

Année

2013

TELEPHONE : Docteur Amary THIAM

77 559 82 12

Monsieur Sidy Mouhamed NDIAYE

77 334 30 98

LYCEE DE THIAROYE 2013 - 2014

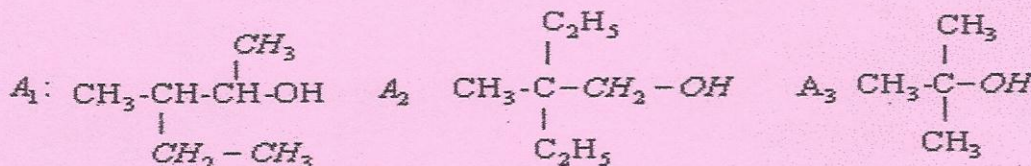
► Fascicule de Chimie TS

Exercices Corrigés

Dr THIAM & M. NDIAYE

Exercice 1

- 1- Déterminer la F.S.D, le nom et la classe de chaque isomère de $C_5H_{11}OH$.
- 2- On dispose de trois alcools A_1 ; A_2 et A_3 de formules semi développées respectives :



Donner le nom et la classe de chaque alcool.

3- On a réalisé l'oxydation ménagée de l'un des alcools précédents par une solution acidulée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), le produit formé a donné un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H et n'a pas réagi avec le réactif de Schiff.

- a- Préciser, en le justifiant, l'alcool utilisé.
- b- Ecrire l'équation (ou les équations) de la réaction (ou des réactions) qui s'est (ou qui ont été) produite(s). Donner le nom et la famille du (ou des) produit(s) formé(s).
- 4- La déshydratation intramoléculaire de l'alcool A_3 a donné un composé (C).
- a- Ecrire l'équation bilan de cette réaction en précisant ses conditions expérimentales.
- b- Donner le nom et la famille chimique de (C)

Exercice 2

La combustion complète de 7.4g d'un alcool (A) donne 17.6g de dioxyde de carbone.

- 1/ Ecrire l'équation de combustion complète de l'alcool (A). Donner sa signification macroscopique.
- 2/ Déterminer la formule brute de (A).
- 3/ Donner les formules semi-développées, les noms et les classes de tous les alcools isomères correspondant à cette formule brute.
- 4/ L'oxydation ménagée de (A) donne un composé (B) qui réagit avec le 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.
- a- Identifier l'alcool (A), en justifiant la réponse.
- b- Donner la formule semi-développée de (B) et son nom.
- 5/ On fait réagir le composé (A) avec 3.65 g de chlorure d'hydrogène gaz.
- a- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
- b- Calculer la masse d'alcool consommée et la masse du produit récupéré par cette réaction.
- On donne : $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3

L'analyse élémentaire d'un composé (A) a donné 62% de carbone, 27.6% d'oxygène et 10.4% d'hydrogène.

1/ Sachant que la masse molaire de (A) est égale à $58\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, déterminer la formule brute de (A).

2/ Donner la formule semi-développée et le nom de chaque isomère répondant à la formule brute de (A)

3/ Le composé (A) réagit avec le réactif de Schiff. Identifier (A).

4/ Comment peut-on préparer (A) à partir d'un alcool (B).

5/ L'isomère (B') de (B) subit une oxydation ménagée par le dioxygène de l'air.

a- Décrire cette expérience et identifier les produits obtenus.

b- Ecrire les équations de réaction.

Exercice 4

On réalise l'oxydation ménagée d'un alcool (A) à quatre atomes de carbone par une solution de bichromate de potassium en milieu acide aqueux, on obtient un composé (B) qui précipite au jaune le 2,4-DNPH et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

1/ Donner la formule brute de (A). Donner sa formule semi-développée et son nom.

2/ Ecrire en formule semi-développée, l'équation de cette réaction et donner le nom du produit (B).

3/ On chauffe l'isomère (A') de (A) à chaîne ramifiée alcool primaire en présence d'acide sulfurique.

a- De quelle réaction s'agit-il ?

b- Ecrire l'équation de la réaction et nommer les produits obtenus.

4/ On réalise la combustion complète du composé (A) dans un volume $v = 0.4\text{L}$ de dioxygène.

a- Ecrire l'équation de la réaction.

Calculer la masse de l'alcool (A) consommée par cette réaction.

Exercice 5

La combustion complète de $0,37\text{g}$ d'un alcool (A) nécessite un volume $V = 0,72\text{L}$ de dioxygène dans les conditions de température et de pression où le volume molaire des gaz est égal à $24\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1- a- Ecrire l'équation de combustion complète de l'alcool (A).

b- Déterminer la formule brute de (A). On donne $M(\text{C}) = 12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c- Donner les formules semi-développées, les noms et les classes de tous les alcools isomères correspondant à cette formule brute.

2- On réalise l'oxydation ménagée de (A) par le dioxygène de l'air on obtient un composé (B) qui réagit avec la D.N.P.H et qui rosit le réactif de Schiff.

a- Décrire cette expérience.

b- Identifier l'alcool (A) sachant que son isomère de position ne réagit pas au cours d'une oxydation ménagée.

c- Donner la formule semi-développée de (B) et son nom.

d- L'oxydation ménagée de (B) donne un composé (C), donner le nom et la formule semi-développée de (C).

3- On réalise la déshydratation de l'alcool (A) à une température de 180°C on obtient un composé organique (D).

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion complète de A.

b- Donner la famille, le nom et la formule semi développée de (D).

4/ On fait réagir l'alcool (A) avec une quantité de chlorure d'hydrogène de masse m.

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

b- Sachant que le volume du gaz utilisé est $V = 0,36 \text{ L}$, calculer la masse d'alcool consommée et la masse m du produit formé.

On donne : $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

Exercice 6

On veut déterminer la formule brute d'une substance liquide (A) composée uniquement des éléments carbone, hydrogène et oxygène.

1- Citer une expérience simple permettant de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène dans la substance (A).

2- On vaporise un échantillon de (A) de masse $m = 1,48 \text{ g}$, le gaz obtenu occupe un volume $V = 0,48 \text{ L}$ dans les conditions où le volume molaire est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

Calculer :

a- La quantité de matière de gaz obtenu.

b- La masse molaire de (A).

3- Pour déterminer la composition centésimale de la substance (A) on réalise la combustion complète de l'échantillon précédent, on remarque que la masse du dioxyde de carbone dégagé est $m(\text{CO}_2) = 3,52 \text{ g}$ et que le volume de la vapeur d'eau dégagée est $V(\text{H}_2\text{O}) = 2,4 \text{ L}$ dans les conditions où le volume molaire est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

a- Calculer la masse et le pourcentage de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon.

b- En déduire le pourcentage d'oxygène dans l'échantillon.

c- Déterminer la formule brute de la substance (A).

d- Ecrire l'équation de la réaction de combustion de (A).

e- Calculer le volume nécessaire de dioxygène à cette combustion.

4- Déterminer la formule semi développée, la classe et le nom de chaque isomère des alcools de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Exercice 7

Au cours d'une séance de travaux pratiques de chimie et après avoir réalisé le tirage au sort, deux élèves Modou et Mariame ont eu le même sujet : « Identification d'un alcool A ». Le professeur a mis à leur disposition tout ce qu'il faut pour atteindre leur but qui est la détermination de la formule brute, la formule semi développée, le nom et la classe de l'alcool A.

I-Démarche adoptée par Modou

1) Modou a réalisé une réaction avec l'alcool A, il a remarqué le dégagement d'un gaz B qui décolore l'eau de brome.

a - Quelle est la famille chimique de B.

b - De quelle réaction s'agit-il ?

2) Pour déterminer la formule brute de l'alcool A, Modou a réalisé la combustion complète de $0,3 \text{ g}$ de l'alcool A, il a récupéré un volume $V = 0,36 \text{ L}$ d'un gaz, qui trouble l'eau de chaux, dans les conditions où le volume molaire est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

a - Ecrire l'équation bilan de la combustion complète d'un alcool.

b - Montrer comment Modou a pu déterminer la formule brute de l'alcool A.

On donne $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

II-Démarche adoptée par Mariame

1) Tandis que Mariame a réalisé une réaction de l'alcool A avec le dioxygène de l'air, elle a obtenu un produit C qui, en présence de la 2,4-D.N.P.H, a donné un précipité jaune, mais il est sans action sur le réactif de tollens.

a-Quelle est la nature du produit C ?

b-De quelle réaction s'agit-il ?

c-Décrire cette réaction dans le cas d'un alcool primaire quelconque.

2) Pour trouver la formule brute de l'alcool A, Mariame a fait réagir 0,3 g de l'alcool A avec un excès de sodium, elle a récupéré une masse $m = 5$ mg d'un gaz qui, en présence d'une flamme, provoque une légère détonation.

a-Ecrire l'équation de la réaction du sodium avec un alcool quelconque.

b-Montrer comment Mariame a pu déterminer la formule brute de l'alcool A.

III- Résultats :

1) Quel est l'élève qui a pu atteindre le but fixé par le professeur.

2) Donner la formule semi développée, le nom et la classe de A.

3) En déduire la formule semi développée et le nom du produit C.

Exercice 8

Un monoalcool saturé A a une densité de vapeur $d = 3,03$.

1. L'oxydation ménagée de A par une solution de dichromate de potassium acidifiée conduit à un composé B qui réagit avec la 2,4 DNPH.

a. Quelle peut être la fonction du composé B ?

b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu.

2. On laisse réagir dans une étuve, un mélange de 0,5 mol de l'alcool A et 2,0 mol d'acide éthanoïque. Au bout d'une journée, n'évoluant plus, la composition du mélange contient alors 1,6 mol d'acide éthanoïque.

Calculer la masse d'ester formé ainsi que le taux d'alcool estérifié.

3. Sachant que A est un alcool secondaire à chaîne ramifiée et dont la molécule possède un carbone asymétrique. Identifier A.

H: 1 g.mol^{-1} ; O: 16 g.mol^{-1} ; C: 12 g.mol^{-1}

Exercice 1 : Recherche d'une formule semi-développée.

Une amine aliphatique A saturée présente un pourcentage pondéral en azote égal à 19,18%.

- Combien d'amines peuvent répondre à cette donnée ?
- Sachant que cette amine est primaire, combien reste-t-il de possibilité ?
- Sachant que cette amine présente un carbone asymétrique, donnez son nom et la formule semi développée.

Données : masses atomiques :

- de l'azote = 14 g.mol^{-1}
- du carbone = 12 g.mol^{-1}
- de l'hydrogène = 1 g.mol^{-1}

Exercice 2

On dissout 7.5 g d'une amine A dans de l'eau pure de façon à obtenir un litre de solution. On dose un volume $V_1=40\text{cm}^3$ de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration 0.2 mol/l. Le virage de l'indicateur coloré se produit quand on a versé un volume $V_2= 20.5 \text{ cm}^3$ d'acide.

- En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.
- l'action de l'iodométhane sur l'amine A permet d'obtenir une amine secondaire, une amine tertiaire ainsi qu'un iodure d'ammonium quaternaire. Quelles sont les formules semi-développées possibles de A ?
- on sait par ailleurs que l'amine A est chirale. Montrer que sa formule semi- développée peut être déterminée sans ambiguïté.
- Ecrire les formules semi-développées des amines et de l'ion ammonium quaternaire obtenus par action de l'iodométhane avec l'amine A. L'ion ammonium quaternaire présente-t-il des propriétés nucléophiles ?

Exercice 3

L'analyse de 0,59 g d'une substance organique renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a donné les résultats suivants : 1,32 g de dioxyde de carbone, 0,81 g d'eau et 0,17 g d'ammoniac.

La densité de vapeur de la substance est $d = 2,03$.

- Trouver la formule brute du composé.
- Ecrire les formules semi-développées des amines répondant à cette formule

Exercice 4

L'analyse d'un échantillon de 2,95g d'une amine aliphatique à chaîne carbonée saturée a révélé qu'elle renferme

0,7g d'azote.

- Déterminer le pourcentage massique en azote de l'amine.
- Déterminer la formule brute de l'amine.
- Ecrire les formules semi développées possibles et les nommer, en précisant leurs classes.
- Sachant que l'amine est secondaire, l'identifier en écrivant sa formule semi développée

Exercice5

On considère une amine saturée B contenant 27% en masse d'azote

- Ecrire la formule générale d'une amine saturée comportant x atomes de carbone ; puis la mettre sous la forme C_xH_yN

Exprimer Y en fonction de X

b. Donner les formules semi- développées possibles de B, et donner leur nom

c. Identifier B sachant que l'atome de carbone lié à N est lié à deux autres atomes de carbone.

Exercice 6

On soumet à l'analyse 0,45g d'un composé organique azoté et l'on trouve les résultats suivants : 0,63g de vapeur d'eau ; 0,88g de dioxyde de carbone et 0,14g de diazote.

- 1) En représentant le composé par la formule $C_xH_yN_z$, écrire l'équation de sa combustion.
- 2) Pour déterminer la masse molaire M du composé, on mesure la masse de 1 litre de ce composé à l'état gazeux et dans les conditions normales de température et de pression, on trouve une valeur très proche de 2g. En déduire la valeur de M .
- 3) Déterminer les nombres x , y , z ; puis déduire la formule brute du composé.
- 4) Sachant qu'il s'agit d'une amine, déterminer les formules semi- développées possibles.

On donne le volume molaire $V_{mol} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 7

1. Quelle est la formule générale C_xH_yN d'une amine aromatique ne comportant qu'un seul cycle?

Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.

2. L'analyse d'une telle amine fournit pour l'azote un pourcentage massique de 13,08.

2.1. Déterminer n .

2.2. Ecrire les formules semi-développées des différents isomères et donner leurs noms.

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{N}) = 14$;

$M(\text{Cl}) = 35,5$

Chapitre03: Acides carboxyliques et dérivés

Exercice 1

Partie A

1/ Un acide carboxylique (A) à chaîne ouverte saturée est formé de 31.37% d'oxygène.

Calculer sa masse molaire et déterminer sa formule brute.

2/ Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères possibles.

