

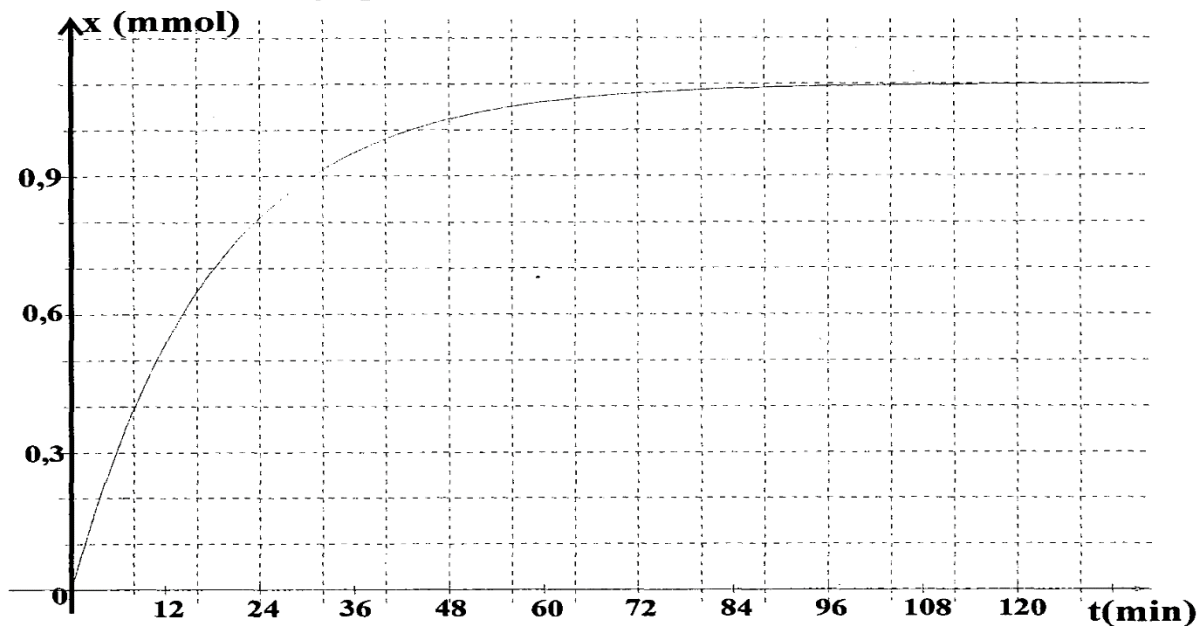
EXERCICE 1

A une température fixe θ , on réalise l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$;

Il s'agit d'une transformation chimique totale modélisée par l'équation :



A $t=0s$, on mélange un volume $V_1=0,1L$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1=5.10^{-2}mol.L^{-1}$ avec $V_2=0,01L$ de solution de peroxydisulfate de potassium de concentration C_2 . après homogénéisation du mélange, on suit expérimentalement l'évolution au cours du temps de l'avancement x de cette réaction. On donne le graphe suivant :



1°) Définir puis déterminer à partir du graphe :

a- La vitesse initiale de la réaction à $t=0s$.

b- Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

c- La vitesse de la réaction à $t_{1/2}$.

d- Justifier l'évolution de la réaction au cours du temps.

2°) L'ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ étant le réactif limitant, déterminer sa concentration initiale $[S_2O_8^{2-}]_0$ ainsi que celle dans le mélange réactionnel C_2 à $t=0s$: (utiliser un tableau descriptif d'évolution).

3°) Calculer la concentration dans le mélange réactionnel des ions iodure en fin de réaction.

4°) On réalise le même mélange que précédemment et on lui ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer II. On maintient la température à la valeur θ . Dans ce cadre de cette expérience, il est question de tracer la courbe ζ_2 illustrant l'évolution de l'avancement x de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate ; pour cela il est demandé :

a- De comparer, en le justifiant, les vitesses initiales de la réaction dans les deux expériences.

b- D'en déduire un tracé approximatif, de la tangente à la courbe ζ_2 à la date $t=0s$.

c- De donner un tracé approximatif de la courbe.

EXERCICE 2

L'oxydation des ions I^- par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est une réaction totale est lente d'équation bilan : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ (1)

Le diiode I_2 est de couleur jaune-brunâtre.

Expérience N°1 :

On dispose de deux béchers (A) et (B) correspondant à la description de figure -1- :

A une date $t=0\text{s}$ on mélange les contenus des deux bécher.

1°) Le mélange réactionnel prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps.

Préciser, en le justifiant, lequel des deux caractères de la réaction (1), lente ou totale, est confirmée par cette observation ?

