

6° La réaction est-elle qualifiée d'oxydation ménagée ? ou d'oxydation brutale ?

7° Ecrire la(les) équation(s) bilan(s) correspondant aux réponses des questions 5 et 6 en indiquant le(s) nom(s) du(des) produit(s) formé(s).

8° Parmi les réactifs suivants, lequel(lesquels) réagit (réagissent) positivement avec le(les) produit(s) de la réaction d'oxydation précédente :

Papier pH ? indicateur coloré ? réactif de SCHIFF ? DNPH (dinitro-2,4 phénylhydrazine) ? liqueur de FEHLING ?

Indiquer brièvement l'effet observé.

Nota : Les candidats sont autorisés à utiliser des règles à calcul, des tables numériques et des calculatrices de poche à entrée unique par clavier, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. Afin de prévenir les risques de fraude, l'échange des calculatrices entre les candidats pendant les épreuves est interdit, de même que l'usage des notices fournies par les constructeurs.

ANNEE 1989.

Les candidats traiteront les quatre exercices.

Avertissement :

1° Il sera tenu compte de la qualité de la présentation des copies et de l'orthographe.

2° On donne les masses molaires atomiques suivantes :

$$\begin{array}{ll} M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1} & M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1} \\ M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1} & M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1} \end{array}$$

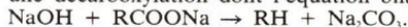
Exercice n° 1 :

1) Au cours du dosage d'un mono acide carboxylique saturé A par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, il a fallu verser 250 ml de solution basique pour obtenir l'équivalence. On évapore à sec : le résidu solide obtenu, c'est-à-dire le carboxylate de sodium formé, a une masse de 2,05 grammes.

— Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'un acide carboxylique sur l'hydroxyde de sodium.

— Calculer la masse molaire moléculaire du carboxylate de sodium formé, en déduire la formule et le nom de l'acide A.

2° On chauffe le carboxylate de sodium obtenu en présence de chaux sodée (dont le principe actif est l'hydroxyde de sodium qu'elle contient) : il se produit une décarboxylation dont l'équation bilan s'écrit :



— Donner la nature de ce gaz et calculer le volume recueilli (volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience $V_0 = 24 \text{ l.mol}^{-1}$).

Exercice n° 2 :

1° On transforme 1 litre de vin en vinaigre par oxydation biologique : ce vinaigre est assimilé à une solution d'acide éthanoïque.

— Ecrire l'équation-bilan de cette oxydation.

2° La constante d'acidité du couple acide-base conjuguée contenu dans ce vinaigre est $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

La mesure du pH de ce vinaigre donne $\text{pH} = 2,38$.

— Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans ce vinaigre.

— En déduire la quantité N_o d'acide éthanóique produite par oxydation d'un litre de vin.

3° On prélève un volume V_o de ce vinaigre, égal à 10 cm^3 .

a) Quel volume V_1 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ doit-on ajouter pour obtenir une solution de $\text{pH} = 4,76$?

b) Quel volume V_2 de la même solution d'hydroxyde de sodium aurait-il fallu ajouter aux 10 cm^3 de vinaigre pour obtenir l'équivalence ?

c) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel choisiriez-vous pour repérer le point d'équivalence ?

| Indicateurs | Zones de virage en unité pH |
|---------------------|-----------------------------|
| Helianthine | 3,2 à 4,4 |
| Bleu de bromothymol | 6 à 7,6 |
| Phénolphthaleine | 8,2 à 10 |

Exercice n° 3 :

1° Par oxydation ménagée d'un composé organique A on obtient un composé B de formule brute C_6H_8O dont la chaîne carbonée est linéaire ; ce composé B donne un précipité jaune avec la dinitro 2-4 phenylhydrazine et un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling à chaud.

— En déduire la nature des composés A et B ; donner leurs noms et leurs formules semi-développées.

2° L'oxydation du composé B par une solution de bichromate de potassium en milieu acide conduit à la formation d'un composé C.

— Donner le nom du composé C ainsi que sa formule semi-développée.

— Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a permis d'obtenir le composé C à partir du composé B.

3° Le composé C réagit avec un alcool D pour donner un composé E de masse moléculaire 116 g.mol^{-1} et de l'eau.

— Donner les noms et les formules semi-développées des composés D et E.

— Donner l'équation-bilan de la réaction.

4° En faisant réagir le composé C sur le pentachlorure de phosphore (PCl_5) on obtient un dérivé F qui peut réagir sur le composé A.

— Donner le nom et la formule semi-développée du dérivé F obtenu.

— Ecrire l'équation-bilan de la réaction de F sur A et donner le nom du composé obtenu G.

5° Citer deux autres composés permettant de préparer également le composé G à partir du composé A.

— Ecrire les équations-bilans des deux réactions correspondantes.

Exercice n° 4 :

En prenant l'exemple de la synthèse du chlorure d'hydrogène ou celui de la chloration du méthane, nommer les trois types d'actes élémentaires d'une réaction en chaîne et écrire les équations correspondantes.

Nota : Les candidats sont autorisés à utiliser des règles à calcul, des tables numériques et des calculatrices de poche à entrée unique par clavier, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. Afin de prévenir les risques de fraude, l'échange des calculatrices entre les candidats pendant les épreuves est interdit, de même que l'usage des notices fournies par les constructeurs.

ANNEE 1990

Les candidats traiteront les trois exercices.

Avertissement. Il sera tenu compte de la qualité de la présentation des copies et de l'orthographe.

Exercice n° 1 :

1° Soit une solution aqueuse (B) d'ammoniac de concentration $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ dont le pH est égal à 10,6.

a) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.

b) Calculer le pourcentage de molécules d'ammoniac ayant réagi avec l'eau.

2° On dose un volume $V_B = 20$ ml de cette solution d'ammoniac par une solution (A) d'acide chlorhydrique; l'équivalence est obtenue lorsque l'on a versé un volume $V_A = 23,6$ ml de la solution acide.

— Calculer la concentration C_A de la solution d'acide chlorhydrique.

3° On mélange un volume $V_1 = 10$ ml d'une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ et un volume $V_2 = 20$ ml d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹; le pH de la solution obtenue est égal à 8,2.

a) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.

b) En déduire le pKa du couple acido-basique.

4° Retrouver la valeur du pKa à partir des données du 1°.

Exercice n° 2 :

Le propanal et la propanone sont des isomères.

1° Donner leur formule brute et leurs formules semi-développées planes.

2° a) Si on fait réagir sur chacun d'eux la DNPH qu'observe-t-on ?

b) Si on fait réagir sur chacun d'eux le nitrate d'argent ammoniacal qu'observe-t-on ? Dans le cas d'une éventuelle réaction citer les couples redox mis en jeu.