3/ On fait dissoudre 4g de l'isomère à chaîne linéaire de A dans 200 mL d'eau.

a/ Déterminer la concentration de la solution obtenue.

a/ On prélève 25 mL de cette solution à laquelle on ajoute 2,8 g de fer.

- Ecrire l'équation de la réaction.

- Quel est le réactif en excès ?

- Calculer le volume de gaz dégagé. On donne $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Partie B

Un ester E de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ est préparé au cours d'une réaction d'un acide carboxylique A et d'un alcool B.

1- a- Qu'appelle-t-on cette réaction ?

b- Donner ses caractéristiques.

2- Donner la formule semi développée, le nom de chaque isomère de l'ester E.

3- Déterminer la formule semi développée et le nom de l'acide A et ceux de l'alcool B correspondant à chaque isomère de l'ester E.

Exercice 2

On réalise dans un excès de dioxygène, la combustion complète d'un composé organique oxygéné A de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ et de masse molaire M; les résultats de cette expérience ont permis de déterminer le pourcentage massique du carbone dans ce composé : %C : 54,54

1°) Comment peut-on montrer, à l'aide d'une combustion complète, que le composé A renferme dans sa formule le carbone et l'hydrogène.

2°) a- Vérifier que les pourcentages en carbone, en hydrogène et en oxygène peuvent s'écrire

sous la forme : $\%C = \frac{12n \cdot 100\%}{M}$; $\%H = \frac{2n \cdot 100\%}{M}$ et $\%O = \frac{32 \cdot 100\%}{M}$.

On donne : $M(H) = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(C) = 12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(O) = 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b- Montrer que le rapport $\frac{\%C}{\%H} = 6$. Calculer les pourcentages d'hydrogène %H et d'oxygène %O.

c- A partir de l'expression du pourcentage de l'oxygène, calculer la masse molaire M du composé (A). Déduire n.

Donner la formule brute du composé A.

3°) Lors de la combustion complète on a utilisé un volume $V = 240 \text{ mL}$ du composé A.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

b) Déterminer le volume de dioxyde de carbone dégagé.

On donne : volume molaire à la température de l'expérience : $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 3

On considère la réaction chimique suivante



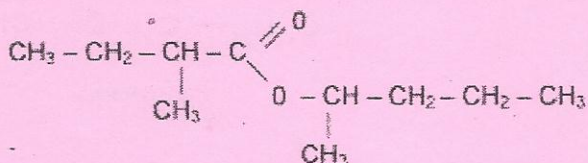
1) Quelle est la nature de cette réaction chimique ?

2) Donner la fonction chimique du produit obtenu

La masse moléculaire du produit obtenu est $M = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

On le fait réagir avec de l'acide 2 - Methylbutanoïque.

3) Ecrire la réaction qui se produit sachant que l'ester formé a pour formule :



L'oxydation ménagée de l'alcool utilisée dans la question 2 conduit à un composé A.

4) Donner la formule semi développée de ce composé A et son nom.

On donne : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 4

On considère les formules de cinq corps A, B, C, D et E

A: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

B: $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

C: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$

D: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3$

E: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$

1. Indiquer le groupe fonctionnel caractéristique de chacun de ces corps et les nommer

2. a. On réagit une solution acidifiée de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sur le corps A. On obtient dans une première étape un composé F ; puis dans une seconde étape un composé G

Ecrire l'équation-bilan correspondant à chacune de ces étapes

b. La même solution agit sur B pour donner un corps H

Donner la formule semi-développée H (l'équation-bilan n'est demandée)

c. Indiquer la nature de F, G et H. Donner leurs noms. Citer un réactif permettant de distinguer F et H.

3. Proposer un enchainement de réactions possibles permettant d'obtenir C à partir de A

4.a. La densité de vapeur d'un monoacide carboxylique à chaîne saturée non cyclique I est voisine de 3

Donner les formules semi-développées possibles pour I, ainsi que les noms

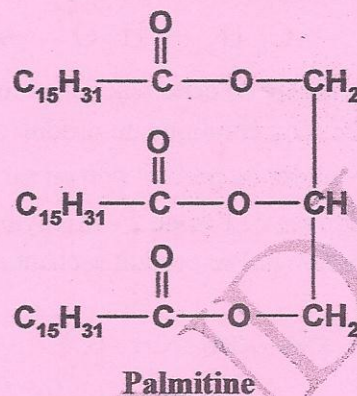
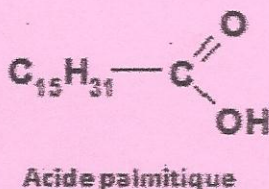
b. L'isomère non ramifiée de I réagit sur B en présence d'un catalyseur pour donner un composé J

Ecrire l'équation-bilan de cette réaction Donner le nom de J

Préciser les caractéristiques de cette réaction. Donner la formule semi-développée et le nom d'un composé K qui permet, par action sur B, d'obtenir J à l'issue d'une réaction totale.

Exercice 5 : TRIGLYCERIDE

La palmitine est un triglycéride dérivant de l'acide gras nommé acide palmitique et du glycérol (aussi appelé propan-1, 2,3-triol).



- Définir un triglycéride.
- Donner la formule semi développée de la molécule de glycérol.
- L'acide palmitique est-il un acide gras saturé ou insaturé ? Justifier clairement.
- Combien faut-il de molécules d'eau pour hydrolyser une molécule de palmitine ? Justifier.
- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de la palmitine.
- Lorsqu'on met en œuvre l'hydrolyse de la palmitine, on aboutit à la fin à un mélange constitué d'une partie des réactifs qui n'ont pas réagi et des produits de la réaction. Comment se nomme cet état final ? Quelle est son origine ?

Exercice 6

On réalise l'oxydation ménagée d'une masse $m = 2$ g d'un alcool (A) aliphatique saturé et à chaîne linéaire, par un excès de dioxygène de l'air, on obtient un seul produit (B) qui rougit un papier pH.

1-a Donner la formule générale d'un alcool.

b- Décrire la réaction.

c- Quelle est la nature du composé (B). Donner sa formule générale.

2- Le composé obtenu (B) réagit avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence acido-basique a eu lieu lorsqu'on a versé un volume de $V_b = 27 \text{ mL}$ de soude.

a- Calculer la quantité de matière du composé (B). Déduire celle de (A).

b- Calculer la masse molaire de (A). Déduire son nom et sa formule semi-développée.

c- Donner la formule semi-développée du composé (B) et son nom.

3- Si le dioxygène n'était pas en excès, un composé (C) autre que (B) peut être formé. Donner sa formule semi-développée et son nom.

4- On chauffe l'alcool (A) à la température 350°C en présence de l'oxyde d'aluminium.

a- De quelle réaction s'agit-il ?

b- Ecrire l'équation de cette réaction. Donner le nom et la famille du produit formé.

Exercice 7

On réalise une réaction d'estérification en mélangeant à $t=0$ une masse $m_{ac} = 12$ g d'acide éthanoïque et une masse $m_{al} = 12$ g de propane-1-ol dans un Bécher auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce mélange est partagé d'une façon égale dans 10 tubes à essai. Les tubes sont placés dans un bain marie de $80\text{ }^\circ\text{C}$.

1- Montrer que le mélange initial d'acide et d'alcool est équimolaire. Calculer la composition initiale dans chaque tube. On donne $M_C = 12\text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16\text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1\text{ g.mol}^{-1}$.

2- Ecrire l'équation de la réaction.

3- Pour déterminer la composition du mélange à une date t , on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium 1 M, l'indicateur coloré utilisé est la phénolphtaléine. Les résultats de mesure sont traduits par le graphe suivant :

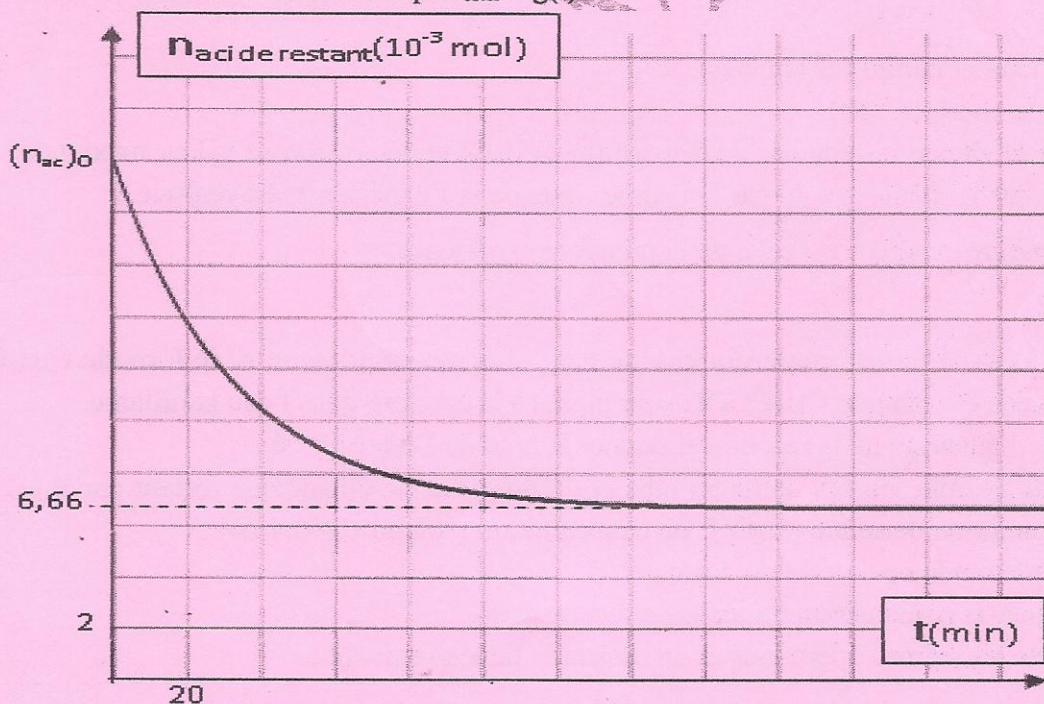
a- Pourquoi a-t-on chauffé le mélange et quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

b- Comment peut-on connaître expérimentalement le point d'équivalence ?

c- Que représente la date $t=160$ min ? déterminer graphiquement la quantité de matière d'acide éthanoïque restant à la fin de la réaction. Déduire le nombre de mole d'ester formé.

d- Calculer le volume de soude V_{eq} versé au cours du dosage à la date $t=160$ min. Comparer les volumes V_1 et V_2 de soude versés respectivement aux dates $t_1 = 100$ min et $t_2 = 200$ min au volume V_{eq} .

e- Représenter sur le même graphe l'allure de la courbe représentant le nombre de mole d'ester formé en fonction du temps $n_{ester} = g(t)$.



Chapitre04 : Cinétique Chimique

Exercice 1

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 se fait suivant l'équation :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on réalise l'expérience sur un volume $V=10\text{cm}^3$ de solution d'eau oxygénée de concentration molaire $C_0=6.10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. (Durant l'expérience V est constant et le volume molaire d'un gaz est $V_M=24\text{L.mol}^{-1}$). On note à divers instants t le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé. On établit le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	30
$V_{O_2} (10^{-3}L)$		1.56		3.65		5.26
$C=[H_2O_2](10^{-2}\text{mol/L})$	6		3.7		2.3	

1 - Montrer que la concentration molaire de l'eau oxygénée restante est donnée par :

$$[H_2O_2] = C = C_0 - \frac{2V_{O_2}}{V \cdot V_M}$$

2 - Reproduire et compléter le tableau

3 - Tracer la courbe $C=f(t)$

4 - Définir la vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 et déterminer sa valeur maximale

5 - Tracer sur le même graphique la courbe obtenue si l'expérience est réalisée à une température supérieure à celle de la première expérience.

Exercice 2

Des tubes à essais fermés contenant chacun 0,6g d'un alcool primaire A de formule C_3H_7OH et 0,6g d'acide éthanóïque CH_3COOH sont placés à la date $t=0$ dans l'eau bouillante.

1) 1) Écrire l'équation de la réaction et donner le nom de l'ester formé.

2) A la date $t=2\text{min}$, on fait sortir un tube et on dose l'acide éthanóïque restant par $V_B=21,7\text{ cm}^3$ d'une solution de soude (NaOH) de concentration molaire $C_B=0,4\text{mol.l}^{-1}$

a) Indiquer le mode opératoire du dosage

b) Déterminer la composition du mélange à cette date

3) On répète les mêmes opérations et on obtient le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	40	60	80	100	120	150	180	200
$n_{\text{ester}}(10^{-3}\text{mol})$	0	2,5	3,7	4,5	4,9	5,7	6	6,4	6,5	6,6	6,7	6,7	6,7

a) tracer la courbe $n_{\text{ester}}=f(t)$ et interpréter ces différentes parties

b) Déterminer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre $t_1=10\text{min}$ et $t_2=50\text{min}$

c) Déterminer le rendement d'estérification

d) Déterminer la constante d'équilibre, relative à la réaction d'estérification.

e) Peut-on utiliser un catalyseur pour :

- Augmenter la vitesse de la réaction
- Augmenter le rendement de la réaction

Exercice 3

A $t=0$ s, On introduit un volume $V_1=200$ mL d'une solution (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_1 , un volume $V_2=300$ mL d'une solution (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et quelques gouttes d'empois d'amidon. Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe des variations de la concentration de l'ion iodure I en fonction du temps (Voir figure).

1 - Ecrire l'équation de la réaction chimique symbolisant la réaction d'oxydoréduction supposée lente et totale. Préciser les couples rédox mis en jeu.

2 - a -- Définir la vitesse de la réaction à la date t.

b- Montrer que son expression s'écrit sous la forme $v = -\frac{V}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$. Avec V volume du mélange réactionnel.

c- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier.

Déterminer sa valeur maximale.

c-

3 - a- Définir la vitesse moyenne v_{moy} de la réaction. Donner son expression en fonction de

$\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$ où $\Delta[I^-]$ est la variation de la concentration des ions I pendant la durée Δt .

b- Calculer sa valeur entre les instants $t_1=0$ et $t_2=4$ min.