2°) Détermination de la quantité de diiode formée à différentes dates t :

On effectue régulièrement, à partir du mélange réactionnel, un prélèvement de **10mL** auquel on ajoute de l'eau glacée puis on y détermine la quantité de diiode formée à l'aide d'un dosage approprié. Ceci permet de tracer la courbe $[\text{I}^-] = f(t)$ représentée sur la figure -2-.

a- Préciser si t correspond à :

- la date à laquelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau glacée.
- la date à laquelle l'équivalence est atteinte au cours du dosage.

b- L'un des deux réactifs est en défaut. Déduire, à partir du graphe, s'il s'agit de I^- ou de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

c- Déterminer, en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la vitesse volumique de disparition de I^- à la date $t=0\text{s}$. la méthode utilisée sera indiquée sur la courbe de la figure-2-.

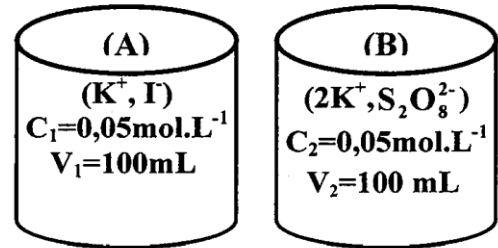
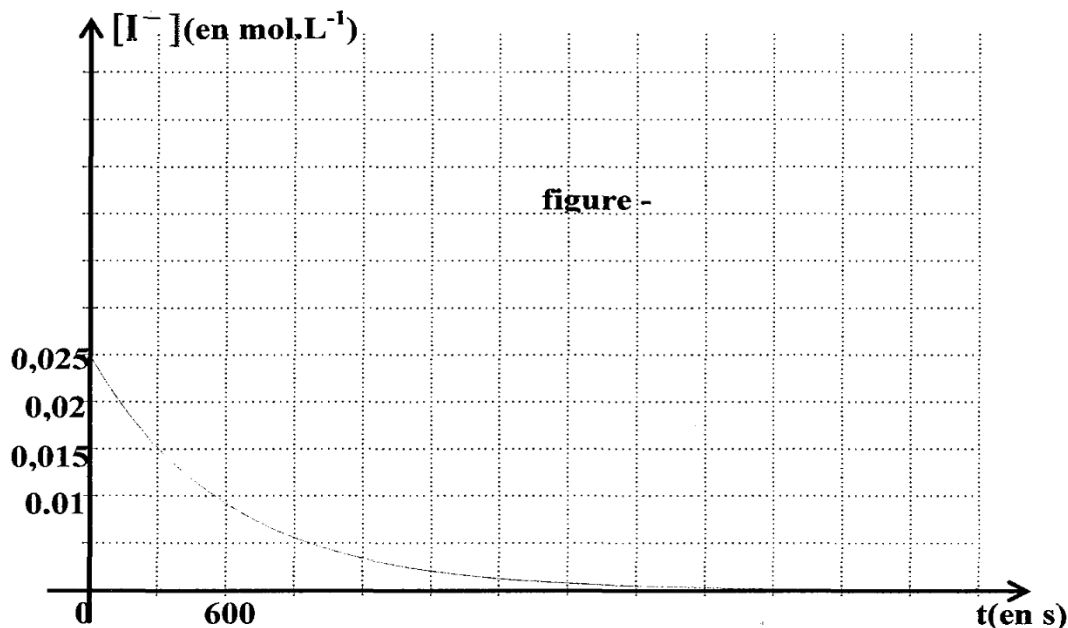


Figure -1-



Expérience N°2 :

On refait l'expérience précédente en procédant de la manière suivante :

Au contenu du bêcher (A), on commence par ajouter 1,652g de cristaux d'iodure de potassium **KI** que l'on dissout jusqu'à obtenir une solution limpide et homogène ; et à une date $t=0s$, on mélange les contenus des deux bêchers.

On suppose que la dissolution des cristaux n'a pas entraîné un changement du volume dans le bêcher (A) qui reste égal à 100mL

3°) Dans le cadre de **l'expérience N°2**, il est question de tracer la courbe sur la figure -2-. Pour cela il est demandé :

- D'effectuer les calculs nécessaires ;
- De comparer, en le justifiant, les vitesses initiales de disparition des ions iodures dans les deux expériences et d'en déduire un tracé approximatif de la tangente (T_2) à la courbe $[I^-] = f(t)$ à la date $t=0s$;
- De tracer la courbe.

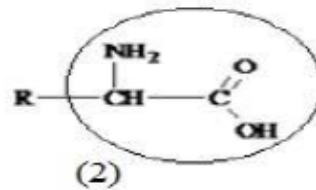
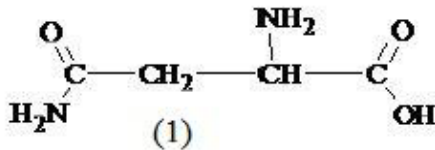
On donne les masses molaires atomiques suivantes :

$$M(K)=39,1g.mol^{-1} ; M(I)=126,1g.mol^{-1}$$

EXERCICE 3

L'épilepsie est une des maladies neurologiques les plus fréquentes dans le monde. L'asparagine permet de maintenir l'équilibre du système nerveux central, prévenant les états de surexcitation et de sous-excitation. Elle diminue ainsi le nombre de crises d'épilepsie.

