

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE (6 points)

- Définir : composé carbonylé.
Donner un exemple en écrivant sa formule semi-développée.
- Un composé organique oxygéné A de masse molaire $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ contient 62,2% de carbone ; 13,6% d'hydrogène.
 - Déterminer les masses approximatives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
 - En déduire la formule brute de A
 - Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. Montrer qu'il existe cinq formules semi-développées pour A.
 - On fait subir à ce composé de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ une oxydation ménagée qui conduit à un composé B pouvant réagir sur la 2,4-DNPH pour donner un précipité jaune.
Pourquoi ce seul test ne permet-il pas de trouver sans ambiguïté la formule semi-développée de A ?
 - Le composé B ne réagit pas sur la liqueur de Fehling. Montrer que ce constat permet de lever l'ambiguïté précédente.
Donner les formules semi-développées des composés A et B.
Les nommer respectivement.
 - Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A avec l'ion MnO_4^- en milieu acide.

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

EXERCICE 2 : CHIMIE GÉNÉRALE (4 points)

- On étudie la cinétique de l'estérification en prenant dix éprouvettes graduées identiques. Dans chacune d'elles, on réalise le mélange liquide de $5,9 \text{ cm}^3$ constitué de $4\cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide méthanoïque et de $4\cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de pentan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique, qui sont immédiatement introduits dans l'eau glacée à 0°C . A l'instant $t = 0$, on plonge toutes les éprouvettes dans l'eau bouillante à température constante. A chaque instant t , on sort une éprouvette de l'eau bouillante et on la replonge dans l'eau glacée, puis on dose la quantité d'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium.
 - Définir : facteur cinétique et donner un exemple.
Ce facteur cinétique modifie-t-il la limite d'estérification ?
 - Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite dans chaque éprouvette.
 - A quoi sert l'eau glacée ? L'eau bouillante ?
 - Donner l'expression de la quantité de matière n_e d'ester formé à chaque instant en fonction de celle de l'acide disparu n_a .
En déduire l'expression de la concentration d'ester formé.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe $[\text{Ester}] = f(t)$ (Voir la figure ci-dessous).