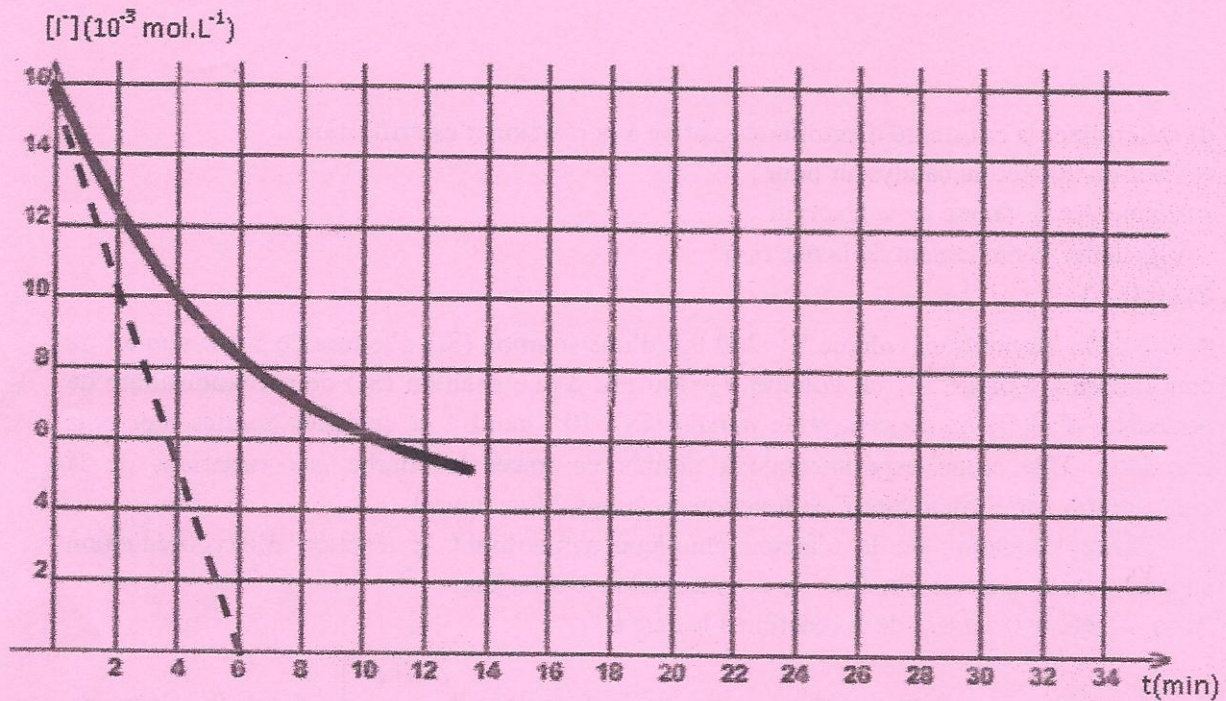
4 - a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.

b- En utilisant le graphe, déterminer la quantité de matière initiale $n_0(I)$ dans le mélange. Déduire la valeur de C_1 .

c- Définir le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$). Sachant que $t_{1/2}=4$ min, déterminer l'avancement final (maximal) de la réaction.

d- Quel est le réactif limitant ?

e- Compléter la courbe de $[I^-]=f(t)$ sachant que la réaction se termine à la date $t_f=32$ min. (voir figure).



Exercice 4

A température constante on étudie la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée.

L'équation bilan est la suivante: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{lq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Au début de l'expérience, la concentration en eau oxygénée est de $8 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$.

(l'expérience est réalisée avec 1L d'eau oxygénée et ce volume est considéré comme constant au cours de l'expérience). On mesure le volume de dioxygène dégagé au cours du temps. (Voir le tableau de mesures ci-dessous)

Le volume molaire des gaz à cette température est $V_m = 24 \text{L.mol}^{-1}$.

- 1- Exprimer la quantité de matière en dioxygène formée à l'instant t (notée $n(\text{O}_2)_t$) en fonction de $V(\text{O}_2)_t$ et de V_m .
- 2- Dresser le tableau d'avancement pour cette réaction. Calculer la valeur de l'avancement maximal.
- 3- Compléter le tableau de mesures suivant.

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
V_{O_2} (L)	0	0,2	0,31	0,40	0,48	0,54	0,58	0,65	0,72
$x(10^{-2} \text{ mol})$									

4- Tracer la courbe $x = f(t)$.

5- Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 25 \text{ min}$.

6- Définir la vitesse instantanée v de la réaction et la déterminer graphiquement à $t = 20 \text{ min}$.

Comment évolue cette vitesse au cours du temps?

7- Déterminer graphiquement le temps de demi réaction $t_{1/2}$ et déduire le taux d'avancement

$(\tau = \frac{x(t_{1/2})}{x_{\text{max}}})$ à cette date.

Exercice 5

Pour étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, on réalise à $t_0 = 0$ s et à une température T constante, un mélange de deux solutions (S_1) et (S_2).

(S_1) : solution d'iodure de potassium KI de volume $V_1 = 30$ mL et de concentration C_1 .

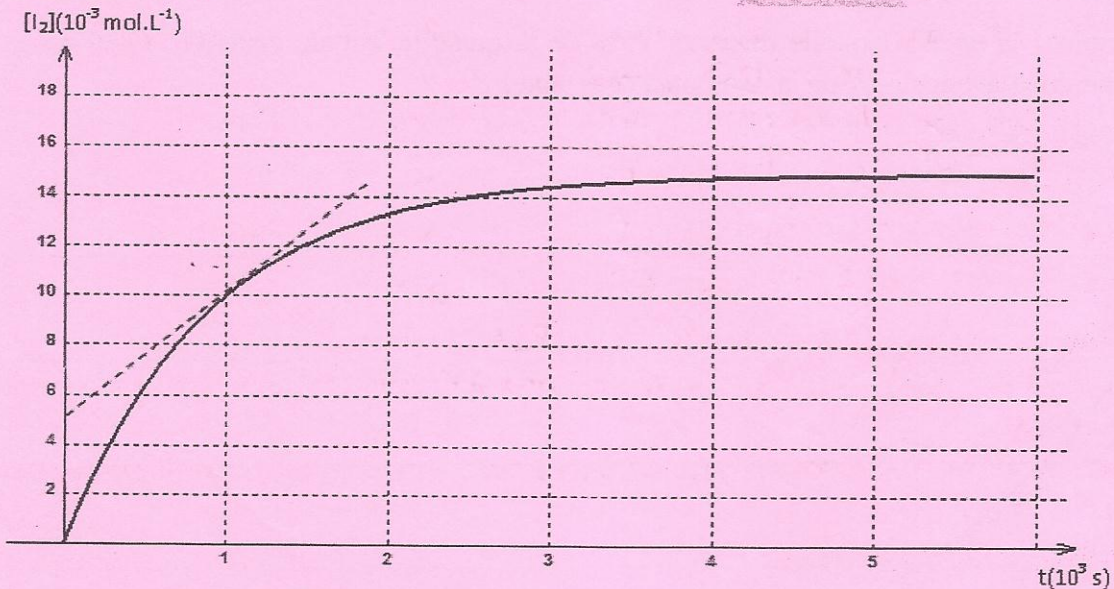
(S_2) : de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de volume $V_2 = 30$ mL et de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction produite dans le mélange est totale et lente d'équation :



La courbe de la figure 1 donne la variation de la concentration molaire de diiode en fonction du temps.

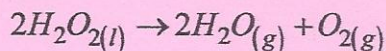
- 1- a- Calculer la concentration initiale du mélange en ions peroxydisulfate : $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.
- b- Dresser le tableau d'avancement et déduire que I^- est le réactif limitant.
- c- Déterminer la concentration initiale de I^- dans le mélange : $[\text{I}^-]_0$.
- d- En déduire C_1 .



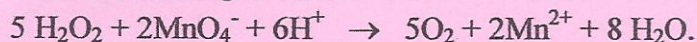
- 2- Déterminer, en mol.L^{-1} , la composition du mélange à l'instant $t_1 = 1000$ s.
- 3- Déterminer la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les dates $t_0 = 0$ s et $t_1 = 1000$ s.
- 4- a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.
- b- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier à l'aide du graphe.
- c- Déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction à la date $t_1 = 1000$ s.
- 5- La courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ est obtenue en dosant à différentes dates des prélèvements du mélange par une solution (S) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire C .
- a- Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- b- Calculer C sachant que 5 mL du mélange sont dosés à la date $t_1 = 1000$ s par $v = 2$ mL de la solution (S).

Exercice 6

L'eau oxygénée H_2O_2 se décompose lentement à la température ambiante et en présence d'un catalyseur suivant l'équation :

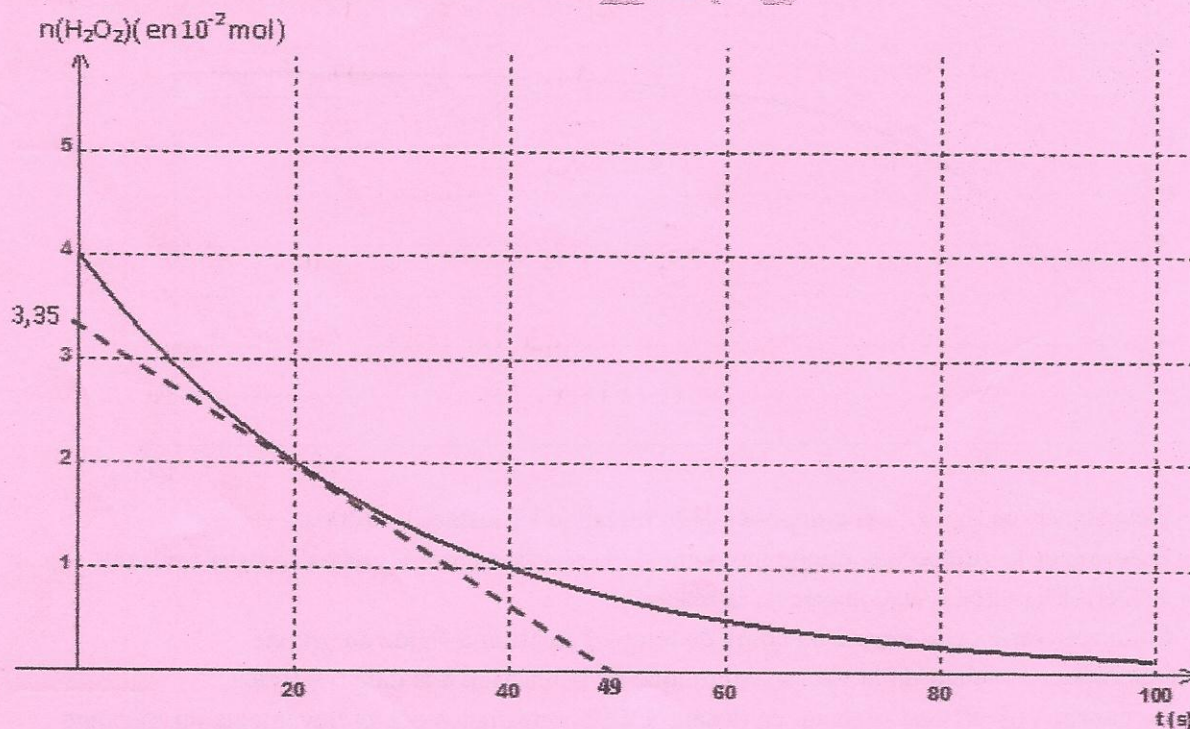


Pour étudier la cinétique de cette réaction on prépare des prélèvements identiques de volume V_p chacun et on dose la quantité de H_2O_2 restante par une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu acide de concentration molaire $C=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V : le volume de la solution de $KMnO_4$ nécessaire pour obtenir l'équivalence. L'équation de la réaction de dosage s'écrit :



On donne la courbe $n(H_2O_2) = f(t)$.

- 1- Dresser le tableau d'avancement de la réaction étudiée. Quel est l'avancement maximal.
- 2- a- Définir la vitesse instantanée de la réaction étudiée.
b- Déterminer sa valeur à la date $t=20 \text{ min}$.
b- Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Expliquer.
- 3- Définir la vitesse moyenne et la calculer entre $t_1=0 \text{ min}$ et $t_2=40 \text{ min}$.
- 4- a- Quel est le volume V de la solution de $KMnO_4$ nécessaire pour le dosage à la date $t=20 \text{ min}$.
b- Déterminer la date à laquelle disparaît 75% de la quantité initiale de H_2O_2 . Quel est la valeur du taux d'avancement de la réaction à cette date.



1° Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent lentement les ions iodures I^- . Etablir l'équation bilan de cette réaction.

2° A la date $t = 0$, et à une température constante, on mélange :

- Un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ de concentration molaire $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon fraîchement préparé (on rappelle que l'empois d'amidon colore en bleu nuit une solution contenant du diiode I_2 même en faible quantité).