1. La formule semi-développée de l'asparagine est donnée ci-contre (1).



Dans la suite, pour simplifier, on adoptera la formule (2) et on supposera que le groupe d'atomes R est sans influence sur les propriétés chimiques du groupe encadré.

- 1.1. Reproduire la formule (2) sur la copie et nommer le groupe fonctionnel encadré. (0,5 pt)
- 1.2. Définir un atome de carbone asymétrique. Marquer d'un astérisque (*) l'atome de carbone asymétrique de la formule reproduite sur la copie. (0,5 pt)
- 1.3. Représenter en perspective les deux énantiomères de l'asparagine. (0,5 pt)
2. On dissout maintenant 400 mg d'asparagine pure dans 100 mL d'eau distillée.
 - 2.1. Calculer la concentration molaire de la solution obtenue. (0,5 pt)
Donnée : masse molaire de l'asparagine : $M_{asp} = 132 g.mol^{-1}$.
 - 2.2. Dans la solution ainsi préparée, quel ion particulier trouve-t-on ? Ecrire les couples acide-base correspondant à cet ion et les demi-équations protoniques de ces couples. (1,25 pt)
 - 2.3. On envisage de déterminer les pK_a , notés pK_{a1} et pK_{a2} associés aux deux couples acide-base.

Pour cela on mélange 10 mL de la solution d'asparagine avec 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration molaire.

- 2.3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion particulier et l'ion hydronium. (0,25 pt)
- 2.3.2. Le pH du mélange obtenu vaut 2,16. Déterminer le pK_a associé au couple acide-base mis en jeu. (0,25 pt)
- 2.3.3. Proposer, sans calcul, une méthode expérimentale qui permet de déterminer le pK_a associé à l'autre couple acide-base de l'ion particulier issu de l'asparagine. (0,25 pt)

EXERCICE 4

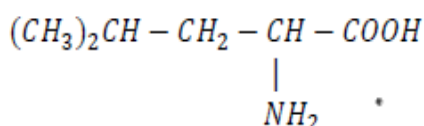
$M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

On considère un acide α -aminé de formule semi-développée $R - CH(NH_2) - COOH$ où R est un groupe alkyle.

- 1) Sachant que la masse molaire de l'acide α -aminé vaut $M = 89 \text{ g/mol}$, on demande de préciser le groupement R et de donner le nom de cet acide en nomenclature officielle. (0,75 pt)
- 2) Dans la solution aqueuse de l'acide aminé est présent un ion mixte bipolaire.
 - a) Ecrire la formule semi-développée de cet ion et donner le terme désignant cet ion. (0,25 pt)
 - b) Ecrire les deux couples acide-base correspondant à cet ion dipolaire ainsi que les demi-équations protoniques correspondantes. (0,5 pt)
- 3) Les valeurs des pK_a de ces deux couples sont : $pK_{a1} = 2,3$; $pK_{a2} = 9,9$.
 - a) Attribuer à chaque couple un pK_a en donnant la justification. (0,5 pt)
 - b) Quelle est l'espèce chimique relative à l'acide aminé qui est prépondérante dans une solution de $pH = 2$? Dans une solution de $pH = 11$? Justifier à chaque fois la réponse. (0,5 pt)
- 4) Deux molécules de l'acide α -aminés peuvent réagir et donner un dipeptide. Ecrire l'équation-bilan. Mettre en évidence la liaison peptidique. (0,5 pt)
- 5) A partir de cet acide α -aminé pris comme exemple, préciser les notions suivantes : carbone asymétrique, chiralité, composés énantiomères, configurations D et L. (1 pt)

EXERCICE 5

La leucine est un composé organique de formule semi-développée :



- 1) Préciser la nature de ce composé et donner son nom en nomenclature systématique. (0,5 pt)
- 2) La molécule de la leucine est-elle chirale ? Si oui, donner et nommer les représentations de Fischer de la leucine. (1 pt)
- 3) On fait réagir la leucine avec un acide α -aminé $R - CH(NH_2) - COOH$.



On obtient un dipeptide dont la masse molaire est égale à 202 g.mol^{-1} .

- a) Déterminer la formule semi-développée et donner le nom systématique de cet acide α -aminé. (0,75 pt)
- b) Préciser, en justifiant, le nombre de dipeptides que le mélange des acides, ci-dessus cités, permet d'obtenir (les formules ne sont pas demandées). (0,5 pt)
- 4) On veut synthétiser uniquement le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide N-Terminal. Préciser les différentes étapes de cette synthèse et nommer le dipeptide obtenu. (1,25 pt)

FIN DE LA SERIE