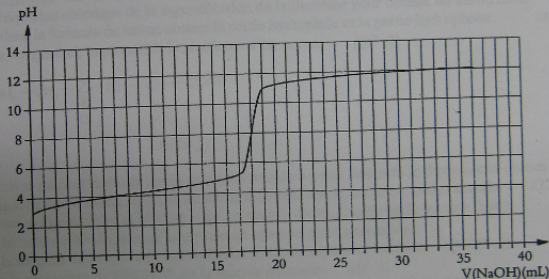


[QC = question de cours ; AT = application et transfert ; EN = exercice numérique]

I. Acide benzoïque (16 pts.)

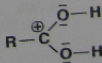
- 1) a) Sachant que le groupement carboxylique dans l'acide benzoïque exerce un effet M' , dresser les formes contributives à la mésomérie de l'acide benzoïque et prévoir ainsi la position d'un deuxième substituant. (AT : 3)
- b) Etudier alors le mécanisme de la chloration de l'acide benzoïque. (QC : 4)
- 2) Etablir les équations chimiques pour les réactions suivantes et nommer les produits organiques. (AT/QC : 3)
- a) L'acide benzoïque réagit avec le pentachlorure de phosphore pour donner un produit organique X.
- b) X réagit avec un excès d'ammoniac pour donner un produit organique Y.
- 3) On réalise le titrage d'un volume de 50,0 ml d'une solution d'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M. On obtient la courbe de titrage suivante :



- a) Déterminer graphiquement le point d'équivalence. En déduire la concentration molaire initiale de l'acide benzoïque ainsi que sa concentration massique en g/l. (EN : 3)
- b) Vérifier par un calcul le pH au point d'équivalence. (EN : 3)

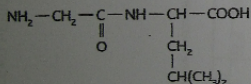
II. Ion carbénium (10 pts.)

- 1) L'addition du bromure d'hydrogène sur le hex-1-ène donne un mélange de deux composés bromés, mais un de ces composés est très majoritaire. Expliquer cette sélectivité en étudiant la formation intermédiaire d'ions carbénium. (QC : 5)
- 2) Lors de l'estérification d'un acide carboxylique R-COOH avec le méthanol CH₃OH en présence de H₂SO₄ concentré comme catalyseur, il se forme passagèrement l'ion carbénium montré ci-contre. Développer la suite du mécanisme menant vers l'ester final. (QC : 5)



III. Réactions d'hydrolyse (24 pts.)

- 1) La formule brute d'un ester E est $C_4H_8O_2$.
- Trouver toutes les formules semi-développées possibles pour E. (AT:2)
 - L'hydrolyse de E donne un composé A et un alcool B.
B réagit avec le dichromate de potassium en solution acide pour donner une cétone.
Trouver la formule chimique et le nom de A et de B. (AT:2)
 - Etablir le système rédox de B avec le dichromate de potassium. (AT:4)
 - L'hydrolyse de E est une réaction réversible. Comment peut-on, en général, déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse? (QC:2)
- 2) La linoléine est un triglycéride formé à partir de l'acide linoléique, un acide gras insaturé de formule $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.
- Dresser l'équation chimique de la saponification de la linoléine pour obtenir un savon mou.
Marquer dans la formule du savon obtenu la partie hydrophile et la partie hydrophobe. (AT:4)
 - Expliquer, en général, la propriété émulsifiante d'un savon. (QC:2)



- Par hydrolyse on peut restituer les deux acides aminés à partir desquels le dipeptide ci-dessus a été formé. Indiquer les formules et les noms scientifiques de ces deux acides aminés. (AT:3)
L'un de ces acides aminés, la glycine (Gly), n'est pas chiral, l'autre est la leucine (Leu).
- Donner la formule développée de la leucine en solution nettement acide.
Donner la formule développée de la leucine en solution nettement basique. (QC/AT:2)
- Dessiner la projection de FISCHER de la leucine naturelle. (AT:1)
- Représenter la conformation la moins stable de la leucine naturelle en projection de NEWMAN le long de l'axe $C_2 \rightarrow C_3$. (AT:1)
- On réalise un mélange de leucine et de glycine. Trouver tous les dipeptides susceptibles de se former en utilisant les abréviations Leu et Gly. (AT:1)

IV. Calcul de pH (10 pts.)

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :

- solution de nitrate de vanadium (III) 0,2 M (EN:2)
- solution d'hypobromite de sodium de concentration massique 2,38 g/l (EN:3)
- solution d'acide lactique avec un degré de dissociation $\alpha = 2,90\%$ (EN:4)
- solution de fluorure d'ammonium 0,25 M. (EN:1)