A une date t , on prélève, du mélange réactionnel, un volume $V = 10 \text{ mL}$ qu'on lui ajoute de l'eau glacée et on dose la quantité de diiode I_2 formée par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ selon la réaction rapide et totale d'équation :



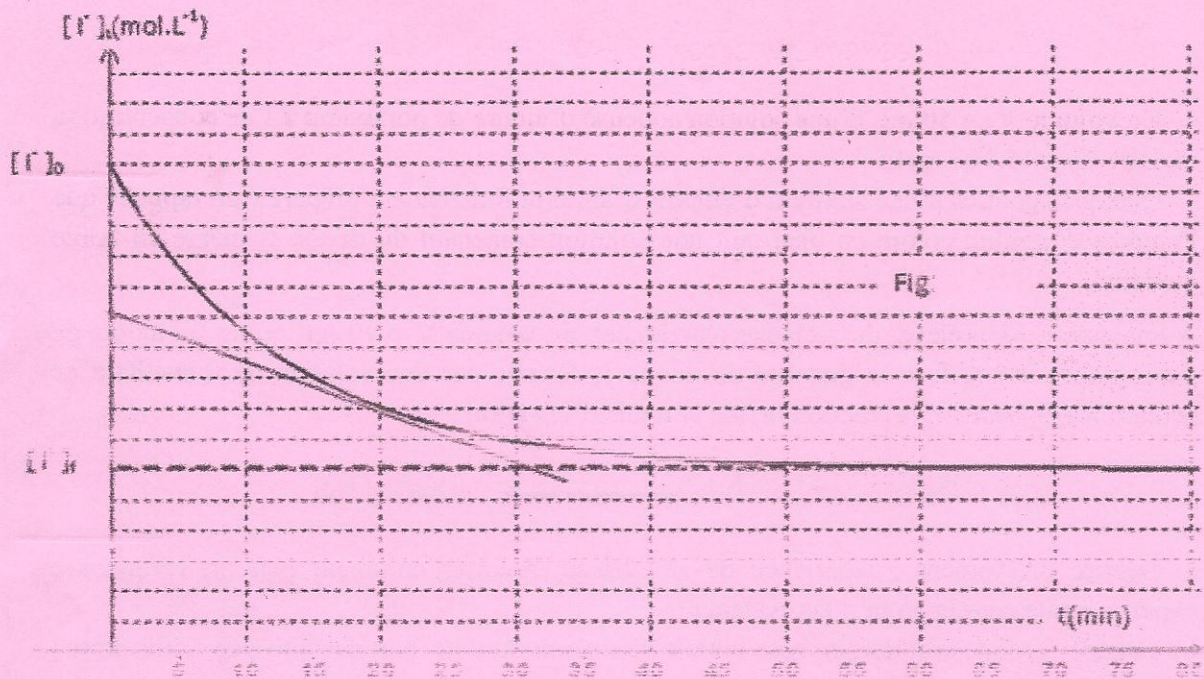
- a- Décrire brièvement l'expérience de ce dosage, préciser comment peut-on reconnaître expérimentalement le point d'équivalence ?
- b- Calculer la concentration molaire initiale des ions iodure $[\text{I}^-]_0$ et des ions peroxydisulfate $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ dans le mélange réactionnel.
- c- Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans chaque prélèvement.

3° On définit l'avancement volumique y par le rapport de l'avancement x par le volume V du milieu réactionnel $y = \frac{x}{V}$ (Les constituants du système chimique constituent la même phase et le volume du milieu réactionnel est constant). Montrer qu'on a à la date t $[\text{I}^-]_t = [\text{I}^-]_0 - 2y$.

4° Les résultats des dosages ont permis de tracer la courbe régissant les variations de la concentration des ions iodure au cours du temps (Voir figure).

- a- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.
- b- En utilisant le tableau d'avancement, déterminer la concentration finale en ions iodures $[\text{I}^-]_f$.
- c- Définir la vitesse volumique d'une réaction chimique. Montrer qu'elle s'écrit sous la forme $V_{\text{vol}} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$. Déterminer graphiquement sa valeur à la date $t = 20 \text{ min}$. Déduire la vitesse instantanée à cette date.

5° On refait l'expérience précédente mais avec une solution d'iodure de potassium de volume $v_2 = 50 \text{ mL}$ et de concentration molaire $C'_2 = 18.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, représenter, sur le même graphe de la figure 1, l'allure de la courbe représentant $[\text{I}^-] = f(t)$.



Exercice 7

Pour préparer l'éthanoate de butyle $\text{CH}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, ester au parfum de banane, on réalise un mélange équimolaire d'acide éthanoïque CH_3COOH et de butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est réparti sur 7 tubes à essai, contenant initialement chacun $a=1,33 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide éthanoïque et a mole de butan-1-ol. On introduit les tubes dans un bain marie à la température 60°C et on déclenche simultanément un chronomètre. A chaque instant t , un tube est retiré du bain marie puis refroidi par l'eau glacée afin de le doser par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B=1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction d'estérification.
2. Dresser le tableau d'avancement correspondant.
3. a- Exprimer, à une date t , l'avancement x en fonction de a , C_B et V_{BE} (V_{BE} volume de base ajouté à l'équivalence).
- b- Définir le taux d'avancement final τ_f d'une réaction chimique.
4. On définit le rapport $R=\frac{x}{a}$ à une date t et on donne le tableau suivant :

t(min)	0	3	6	15	30	45	60
R	0	0,44	0,58	0,64	0,67	0,67	0,67

- a- a- Que peut-on dire quant à l'état du système chimique à partir de la date $t=30 \text{ min}$? Donner le taux d'avancement final τ_f de la réaction à l'équilibre dynamique.
- b- Déduire, à partir du tableau, deux caractères de la réaction.
- c- Enoncer la loi d'action de masse. Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de τ_f puis calculer sa valeur.
- d- Déterminer, en nombre de mole, la composition du mélange à la date $t = 30 \text{ min}$ puis déduire le volume V_{BE} versé à cette date.

5° Le système chimique est en équilibre dynamique, on ajoute b moles de l'ester obtenu à volume sensiblement constant. Quel est le sens d'évolution spontanée de la réaction ? Justifier la réponse par deux méthodes.

Chapitre 05 : pH d'une solution aqueuse - Autoprotolyse de l'eau - Produit ionique - Indicateur colorés

Exercice 1 Concentration d'une solution

L'étiquette d'une solution commerciale d'acide sulfurique indique :

- $d = 1,83$
 - pourcentage d'acide sulfurique pur en masse : 95%
1. Ecrire l'équation-bilan pour la réaction évoquée ci-dessus
 2. Calculer la concentration molaire C_0 de la solution commerciale.
 3. Quel volume d'acide commercial faut-il prélever pour préparer $V_1 = 250 \text{ cm}^3$ de solution d'acide sulfurique de concentration $C_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$?

Exercice 2

A 50°C le produit ionique de l'eau pure est égal à $5,5 \cdot 10^{-14}$.

- 1) Calculer la valeur du pK_e à cette température
- 2) Déterminer les concentrations molaires volumiques en ions H_3O^+ et en HO^- de cette solution.
- 3) En déduire le pH de l'eau pure à 50°C
- 4) Considérons une solution aqueuse à 50°C . pour quelle valeur de pH cette solution est-elle :
 - a. neutre ?
 - b. Acide ?
 - c. Basique ?

Exercice 3

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on met :

- $V_1 = 40 \text{ ml}$ de solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_1 = 0,3 \text{ mol/L}$.
- $V_2 = 25 \text{ ml}$ de solution d'acide nitrique HNO_3 de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol/L}$.
- $m_3 = 1 \text{ g}$ de chlorure de calcium $CaCl_2$.
- $m_4 = 2 \text{ g}$ de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ solide.

On complète 250 ml avec de l'eau distillée.

- 1) Déterminer la quantité de matière (en mol) et la concentration de chaque ion.
- 2) Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.

On donne :

Masses molaire atomiques en g/mol : Cl = 35,5 ; Ca = 40 ; O = 16 ; N = 14.

Exercice 4

On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique commercial 30% (cela signifie que l'on dissout 30g de chlorure d'hydrogène dans 100g de solution).

Sa densité par rapport à l'eau est $d=1,15$

1. Déterminer la concentration de cette solution commerciale
2. On veut préparer 1L d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le volume de la solution doit-on utiliser.

Exercice 5

1. On mélange 100mL d'une solution S_1 d'acide chlorhydrique de $pH=2,4$ avec 200mL d'une solution S_2 d'acide chlorhydrique de pH inconnu.

On obtient une solution de pH est égal à 2,7

Déterminer le pH de la solution S_2

2. On mélange 200mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH=2,4$ avec 200mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH=3,6$

En déduire le pH de la solution obtenue

Exercice 6

Le thiosulfate de sodium est un solide blanc cristallisé de formule $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. On dissout une masse de 4,96g de ce composé dans une fiole jaugée de 200mL et complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

1. Calculer la concentration de la solution ainsi préparée

2. Ecrire l'équation de dissolution

3. En déduire les concentrations des ions Na^+ et $S_2O_3^{2-}$ présents dans la solution

4. Avec la solution ainsi obtenue, on souhaite préparer 100mL de solution de thiosulfate à $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Décrire la méthode utilisée

Exercice 7

On dispose des indicateurs colorés figurant dans le tableau ci-dessous

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
Hélianthine	rouge	jaune	3,1-4,4
Bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 - 5,4
Rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8 - 6,4
Rouge de bromophénol	jaune	rouge	6,0 - 7,6
Phénolphthaléine	incoloré	rouge violacée	8,2 - 10,0
Jaune d'alizarine R	jaune	rouge	10,0-12,1
Carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6 - 14,0
Rouge neutre	rouge	jaune	6,8 - 8,0

Pour déterminer approximativement le pH de trois solutions A, B et C, on effectue les tests suivants :

-la solution A fait virer au jaune l'hélianthine et le rouge de chlorophénol au jaune

-le rouge de bromophénol et rouge neutre demeurent rouge en présence de la solution B

-la solution C fait virer la phénolphthaléine au rouge violacée et le carmin d'indigo au bleu

1. Déterminer le pH de chacune de ses solutions, en précisant les valeurs extrêmes qui peuvent ainsi être attribuées

2. Peut-on effectuer un test supplémentaire avec la solution C ?

Dans quel cas obtiendra-t-on une meilleure précision

Exercice 1

La combustion complète d'un échantillon d'acide butyrique (A) de masse $m=1,35\text{g}$ fournit $2,7\text{g}$ de dioxyde de carbone CO_2 et $1,1\text{g}$ d'eau.

1°) Calculer la masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenue dans cet échantillon

2°) a- En déduire la composition massique centésimale (pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'oxygène)

b- Montrer que la formule brute de (A) est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, sachant que sa masse molaire est

$$M = 88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3°) Une solution aqueuse (S) est obtenue en faisant dissoudre $0,1\text{ mole}$ d'acide butyrique (acide faible) dans 500 mL d'eau.

a- Rappeler la définition d'un acide de Brønsted

b- Ecrire l'équation chimique de la réaction de cet acide dans l'eau

c- Quels sont les couples acide base mis en jeu ?

d- Calculer la concentration molaire C de la solution obtenue

On donne : $M_{\text{H}} = 1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Exercice 2

On souhaite préparer 100 mL d'une solution S_0 d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration molaire volumique $C_0 = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

1 - Déterminer la masse de cristaux à peser pour préparer S_0 .

2 - La solution S_0 a un $\text{pH} = 2,6$

a - Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

Montrer que cet acide n'est pas un acide fort.

b - Déterminer le coefficient de dissociation $\alpha_0 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{C_0}$ de l'acide dans S_0 .

3 - On réalise une solution S_1 par dilution au $1/10$ de la solution S_0 . S_1 a un $\text{pH} = 3,1$. En déduire le coefficient α_1 de l'acide dans la solution S_1 et conclure.

Exercice 3

Les mesures sont effectuées à 25°C .

Couples acide/base :

acide benzoïque/ion benzoate : $\text{pK}_a = 4,2$

couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{pK}_a = 0$

$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $\text{pK}_a = 14$

Etude du couple acide benzoïque/ion benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

1. On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide benzoïque de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH -mètre indique $3,1$.

a. Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide benzoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.

b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple considéré.

2. On mesure ensuite le pH d'une solution S_2 de benzoate de sodium de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $\text{pH} = 8,1$.

Le benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

a. Pourquoi la mesure du pH réalisée permet-elle d'affirmer que l'ion benzoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.

b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau. Exprimer la constante de cette réaction et calculer sa valeur.

3. On ajoute à la solution S_1 quelques gouttes d'une solution de soude. Le pH prend alors la valeur 5,2.

a. Indiquer, sans calcul, en utilisant une échelle de pH, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution obtenue.

b. Noter, sur une échelle des pK_a , les différents couples acide/base qui interviennent dans la solution S_1 et dans la solution de soude.

c.- Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base qui se produit lors du mélange de la solution S_1 et de la solution de soude.

- Calculer la constante de cette réaction.

- En déduire si la réaction peut être considérée ou non comme totale.

4. On réalise une solution S en mélangeant 20 cm^3 de solution S_1 et 20 cm^3 de solution S_2 .

A partir de la réaction se produisant lors du mélange, déduire, sans calcul, que la concentration de l'acide benzoïque, dans la solution S, est égale à celle de sa base conjuguée.

En déduire la valeur du pH de la solution S.

Exercice 4

On donne $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Un acide carboxylique (A) à chaîne linéaire, de masse molaire $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. a- Donner la formule brute d'un acide carboxylique et montrer que sa masse molaire s'écrit sous la forme $M = 14n + 32$ avec n est le nombre de carbone contenu dans sa formule.

b- Déterminer la formule semi développée et le nom de chaque isomère acide de (A).

2. L'isomère à chaîne ramifiée de (A) est obtenu par une réaction chimique à partir d'un alcool (B).

a- Donner le nom de la réaction.

b-Ecrire la formule semi développée, le nom et la classe de (B).

3- On fait réagir l'acide (A) avec le propan-1-ol, la réaction est très lente à la température ambiante, pour l'accélérer on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

a- Donner le nom de cette réaction.

b- Ecrire l'équation chimique de cette réaction.

c- Donner le nom de l'ester formé.

4- On dissout une masse m d'acide (A) dans de l'eau distillée afin de préparer 100mL de solution de concentration molaire $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. En mesurant le pH de cette solution, on trouve qu'il est égal à 3,9.

a- Calculer la masse m.

b- Calculer la concentration en ions H_3O^+ . L'acide (A) est-il faible ou fort ?

« On rappelle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ »

c- Ecrire l'équation de dissolution de l'acide (A) dans l'eau.

Exercice 5

On dispose du matériel et des produits suivants :

- Pipettes de 5mL, 10mL et 2mL
- Fioles jaugées de 500mL, 250mL et 100mL
- Une solution de méthylamine de concentration C_1 .
- Une solution de base B de concentration C_2 .
- Eau distillée - des flacons

Deux flacons A et B contenant l'un une solution S_1 de méthylamine et l'autre une solution S_2 de base B La mesure de pH de la solution S_1 donne $pH_1=11.85$ et celui de S_2 est $pH_2=12$.

Afin de connaître la force de chaque base, on effectue un prélèvement de chaque flacon que l'on soumet à une dilution au dixième. La mesure des pH donne $pH_1'=11.35$ et celui de $pH_2'=11$.