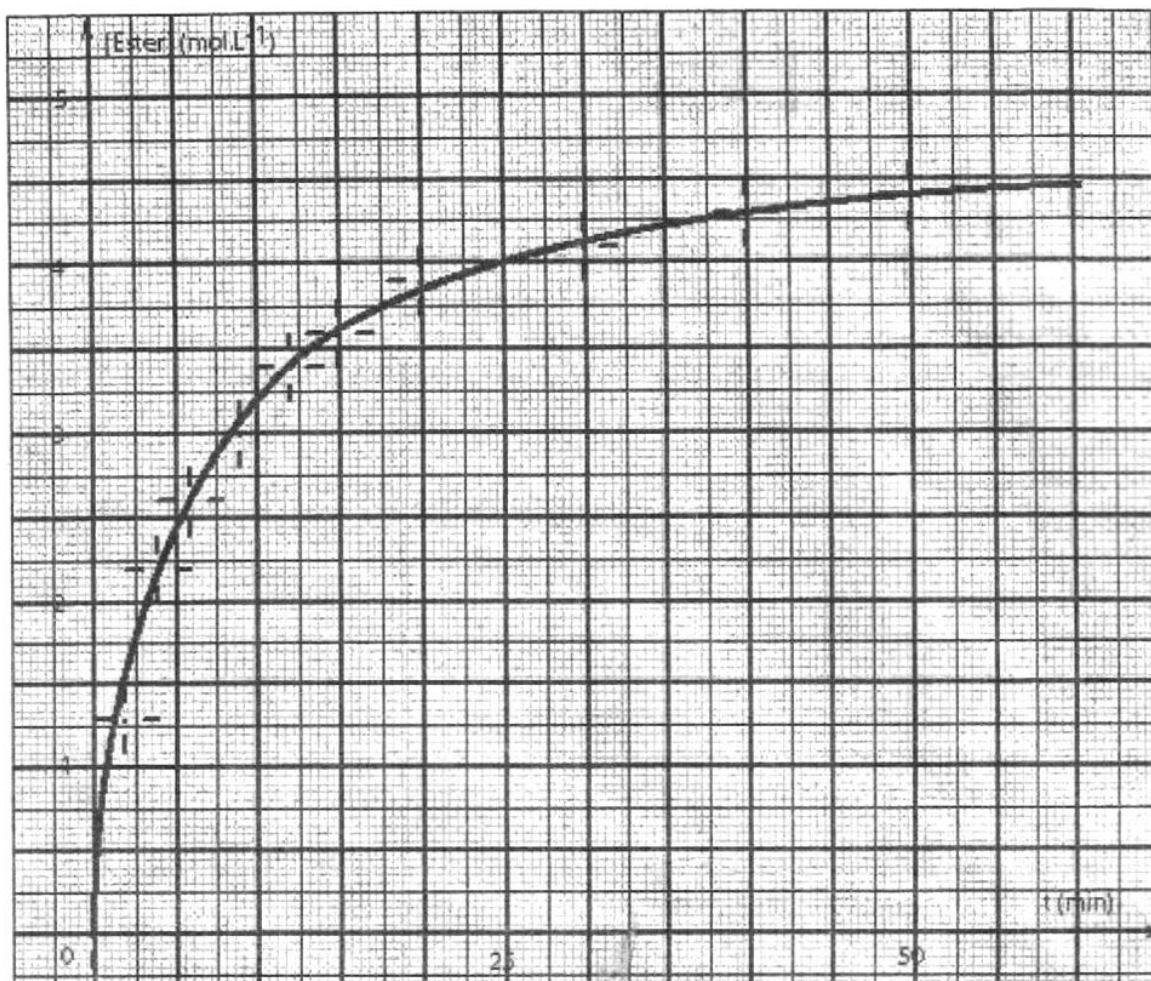


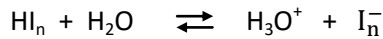
Figure : Tracé de la courbe $[\text{Ester}] = f(t)$

- 1.5. Quelle est l'allure de la courbe ?
- 1.6. Calculer la vitesse de formation de l'ester à l'instant $t = 20$ min.
2. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :
$$E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$
, avec E_n en eV et n , entier supérieur ou égal à 1.
 - 2.1. Donner l'énergie d'ionisation, en eV, de l'atome d'hydrogène.
 - 2.2. Déterminer l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer par choc l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental ($n = 1$) à son premier niveau excité ($n = 2$).

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

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES (6 points)

1. Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide-base suivant la réaction :



Ce couple $\text{HI}_n / \text{I}_n^-$ a un $\text{pK}_a = 5$. La forme acide HI_n de cet indicateur est rouge en solution. La forme basique I_n^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge, si $[\text{HI}_n] > 10 \times [\text{I}_n^-]$ et jaune si $[\text{I}_n^-] > 10 \times [\text{HI}_n]$.

- 1.1.** Définir : indicateur coloré ; teinte sensible.
1.2. Déterminer les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré.
2. Dans un erlenmeyer contenant un volume $V_A = 10$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire $C_A = 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on introduit quelques gouttes d'un indicateur coloré, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 2.1.** Exprimer les concentrations molaires des ions Na^+ et Cl^- présents dans le mélange.
2.2. A l'aide de l'équation d'électro neutralité, donner la concentration molaire des ions H_3O^+ restant dans le mélange en fonction du volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.
2.3. Déterminer la valeur V_{B1} de V_B qui correspond au début du virage de l'indicateur coloré.
2.4. Déterminer la valeur V_{B2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur coloré.
3. Cet indicateur coloré est utilisé pour doser 10 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique avec la solution de soude concentration molaire $C_B = 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 3.1.** En prenant le volume de soude $V_{B1} = 9,8$ cm³ et en supposant atteinte l'équivalence, calculer la concentration molaire C'_A de la solution d'acide chlorhydrique.
3.2. Évaluer alors la précision faite en arrêtant le dosage au début du virage de l'indicateur.
(Utiliser la formule : $\% = \frac{C_A - C'_A}{C_A} \times 100$).
3.3. Fait-on une précision significative en utilisant fin du virage de l'indicateur coloré ? Justifier la réponse.
3.4. Quelle étape du virage de l'indicateur coloré choisirez-vous pour déterminer le point d'équivalence de la réaction ? Justifier la réponse.

EXERCICE 4 : TYPE EXPÉRIMENTAL (4 points)

Ali désire doser un produit liquide qui sert à déboucher les tuyaux de canalisation.

Il peut lire sur l'étiquette :

« DANGER. Produit corrosif ; (contient de l'hydroxyde de sodium : soude caustique) ; solution : 20% ».

1. Ce produit est trop concentré pour être dosé sans danger. C'est pourquoi on prépare un litre de solution

diluée 50 fois.

- 1.1.** Déterminer le volume de la solution qu'il doit prélever.
1.2. Donner le mode opératoire de la préparation de la solution.
1.3. Citer deux précautions qu'il faut prendre lors de la préparation.

2. Ali veut réaliser un dosage pH-métrique d'un volume $V = 10,0$ mL de cette solution diluée, avec une solution d'acide sulfurique de concentration $C_a = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

2.1. Faire un schéma du montage.

2.2. Quelle opération doit-il effectuer avant de mesurer le pH de la solution ?

2.3. Lors du dosage, il ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher contenant la solution à doser.

Donner la raison de cet ajout.

Cet ajout a-t-il une influence sur le résultat du dosage ? Justifier la réponse.

2.4. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

2.5. L'équivalence est obtenue lorsque le volume d'acide est $V_a = 24$ mL.

En déduire la concentration C' de la solution diluée, puis la concentration C du produit commercial.