masse volumique (en g.cm^{-3})	Solubilité dans l'eau	Masse molaire (en g.mol^{-1})
Acide benzoïque	1,3	Peu soluble	122
Méthanol	0,8	Soluble	32
Benzoate de méthyle	1,1	Insoluble	136

Données : Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : C : 12 ; H : 1 ; O : 16.