1-a- Montrer, en le justifiant que le méthylamine est une base faible alors que B est une base forte.

b- Calculer C_2 .

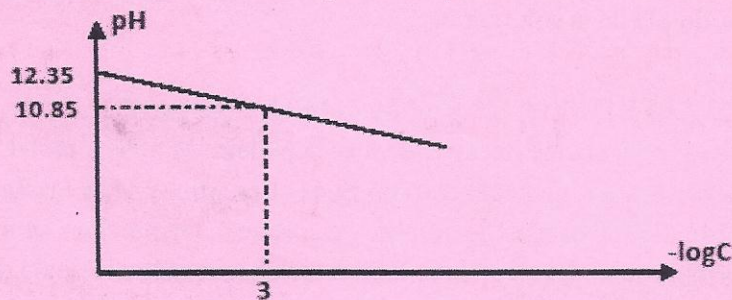
c- Décrire la démarche expérimentale à suivre, en précisant le matériel choisi pour effectuer la dilution au dixième.

2- Etablir que le pH de la solution S_1 vérifie la relation suivante $pH = 1/2 \cdot (pK_a + pK_e + \log C)$.

3- A l'aide d'un protocole expérimentale, on mesure le pH d'une solution aqueuse de méthylamine pour différentes valeurs de sa concentration C.

Les résultats des mesures permettent de tracer la courbe $pH=f(-\log C)$.

Déduire de cette courbe la valeur de pK_a du couple $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$ ainsi que la concentration C de la solution S.



Exercice 6

On considère quatre solutions acides, de même concentration $C=10^{-2}$ mol /L . Les pH de ces solutions, mesurés à 25°C sont indiqués dans le tableau suivant :

Solution d'acide	A_1H	A_2H	A_3H	A_4H
pH	3,4	2	5,6	2,9

1°) a/ Qu'appelle-t-on acide fort ? Qu'appelle-t-on acide faible ?

b/ En utilisant le tableau ci-dessus, préciser le (s)acide(s) faible(s) et le(s) acide(s) fort(s).

2°) a/ Pour chaque acide faible, calculer le coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau.

Classer ces acides, selon leur force.

b/ Etablir une relation entre la constante d'acidité K_a du couple AH / A^- et le coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau.

c/ Calculer la constante d'acidité K_a de chaque acide faible.

Classer respectivement ces acides selon leurs K_a respectives.

3°) On dilue 10 fois la solution n°1 le pH est alors égal à 3,9.

Quelle est la nouvelle valeur du coefficient de dissociation de l'acide A_1H
Comparer au coefficient de dissociation de l'acide A_1H calculé dans la question 2.

4°) Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre chimique de couple A_1H / A_1^- .

Exercice 7

On prépare un volume $V_1=200\text{ml}$ d'une solution aqueuse S d'hypo chlorate de sodium ClONa de concentration $C_0=10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$, en dissolvant une masse m de ce sel dans l'eau. Le pH de la solution obtenue est $\text{pH}_0=9,75$.

1- Déterminer la masse m . ($M_{\text{Cl}}=35,5$ $M_{\text{O}}=16$ et $M_{\text{Na}}=23$ en g.mol^{-1}).

2- Ecrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution.

3- Montrer que ClO^- est une base faible et écrire l'équation de dissociation de cette base avec l'eau.

4- Donner l'expression de K_b en fonction de k_e , pH_0 et C_0 puis calculer sa valeur.

5- On prélève un volume $v_0=10\text{ml}$ et on ajoute un volume V d'eau. Soit C la concentration de la nouvelle solution.

a- donner une relation entre C , C_0 , V_0 et V .

b- Montrer que $\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{V}{V_0} \right)$.

d- Calculer le pH de la solution pour $V = 90\text{ml}$ et en déduire les concentrations de ClO^- et HClO .

Exercice 8

Après plusieurs heures de pédalage sous la pluie, le groupe décide de s'arrêter déjeuner dans une auberge.

1. Il y a sur la table une bouteille d'eau et un soda. Le pH de l'eau minérale indiqué sur l'étiquette est 6,3.

1.1 Montrer que la concentration en ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de cette eau minérale est voisine de $5,0 \cdot 10^{-7}\text{ mol.l}^{-1}$.

1.2 Calculer la quantité de matière d'ion oxonium $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ contenue dans cette bouteille de volume $V = 1,5\text{ L}$.

2. Sur l'étiquette du soda on peut lire, entre autres : *conservateur : benzoate de sodium*.

L'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ est une base, il fait partie du couple " acide benzoïque / ion benzoate" dont le pK_a est 4,2.

2.1 Donner la définition d'une base selon Brønsted.

2.2 Ecrire la réaction susceptible de se produire entre l'ion benzoate et l'eau. Nommer les produits obtenus.

2.3 Donner l'expression littérale de la constante d'acidité du couple acide benzoïque / ion benzoate.

2.4 Le pK_a de ce couple est 4,2. Représenter sur un axe gradué en pH, le diagramme de prédominance de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate.

2.5 Le pH de l'estomac est égal à 2. En s'aidant du diagramme précédent, dire ce qu'il advient de l'ion benzoate lorsque Rémi a avalé la boisson. Reste-t-il sous forme d'ion benzoate ou se transforme-t-il en acide benzoïque ? Justifier.

Le repas étant très copieux, le restaurateur propose à Rémi une boisson facilitant la digestion en oubliant de lui dire qu'elle contient de l'alcool. Rémi accepte....

Exercice 9

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure

est $K_e = 10^{-14}$.

En dissolvant chacune des trois bases B_1 , B_2 et B_3 dans de l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses basiques (S_1), (S_2) et (S_3) de concentrations initiales identiques $C_1 = C_2 = C_3$

On oublie de coller une étiquette portant le nom de la solution sur chaque flacon. Seule l'une des bases correspond à une base forte (l'hydroxyde de sodium NaOH). Chacune des deux autres étant une base faible.

Pour identifier chaque solution, on mesure son pH et on porte les résultats dans le tableau suivant :

	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH	11,1	13	10,6

1)

a - Classer les bases B_1 , B_2 et B_3 par ordre de force croissante ; justifier le choix adopté.

b - En déduire celle des trois bases qui correspond à NaOH ; déterminer la valeur de la concentration de sa solution.

2) a - Exprimer le pK_a d'une solution de base faible B en fonction de son pH, de sa concentration initiale c et du

pK_e . B est l'une des deux bases faibles utilisées dans l'expérience décrite ci - dessus.

On supposera que, suite à la dissolution, la concentration de la base restante est pratiquement égale à c.

b - Calculer le pK_a de chacune des deux bases faibles.

c - Identifier chacune des deux bases faibles en utilisant la liste des valeurs de pK_a de quelques bases consignées dans le tableau suivant :

	Aziridine	Morphine	Ammoniac	Ephedrine	Ethylamine
pK_a	8,01	8,21	9,25	9,96	10,7

Dosage Acide - Base

Exercice 1

On mélange un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$) de concentration molaire C_A ayant un pH_A avec un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{aq} + OH^-_{aq}$) de concentration molaire C_B ayant un pH_B .

1. Réaliser le bilan de matière des ions hydronium et hydroxyde
2. Calculer la leur concentration molaire dans la solution après la réaction de neutralisation.

Montrer que celui-ci est :

- $pH = 7$, dans le cas d'une réaction totale et stœchiométrique.

- $pH = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution acide.

- $pH = 14 + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution basique

- En déduire le pH de la solution obtenue

On donne :

- $V_A = 200$ mL, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200$ mL, $pH_B = 12,0$.
- $V_A = 800$ mL, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 500$ mL, $pH_B = 12,0$.
- $V_A = 300$ mL, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200$ mL, $pH_B = 12,3$

3. Calculer la concentration molaire des ions sodium et des ions chlorure qui sont restés dans la solution dans les trois cas.

Exercice 2

Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium, $NaOH_s$, (soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits on lit :

- densité $d = 1,2$ (masse volumique $\rho = 1,2$ g.cm⁻³)
- contient 20 % en masse de soude.

1) Montrer que la concentration molaire C de la solution commerciale est voisine de 6mol.L^{-1} .

2) Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1L de solution diluée de concentration molaire 3.10^{-2} mol.L⁻¹ ?

Les solutions de soude sont des solutions de base forte.

3) a- Rappeler la définition d'une base forte.

b- Calculer le pH de la solution diluée.

Pour vérifier sa concentration, on dose 5 mL de la solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

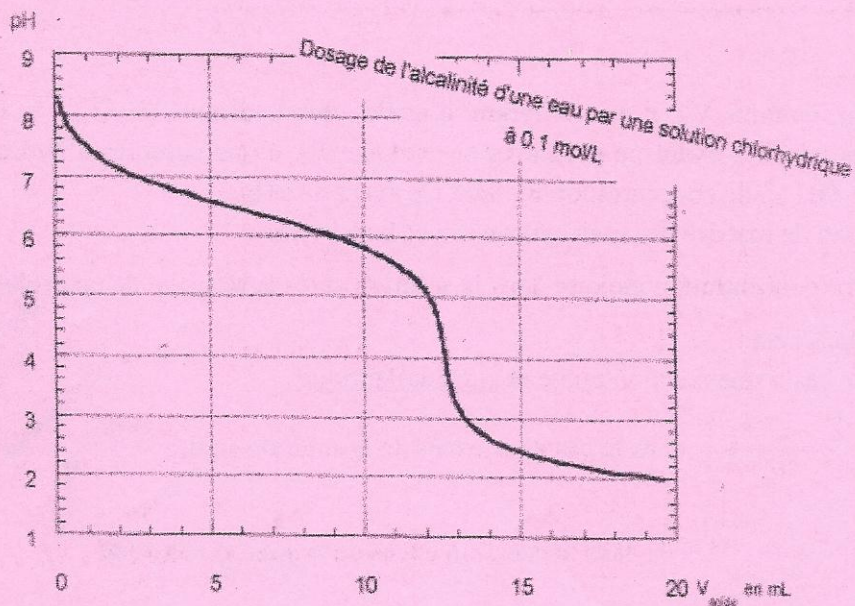
4) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b- Pour obtenir l'équivalence, on doit verser 15 mL de la solution d'acide chlorhydrique.

Calculer la concentration de la solution diluée. Retrouve-t-on la valeur souhaitée ?

Exercice 3

On se propose de déterminer l'alcalinité d'une eau industrielle. Pour ceci on réalise le dosage pHmétrique de 50 mL d'eau par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



Les résultats des différentes mesures ont permis de tracer la courbe ci-dessus.

On admettra que l'alcalinité était due à la seule base faible : l'ion hydrogencarbonate HCO_3^-

1) Déterminer graphiquement :

a- les coordonnées du point d'équivalence.

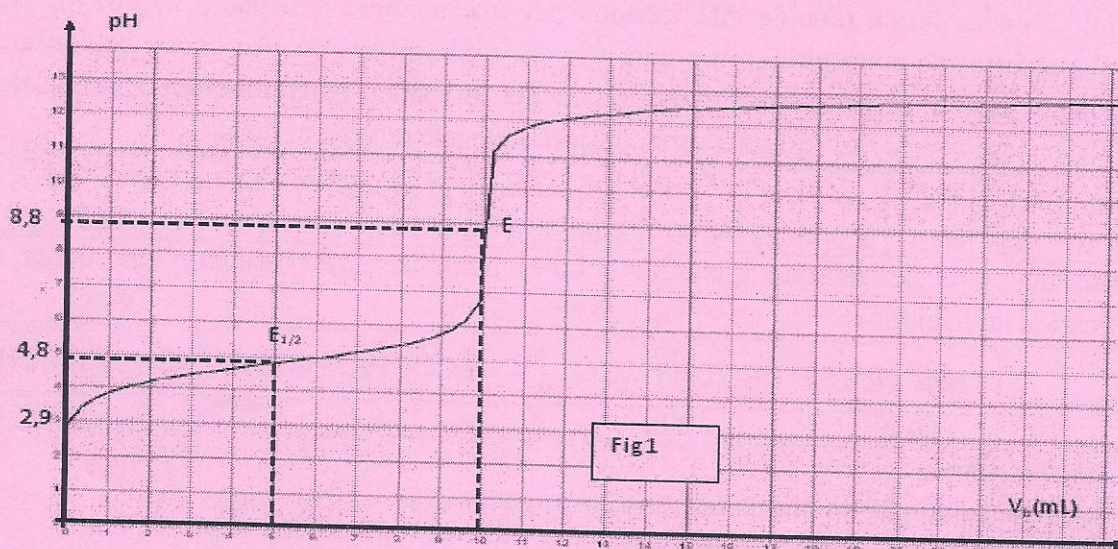
b- le pK_A de la base faible.

2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage, puis calculer la concentration molaire et la concentration massique de la base.

3) Le titre alcalimétrique complet (T.A.C) d'une eau s'exprimant par le même nombre que le volume exprimé en mL d'une solution acide telle que $C_A = 2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL d'eau, déterminer le T.A.C de l'eau étudiée.

Exercice 4

A l'aide d'une pipette et à partir d'une solution aqueuse SA d'un monoacide AH de concentration molaire C_A , on prélève un volume $V_A=20 \text{ mL}$ qu'on verse dans un bécher. Le dosage pH- métrique de SA par une solution aqueuse SB d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte), concentration molaire $C_B=0,2 \text{ mol .L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe de figure -1.



- 1°/a) Décrire comment varie le pH en fonction de volume de la base ajouté.
 b) La forme de la courbe permet-elle de vérifier que l'acide AH dosé est un acide faible ? Justifier.
- 2°/ Déterminer graphiquement en précisant la méthode utilisée:
- La valeur du pH à l'équivalence.
 - La valeur de la constante d'acidité pK_a du couple AH/A^- .
- 3°/ Définir l'équivalence acido-basique. Calculer la concentration C_A de la solution de l'acide AH.
- 4°/a) Ecrire l'équation de la réaction de dosage et montrer qu'elle est pratiquement totale.
 b) Justifier le caractère acide, base ou neutre de la solution obtenue à l'équivalence.
 c) Vérifier que le pH à l'équivalence E est donné par la relation $pH_E = (pK_e + pK_a + \log C'_{AE})$
- 5°/ Pour permettre une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre dans le mélange, on répète le dosage précédent après avoir ajouté un volume V_e d'eau pure au volume $V_a=20$ mL de la solution SA à doser.
- Préciser, en le justifiant, l'effet de cette dilution sur :
 - Le pH initial de la solution acide.
 - Le pH à la demi-équivalence.
 - Le volume V_{BE} de base versée à l'équivalence.
 - Le pH à l'équivalence.
 - Sachant que la valeur de pH_E a varié de 0,15 de la valeur précédente. Calculer le volume V_e d'eau.
- 6°/ Parmi les indicateurs colorés consignés dans le tableau ci-dessous,
- Qu'appelle-t-on la teinte sensible d'un indicateur coloré ?
 - Préciser l'indicateur le plus approprié pour réaliser ce dosage ? Justifier.

Indicateur coloré	Zone de virage
Bleu de bromothymol	6,2 – 7,4
Hélianthine	3,1 – 4,4
Phénolphtaléine	8,2 – 10,0

Exercice 5

Dans un examen de travaux pratiques, un élève est chargé d'effectuer le dosage d'un volume $v_a = 20\text{mL}$ d'une solution d'acide AH inconnu par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (base forte) de concentration molaire C_b afin d'identifier AH. Au cours du dosage, l'élève suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_b de base versée, les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

V_b (mL)	0	2	4	6	8	9	9.5	10	10.5	12	14	16	18	20
pH	2.81	3.62	4.03	4.38	4.8	5.16	5.48	8.31	11.2	11.7	11.97	12.12	12.23	12.3

On donne une liste de pK_a de quelques couples acide-base qui peuvent être utiles à l'identification de l'acide.

Couple acide-base	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$
pK_a	9,2	3,8	4,2	10,7

Le candidat est appelé à :

- 1- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour ce dosage.
- 2- Tracer la courbe représentative de $\text{pH}=\text{f}(V_b)$.
- 3- Prélever la valeur du pH :
 - a- à l'équivalence et à déduire le caractère de l'acide.
 - b- A la demi-équivalence et à identifier l'acide.
 - c- Initial de l'acide et à calculer sa concentration C_a en supposant que AH est un acide faiblement ionisé.
- 4 - Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- 5- Calculer la concentration C_b de la base.
- 6- On dilue 10 fois la solution d'acide initiale et on refait le dosage de l'acide AH par la soude, tracer sur le même papier millimétré l'allure de la nouvelle courbe de $\text{pH}=\text{f}(V_b)$

Exercice 6 : Etude d'un produit d'entretien

Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'ammoniac (NH_3) on lit : % massique=20%. On prépare 100 mL d'une solution diluée, noté S au 20^{ème} de la solution commerciale, noté S_0
Données : H : 1,00 g mol^{-1} N : 14 g mol^{-1} ; $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$; $pK_a = 9,2$

1. La mesure du pH à 25^o de la solution diluée donne $\text{pH} = 12$.
 - a- Indiquer en justifiant la nature de cette solution
 - b- Préciser le nom et la formule de son espèce conjuguée
 - c- Ecrire le couple acide-base auquel appartient l'ammoniac
 - d- Donner le diagramme de prédominance, en fonction de pH, des espèces de ce couple et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S
2. Pour vérifier les indications de l'étiquette on titre un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de BBT .Le changement de teinte de la solution pour un volume $V_A = 10,8 \text{ mL}$ de solution titrante.
 - a- Ecrire l'équation de la réaction support du dosage en précisant toutes les caractéristiques de cette transformation chimique
 - b- Etablir l'expression de la constante de la constante d'équilibre K_r en fonction de la constante d'acidité K_a . Calculer sa valeur et conclure

c-Déterminer la concentration molaire C de la solution ; en déduire la concentration C_0 de la solution commerciale

d- La mesure de la masse volumique de la solution commerciale donne $\mu = 920 \text{ g.L}^{-1}$.

Déterminer l'expression du pourcentage massique de la solution commerciale en fonction de C_0 , M et μ . Calculer sa valeur et conclure

3. Lors de ce titrage, la mesure du pH de la solution lorsqu'on a versé un volume $V_A' = 6,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique donne $\text{pH} = 9,0$.

a-Déterminer les quantités de matière n_1 et n_2 d'acide chlorhydrique introduit

b-Déterminer de l'avancement final, l'avancement maximal à l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique

c-Montrer en calculant le taux d'avancement final que la transformation est quasi-totale

Exercice 7 (Acide fort et acide faible)

On réalise le dosage pHmétrique de 10 mL de deux acides AH_1 et AH_2 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. V_B (mL) représente le volume d'hydroxyde de sodium versé. L'un des deux acides est fort, l'autre est faible.

Acide AH_1

V_{B1}	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	12	15
pH	1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3,3	7	10,7	12	12,3

Acide AH_2

V_{B2}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,9	10	10,1	11	12	15
pH	2,9	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,8	6,8	8,7	10,7	11,7	12	12,3

1) Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

2) Tracer pour les deux acides, sur un même graphique, les courbes $\text{pH}_1 = f(V_{B1})$ et $\text{pH}_2 = f(V_{B2})$.

Echelle : 1 cm pour une unité pH et 1 cm pour 1 mL.

3) Identifier sur le graphique, l'acide fort et l'acide faible.

4) Calculer les concentrations molaires des deux acides.

5) Déterminer le pK_A et la constante d'acidité de l'acide faible.

6) Vers quelle valeur tend le pH de la solution acide lorsqu'on continue à ajouter la solution basique ?

Exercice 8

Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium, NaOH_s , (soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits on lit :

- densité $d = 1,2$ (masse volumique $\rho = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$)

- contient 20 % en masse de soude.

1) Montrer que la concentration molaire C de la solution commerciale est voisine de 6 mol.L^{-1} .

2) Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1L de solution diluée de concentration molaire $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Les solutions de soude sont des solutions de base forte.

3) a- Rappeler la définition d'une base forte.

b- Calculer le pH de la solution diluée.

Pour vérifier sa concentration, on dose 5 mL de la solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b- Pour obtenir l'équivalence, on doit verser 15 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration de la solution diluée. Retrouve-t-on la valeur souhaitée ?

EXERCICE 9

On réalise différentes solutions en mélangeant à chaque opération une solution aqueuse S_1 d'un acide carboxylique $R\text{-COOH}$ de volume V_A et une solution aqueuse S_2 de carboxylate de sodium ($R\text{-COONa}$) de volume V_B .

Les concentrations molaires des solutions utilisées pour ces mélanges sont les mêmes pour S_1 et S_2 et égales à C . Les valeurs du pH de ces solutions pour les couples de valeurs (V_A, V_B) sont indiquées dans le tableau suivant :

$V_B(\text{mL})$	10	10	10	10	10	20	30	40	50
$V_A(\text{mL})$	50	40	30	20	10	10	10	10	10
pH	3,1	3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,4	4,5

1°) a) Représenter graphiquement $\text{pH} = f(x)$ avec $x = \log \frac{V_B}{V_A}$;

Echelle :

◇ 10cm sur l'axe horizontal correspond à l'unité de x .

◇ 10cm sur l'axe vertical correspond à l'unité de pH.

b) Montrer que $\text{pH} = f(x)$ peut se mettre sous la forme $\text{pH} = a + bx$; a et b étant deux constantes que l'on déterminera graphiquement.

2°) L'acide $R\text{-COOH}$ étant supposé faible, montrer que dans le mélange obtenu on a :

$$\frac{[R\text{COO}^-]}{[R\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V_A}$$

3°) a) Etablir l'expression du pH du mélange obtenu en fonction du pK_a et du rapport

$$\frac{[R\text{COO}^-]}{[R\text{COOH}]}$$

b) En déduire le pK_a de l'acide.

Exercice 10

On propose d'étudier deux solutions aqueuses S_1 et S_2

1. La solution S_1 est obtenue en faisant dissoudre dans 1L l'eau pure une masse m d'acide éthanoïque.

1.1. Ecrire l'équation- bilan entre l'acide éthanoïque et l'eau

1.2. Le pH de cette à 25°C est 3,4 et le pK_a du couple acide/base est 4,78

1.2.1. Donner l'expression du pH et calculer le rapport $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

1.2.2. Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans S_1

1.2.3. En déduire la concentration C_A de la solution S_1

- 1.2.4. Déterminer la masse m introduite
2. La solution S_2 est une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire $C_B=10^{-2}\text{molL}^{-1}$ et de $\text{pH}=8,4$ à 25°C
 - 2.1. Recenser les espèces chimiques présentes dans S_2
 - 2.2. Calculer les concentrations molaires de celles-ci
 - 2.3. Calculer la valeur pK_a du couple acide/base et la comparer à celle donnée au 1.2
3. On ajoute à la solution S_1 de concentration molaire $C_A=10^{-2}\text{molL}^{-1}$ et de volume $V_A=20\text{mL}$, la solution S_2 de concentration $C_B=10^{-2}\text{molL}^{-1}$ et de volume $V_B=20\text{mL}$ pour obtenir une solution S
 - 3.1. A partir des équations d'Electroneutralité et de conservation de la matière, montrer que : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (On négligera les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- devant celle des ions Na^+ et on ne fera pas de calcul)
 - 3.2. En déduire le pH de la solution S
 - 3.3. Donner le nom et les propriétés de la solution

Exercice 11

On veut préparer une solution tampon à partir d'une solution commerciale d'acide éthanoïque

1. On dispose d'une bouteille commerciale d'acide éthanoïque sur laquelle on lit les indications suivantes :

Masse molaire : 60g mol^{-1}

Masse volumique : $\rho=1050\text{kg /m}^3$

Pureté : 99%

1.1 Déterminer le volume V_0 de la solution commerciale qu'il faut prélever pour préparer un volume $V_a=1\text{L}$ de solution d'acide éthanoïque concentration $C_a=0.1\text{molL}^{-1}$

1.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

2. On dispose également d'un flacon d'éthanoate de sodium en poudre portant l'indication suivante : masse molaire : 82g /mol

2.1. Déterminer la masse m_b d'éthanoate de sodium qu'il faut peser pour préparer un volume $V_b=500\text{ml}$ de solution d'éthanoate de sodium de concentration $C_b=0.3\text{mol/L}$

2.2. Ecrire l'équation de la dissociation de l'éthanoate de sodium dans l'eau

2.3. Ecrire l'équation de la réaction entre un ion éthanoate et l'eau

3. Préparation de la solution tampon

3.1. Donner les propriétés d'une solution tampon

3.2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple d'acide éthanoïque ion /éthanoate et en déduire la relation entre pH et pK_a

3.3. A quelle condition $\text{pH} = \text{pK}_a$

3.4. On veut préparer un volume $V=100\text{ml}$ d'une solution tampon à partir des solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium précédentes

Déterminer les volumes d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium à utiliser

4. Détermination expérimentale du pK_a du couple acide éthanoïque /ion éthanoate

On introduit dans un bécher $V_a=20\text{ml}$ de solution aqueuse d'acide éthanoïque on verse progressivement dans le bécher une solution aqueuse d'hydroxyde de concentration molaire $C_b=0.1\text{mol/L}$. On relève au fur et à mesure la valeur du pH et on obtient le tableau de mesure ci-dessous

V _b (mL)	2	4	6	8	12	14	16	18	19
pH	2,9	3	3,8	4,6	4,8	5	5,3	5,7	6

V _b (mL)	19,4	19,8	20	20,4	21	22	24	26	30
pH	6,4	6,8	8,8	10,5	11	11,3	11,6	11,8	12

4.1. Tracer la courbe pH=f(V_b)

Echelle : 1Cm → unité de pH

1Cm → 2mL

4.2. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E

4.3. Retrouver la valeur de la concentration molaire Ca de la solution d'acide éthanóique

4.4. Dédúire de la courbe la valeur du pKa du couple



Exercice 12

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution S₀ d'acide chlorhydrique porte les indications suivantes : Acide chlorhydrique masse volumique $\mu = 1190 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pourcentage en masse d'acide chlorhydrique : 37%. On introduit V = 4,2ml de S₀ dans une fiole jaugée de V₀ = 500ml contenant environ 100ml d'eau distillée et l'on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- 1) Décrire le prélèvement des 4,2 ml de S₀.
- 2) Pourquoi a-t-on introduit l'eau distillée dans la fiole jaugée avant d'introduire la solution d'acide chlorhydrique ?
- 3) Déterminer l'ordre de grandeur de la concentration de la solution S ainsi préparée.
- 4) Afin de vérifier cette concentration on dose S par une solution B d'hydroxyde de potassium de concentration C_B = 4,00 · 10⁻² mol/L

Dans 20 ml de cette dernière solution on verse V_S ml de la solution S et l'on mesure le pH après chaque ajout. On obtient les résultats suivants :

V _S	0	1	2	3	4	5	6	7
pH	12,6	12,5	12,45	12,35	12,25	12,10	11,95	11,70
V _S	8	8,5	9	10	11	12	13	
pH	11,15	3,60	2,72	2,30	2,10	2,0	1,90	

- a) Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour le dosage.
- b) construire la courbe PH=f(V_S). Déterminer le volume équivalent V_{se}.
- c) En déduire la concentration de la solution S. Conclure.
- 5) Choisir dans la liste ci-dessous un indicateur coloré adapté pour ce dosage et indiquer l'évolution de teinte lors du virage. Justifier la réponse

Indicateur

- a) Hélianthine
- b) Bleu de bromophénol
- c) Bleu de bromothymol

zone de virage et couleur

- rouge 3,1-4,4 Jaune
jaune 3,0-4,6 bleu
jaune 6,0-7,6 bleu

Les acides α aminés

Exercice. Étude d'acides aminés

La glycine, ou acide 2-amino éthanoïque, et l'alanine sont les acides α -aminés les plus simples.

Nom	Forme moléculaire	Amphion
Glycine	$NH_2 - CH_2 - COOH$	$H_3^+N - CH - COO^-$
Alanine	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - COOH \\ \\ NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - COO^- \\ \\ NH_3^+ \end{array}$

1

- 1.1 Identifier les groupes caractéristiques présents sur ces deux molécules.
 1.2. Représenter l'alanine de façon à mettre en évidence le carbone asymétrique. Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'alanine.

Préciser leur nature.

Qu'en est-il de la glycine ?

2 En solution aqueuse, il se forme presque exclusivement un ion dipolaire, appelé amphion ou zwitterion (représenté dans le tableau précédent).

2.1. Définir un acide et une base selon Bronsted.

2.2 Quel est l'acide conjugué de cet amphion (on donne $pK_{A_2} = 9,9$) ?

Écrire alors l'équation de la réaction de cet amphion avec l'eau.

Quel est ici le rôle de l'eau ? Celui de l'amphion ?

2.3. Quelle est la base conjuguée de cet amphion (on donne $pK_{A_1} = 2,3$) ?

Écrire alors l'équation de la réaction de cet amphion avec l'eau.

Quel est ici le rôle de l'eau et celui de l'amphion ?

2.4. Comment peut-on qualifier cet amphion ?

3 Les valeurs respectives des pKA des couples acido-basiques sont $pK_{A_1} = 2,3$ et $pK_{A_2} = 9,9$.

3.1. Sur un axe de pH, indiquer les domaines de prédominance de chaque couple de l'alanine.

3.2. On acidifie la solution aqueuse de l'alanine, on obtient un pH de 2. Quelle est l'espèce majoritaire ? Que se passe-t-il si la solution a un pH = 6, un pH = 11 ?

Exercice 2

Une solution d'amine aliphatique saturée B de concentration molaire C_B a un $pH = 11,9$ à $25^\circ C$

2.1. On dose un volume $V_B = 250 mL$ d'une solution de l'amine B par une solution d'acide sulfurique de concentration molaire $C_A = 0,1 molL^{-1}$. Le volume d'acide versé pour atteindre la demi-équivalence est $V_A = 6,25 mL$

Montrer à l'aide de ces données que la concentration de l'amine B vaut $C_B = 0,1 molL^{-1}$

2.2. Sachant que l'amine B est une base faible qui se dissocie faiblement, montrer que $pK_A = 2pH - (pK_e + \log C_B)$. En déduire la valeur du pK_A du couple acide- base

2.3. Pour préparer $250 mL$ de cette solution il a fallu dissoudre $1,125 g$ d'amine

Déterminer la formule brute de l'amine

Ecrire les formules semi-développées des isomères et les nommer

2.4. On fait réagir l'amine secondaire B avec un acide carboxylique A. On obtient après chauffage un composé C de formule brute C_xH_yON dont l'analyse de 0,645g montre qu'il contient 0,07g d'azote

a. Déterminer la formule brute du composé C

b. Ecrire la formule semi-développée du composé C sachant que la molécule d'acide possède un carbone asymétrique et nommer-le

c. Ecrire l'équation de formation du composé C

Exercice 3 (BAC 2009)

Amines, amides, acides aminés et autres sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Les acides α -aminés, en particulier, constituent les matières de base des polypeptides et des protéines qui peuvent intervenir dans les systèmes de régulation et jouer le rôle d'enzymes (catalyseurs biologiques).

1.1 Ecrire la formule générale d'une amine primaire et celle d'un acide α -aminé.

1.2 Un acide α -aminé A donne, par décarboxylation, une amine primaire B de masse molaire $31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

. Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine primaire B. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide α -aminé A.

1.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'amine B avec l'eau. Préciser le couple acide/base auquel appartient B.

1.4 On considère une solution aqueuse de l'amine B de concentration initiale C. En supposant que la valeur de C est telle $[\text{OH}^-] \ll C$, démontrer que le pH de cette solution est donné par la relation : $\text{pH} = 7 + -(\text{pK}_a + \log C)$.

En déduire la valeur du pH d'une solution à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'amine. Le pK_a du couple acide/base auquel appartient B vaut : $\text{pK}_a = 10,7$

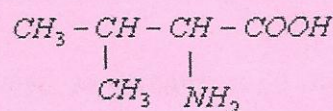
1.5 On désire synthétiser un dipeptide D à partir de l'acide α -aminé A et de l'alanine. Le groupe amine de l'alanine est bloqué lors de cette synthèse.

Ecrire l'équation-bilan de la synthèse du dipeptide D en mettant en évidence la liaison peptidique.

On donne la formule de l'alanine : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Exercice 4 :

La valine est un acide α -aminé dont la formule semi-développée est:



1 – Donner le nom de la valine en nomenclature systématique.

2 – Recopier la formule semi-développée de la valine, entourer les groupements fonctionnels caractéristiques de ce composé et donner le nom des fonctions correspondantes.

3 – La valine possède un atome de carbone asymétrique.

3.1 – Rappeler la définition de ce terme.

3.2 – Identifier sur la formule semi-développée de la valine, le carbone asymétrique par un astérisque *.

3.3 – Donner, selon Fischer, la représentation des deux énantiomères de la valine.

Identifier la série de chacun d'eux.

4 – Les solutions aqueuses de valine contiennent un ion dipolaire, appelé aussi amphion ou zwitterion.

4.1 – Représenter la formule semi-développée de cet ion.

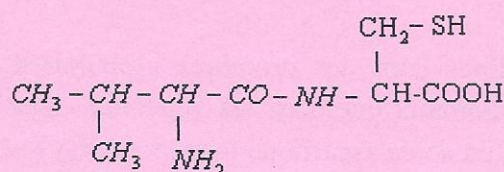
4.2 – Justifier l'existence de cet ion.

4.3 – Ecrire les deux couples acido-basiques dont fait partie cet ion dipolaire.

4.4 – Pour chacun des couples écrire l'équation de la demi-réaction correspondante.

5 – On réalise une réaction de condensation entre la valine et un acide α -aminé X.

Un des dipeptides obtenus a pour formule :



5.1 – Nommer la liaison formée entre les deux acides α aminés.

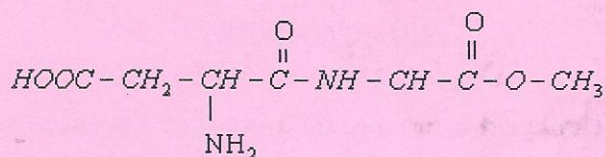
5.2 – Représenter la formule semi-développée de l'acide α aminé X

Exercice 5: Un dipeptide - l'aspartame

Données : Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; N = 14

L'aspartame est un édulcorant possédant un pouvoir sucrant et qui est utilisé dans les boissons "light".

La formule de l'aspartame est :



1. Recopier la molécule d'aspartame et répondre aux questions suivantes :

1.1. Encadrer la liaison peptidique.

1.2. D'autres groupes fonctionnels sont présents dans cette molécule.

Entourer et identifier clairement les groupes fonctionnels acides carboxyliques et ester.

1.3. Sachant que l'aspartame a pour formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. Montrer que sa masse molaire est $M = 294 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.4. Un litre de limonade allégée contient $m = 0,60 \text{ g}$ d'aspartame.

1.4.1. Montrer que la quantité de matière n_{asp} d'aspartame contenue dans le litre de cette limonade vaut $n_{\text{asp}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

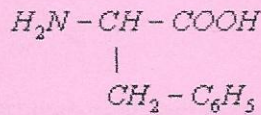
1.4.2. Calculer la concentration molaire c en aspartame de la boisson.

2. Après consommation d'une telle boisson, l'aspartame est hydrolysé dans l'estomac. Les produits de la réaction sont deux acides α -aminés et du méthanol.

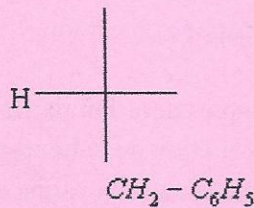
2.1. On donne la formule générale d'un acide α -aminé :

Sur la formule recopiée, entourer et identifier clairement les groupes fonctionnels caractéristiques des acides α -aminés.

2.2. Après hydrolyse, l'un des deux acides α -aminés obtenus est la phénylalanine de formule :



Compléter, après l'avoir recopiée, la configuration D de la phénylalanine en projection de Fischer.

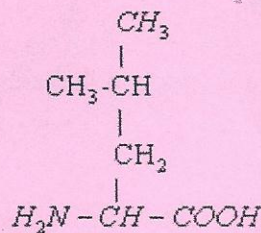


Exercice 6

Les albumines et les globulines sont des protéines globulaires (sphéroprotéines) qui se trouvent aussi bien chez les animaux que chez les végétaux. Les albumines sont riches en acide glutamique (glutamate), en acide aspartique (aspartate), en lysine et en leucine.

Partie 1 : Etude de la leucine

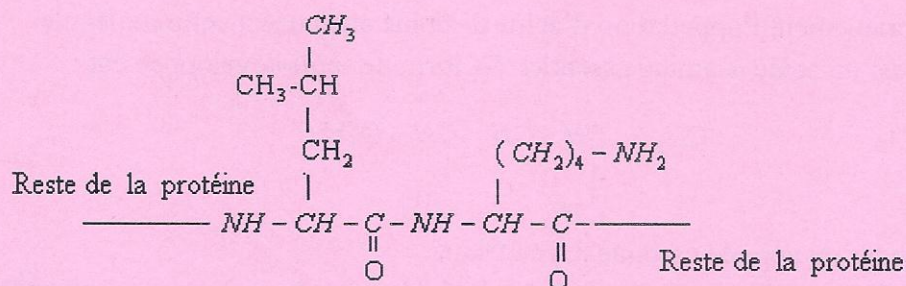
La leucine est un acide α aminé de formule semi-développée :



- 1.1 Justifier que cette molécule est bien un acide α -aminé. Encadrez sur la formule que vous aurez recopiée sur votre copie les deux enchaînements d'atomes caractéristiques.
- 1.2 Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique.
- 1.3 Montrer que la leucine contient bien un atome de carbone asymétrique. Le repérer sur la formule recopiée précédemment.
- 1.4 Cette molécule est chirale. Justifier cette affirmation.
- 1.5 De part sa chiralité, cette molécule présente deux énantiomères. Donner le nom de chacun d'eux.
- 1.6 L'organisme des mammifères ne peut utiliser qu'un de ces énantiomères. Lequel ?
- 1.7 Donner la représentation de Fisher de l'énantiomère mentionné à la question 1.6.

Partie 2 : La séquence leucine-lysine.

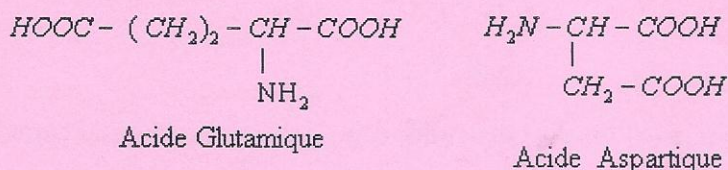
Dans les albumines, des séquences leucine-lysine alternent avec d'autres séquences. Elles sont formées par la condensation, lors de la synthèse peptidique, d'une molécule de leucine et d'une molécule de lysine. Cette séquence est représentée par la formule suivante



- 2.1. Qu'est-ce qu'une protéine ?
- 2.2. Recopier la séquence et entourer la liaison peptidique.
- 2.3. Cet enchaînement d'atomes est un cas particulier d'une fonction organique. Nommer cette fonction et dessiner l'enchaînement d'atomes qui la caractérise.
- 2.4. Quelle est la particularité géométrique de la liaison peptidique ?
- 2.5. La liaison peptidique peut, dans certaines conditions, être hydrolysée. Quel composé doit-on utiliser pour réaliser cette hydrolyse ?
- 2.6. A quel endroit de la liaison peptidique ce composé va-t-il agir ?
- 2.7. A partir de la séquence précédente, donner la formule de la lysine.

Partie 3 : La séquence acide glutamique-acide aspartique

Cette séquence est obtenue par la condensation d'une molécule d'acide glutamique avec une molécule d'acide aspartique lors d'une synthèse peptidique.



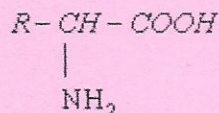
- 3.1 Quel composé autre que le dipeptide est formé lors de cette condensation ?
- 3.2 Combien de dipeptides peut-on former lors de cette réaction si on ne prend aucune précaution particulière ?
- 3.3 On bloque la fonction acide de l'acide aspartique et la fonction amine de l'acide glutamique afin qu'elles ne réagissent pas. Ecrire la formule du dipeptide obtenu.
- 3.4. Nommer ce dipeptide à l'aide des abréviations GLU pour la partie provenant de l'acide glutamique et ASP pour la partie provenant de l'acide aspartique.
- 3.5 Nommer les autres dipeptides qui auraient été formés sans les blocages décrit précédemment.

On donne les masses molaires(C) = 12 g.mol⁻¹; M(N) = 14 g.mo⁻¹; M(O)= 16 g.mol⁻¹ ; M(H) = 1 g.mol⁻¹

EXERCICE 7 Les acides α-aminés dans l'alimentation de la femme enceinte

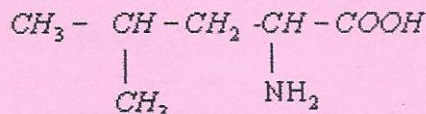
1. On dit parfois : « Lorsqu'on attend un enfant, il faut manger pour deux ». Faut-il vraiment manger deux fois plus ou manger différemment ? Par exemple, le développement du fœtus ainsi que celui de différents organes nécessite un apport supplémentaire en protéines. Celles-ci doivent être équilibrées en acides aminés essentiels.

- 1.1. Recopier la formule générale d'un acide α-aminé donnée ci-dessous, puis encadrer et nommer les deux groupes caractéristiques présents.



1.2. Expliquer brièvement l'appellation d'acide α -aminé attribuée à cette molécule.

1.3. La leucine est un acide α -aminé essentiel. Sa formule semi-développée est :



1.3.1 Définir ce qu'on appelle carbone asymétrique.

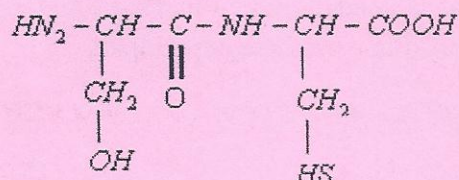
1.3.2 Recopier la formule semi-développée de la leucine et indiquer le carbone asymétrique par un astérisque (*).

1.3.3 Pourquoi la molécule de leucine est-elle chirale ?

1.3.4 Donner selon la représentation de Fischer la configuration L de la leucine.

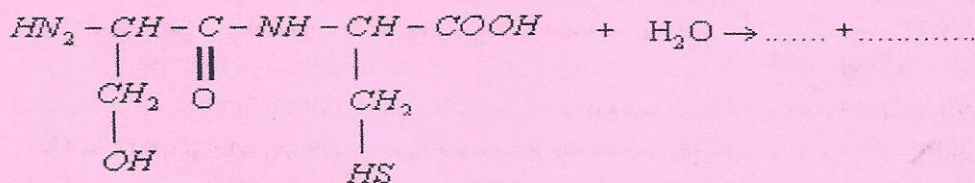
2. Dans l'organisme humain, les protéines apportées par les aliments sont décomposées par hydrolyse dans l'appareil digestif. Les acides α -aminés ainsi produits passent dans l'intestin et sont transportés vers les organes et les cellules. Sous le contrôle du programme génétique, ils sont ensuite assemblés en d'autres protéines.

2.1. Recopier la formule du dipeptide suivant et entourer la liaison peptidique.



2.2. La liaison peptidique est un cas particulier d'un groupe fonctionnel caractéristique. Lequel ?

2.3. Recopier et compléter l'équation de l'hydrolyse de ce dipeptide :



3. On considère maintenant un mélange équimolaire de deux autres acides α -aminés : la valine, notée Val, et l'acide aspartique, noté Asp.

3.1. Par condensation entre ces deux acides α -aminés, on obtient des dipeptides.

Qu'appelle-t-on réaction de condensation ?

3.2. Dénombrer et nommer les dipeptides susceptibles d'être obtenus par condensation entre ces deux acides α -aminés.

Exercice 8

L'alanine est l'acide α -aminé de formule $H_2N-CH(CH_3)-COOH$

1 .a. Donner le nom de l'alanine en nomenclature officielle

Justifier l'appellation acide α -aminé

b. Montrer que la molécule est chirale

Donner les représentations de Fischer des énantiomères correspondant à l'alanine et les nommer

2. Dans la solution aqueuse d'alanine, on trouve un dipolaire

2.1. Ecrire la formule semi-développée de cet ion et la formule générale le désignant

2.2. Ecrire les formules semi-développées des autres formes ioniques susceptibles d'exister en solution aqueuse. Quelles sont les formes ioniques par rapport à l'ion dipolaire

2.3. Les pK_a de l'alanine sont respectivement $pK_1 = 2,3$ et $pK_2 = 9,9$

a. Attribuer à ces valeurs le couple acide-base de l'alanine en justifiant la réponse

b. Quelle est l'espèce chimique prépondérante à $pH = 2$ et $pH = 11$?

3. La condensation d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine de formule H_2N-CH_2-COOH , conduit à un dipeptide

Deux réactions sont possibles

3.1. Ecrire les équations de ces réactions en donnant les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir

3.2. Soit A l'un des deux dipeptides. Des formules trouvées au 3.1), on cherche celle qui celle qui correspond au composé A

Pour cela on réalise les expériences suivantes :

❖ On traite A par l'acide nitreux HNO_2 ; sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe aminé primaire suivant la réaction :

$NH_2 + HNO_2 \rightarrow R-OH + N_2 + H_2O$; tout en passant donc comme si le groupe $-NH_2$ était remplacé par le groupe $-OH$

Ecrire les formules possibles pour le composé C obtenu par cette réaction

❖ Si on hydrolyse ce composé C, on obtient entre autres de l'acide glycolique $HO-CH_2-COOH$

Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse et déduire les deux formules trouvées ci-dessus celle qui correspond au corps C (l'hydrolyse permet la coupure de la liaison peptidique entre C et H).

Quelle est la formule semi-développée du peptide A

2.4. On fait réagir l'amine secondaire B avec un acide carboxylique A. On obtient après chauffage un composé C de formule brute C_xH_yON dont l'analyse de 0,645g montre qu'il contient 0,07g d'azote.

a. Déterminer la formule brute du composé C

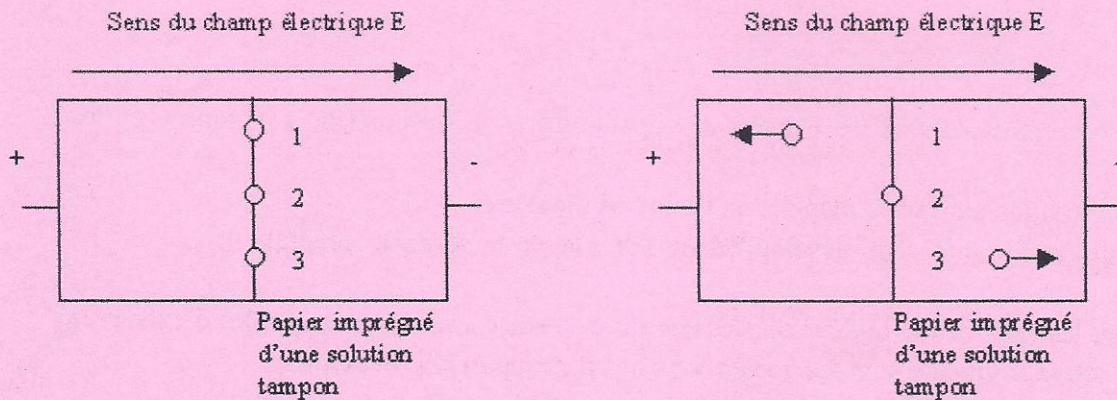
b. Ecrire la formule semi-développée du composé C sachant que la molécule d'acide possède un carbone asymétrique et nommer-le.

c. Ecrire l'équation de formation du composé C.

Exercice 9

1 PRINCIPE DE L'ELECTROPHORESE

L'électrophorèse est une méthode qui permet : de séparer différents acides α -aminés ; de purifier des acides α -aminés. Ces deux opérations sont basées sur leur migration différenciée sous l'action d'un champ électrique, à pH contrôlé



Trois acides aminés sont déposés en 1, 2 et 3 sur une même ligne centrale avant l'établissement du champ électrique.

A une valeur de pH bien déterminée, donnée par une solution tampon, correspondant au point isoélectrique de l'acide α -aminé 2, en présence du champ électrique, les acides α -aminés migrent dans un sens ou dans l'autre, selon le signe de leur charge électrique. Seul l'acide aminé 2 ne migre pas car il est à son pH_i et donc pratiquement uniquement sous forme d'amphion doublement ionisé.

Remarque : Il existe, pour chaque acide α -aminé, une valeur du pH pour laquelle l'amphion est majoritaire donc sa concentration maximale. Ce pH particulier, compris entre pK_{a1} et pK_{a2} , est appelé point isoélectrique ; il se note pH_i . Il est caractéristique de chaque acide α -aminé et sa valeur est donnée par la relation :

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

2 La charge électrique des acides aminés

On étudie 3 acides aminés (A, B et C).

Quand on dépose un acide aminé A en solution à pH 6 sur une feuille de papier filtre imbibée du tampon à pH 6 et que l'on place la feuille dans un champ électrique, l'acide aminé A ne se déplace pas.

Quand la même opération est faite, dans les mêmes conditions expérimentales - (c'est à dire à pH 6) - avec un acide aminé B, l'acide aminé B se déplace sur la feuille de papier en direction du pôle -. L'acide aminé C soumis au même traitement se déplace vers le pôle +.

2.1 Expliquer pourquoi les 3 acides aminés se comportent de cette manière.

L'analyse élémentaire de chaque acide aminé a fourni les résultats suivants :

Acide aminé	Masse molaire	% N	% C	% O	% H
A	75	18.67	32.00	42.66	6.67
B	146	19.18	49.31	21.92	9.59
C	133	10.52	36.10	48.12	5.26

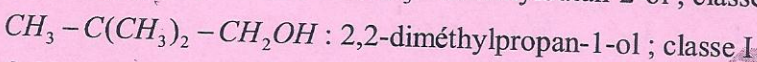
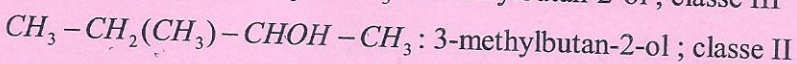
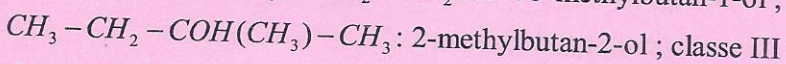
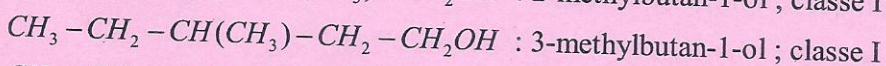
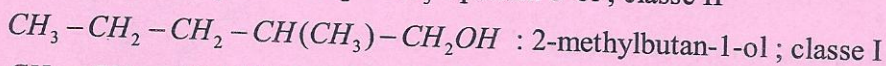
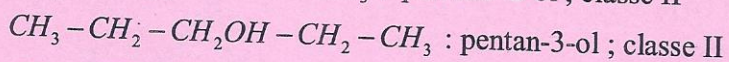
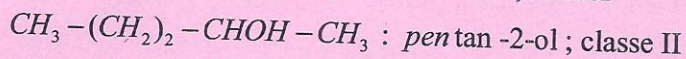
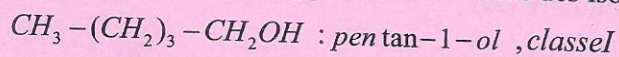
2.2 Proposer une formule brute pour chaque composé et écrire la formule semi-développée.

2.3 Ecrire la formule du tripeptide constitué par l'enchaînement A-B-C

CORRECTION DES ALCOOLS

Exercice 1

1. Formule semi-développée, nom et classe des isomères de $C_5H_{11}OH$



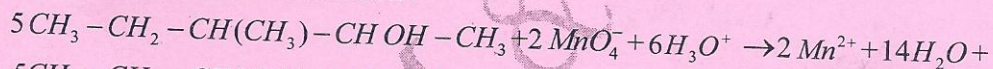
2. Nom et classe de chaque alcool

A_1 : 3-méthylpentan-2-ol ; classe II ; A_2 : 2-éthyl-2-méthylbutan-1-ol, classe I;

A_3 : 2-méthylpropan-2-ol, classe I

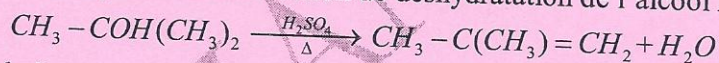
3. a. Le produit obtenu donne un précipité jaune avec le 2,4-D.N.P.H. et n'agit pas avec le réactif de Schiff. Il s'agit d'une cétone obtenue par oxydation ménagée d'un alcool secondaire A_1

b. Equations Bilan de la réaction :



La cétone obtenue est le 3-méthylpentan-2-one

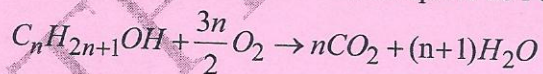
4. a. Equation de la réaction de déshydratation de l'alcool A_3



b. Le nom est 2-méthylpropène ; il appartient à la famille des alcènes

Exercice 2

1. Equation de la combustion complète de l'alcool (A)



Une mole de molécules de l'alcool (A) réagit avec $\frac{3n}{2}$ moles de molécules de dioxygène pour donner n moles de molécules de CO_2 et (n+1) moles de molécules de H_2O .

2. Détermination de la formule brute de (A)

$$\frac{n_A}{1} = \frac{n_{CO_2}}{n} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{CO_2}}{nM_{CO_2}} \Rightarrow M_A \times m_{CO_2} = nM_{CO_2} \times m_A \Rightarrow (14n+18) \times 17,6 = 44n \times 7,4$$

$$\Rightarrow n=4 \Rightarrow C_4H_9OH$$

3. Formule semi-développée ; nom et classe des isomères de l'alcool (A)

$CH_3-(CH_2)_2-CH_2OH$: butan-1-ol ; alcool primaire

$CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$: butan-2-ol : alcool secondaire

$CH_3-CH_2(CH_3)-CH_2OH$: 2-méthylpropan-1-ol ; alcool primaire

$CH_3-COH(CH_3)_2$: 2-méthylpropan-2-ol ; alcool tertiaire

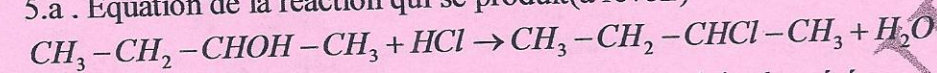
4. a. Le composé B réagit avec le D.N.P.H, mais pas avec le réactif de Schiff. B est une cétone produit de l'oxydation ménagée de l'alcool secondaire (A)

(A) est donc le butan-2-ol : $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$

b. Formule semi développée et nom de (B)

B : $CH_3-CH_2-CO-CH_3$: butan-2-one

5. a. Equation de la réaction qui se produit (à revoir)



b. Masse de l'alcool consommée et la masse du produit récupéré

$$\text{D'après l'équation de la réaction : } \frac{n_A}{1} = \frac{n_{HCl}}{1} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} \Rightarrow m_A$$

$$= \frac{m_{HCl} \times M_A}{M_{HCl}} = \frac{3,65 \times 74}{36,5} \Rightarrow m_A = 7,4g$$

$$m_{C_4H_9Cl} = \frac{m_{HCl} \times M_{C_4H_9Cl}}{M_{HCl}} = \frac{3,65 \times 92,5}{36,5} \Rightarrow m_{C_4H_9Cl} = 9,25g$$

Exercice 3

1. Détermination de la formule brute de (A)

Soit $C_xH_yO_z$ le composé (A)

$$\text{On a : } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{M}{100} \Rightarrow x = \frac{\%C \times M}{12 \times 100} = \frac{62 \times 58}{12 \times 100} \Rightarrow x = 3$$

$$y = \frac{\%H \times M}{1,0 \times 100} = \frac{10,4 \times 58}{1,0 \times 100} \Rightarrow y = 6$$

$$z = \frac{\%O \times M}{16 \times 100} = \frac{27,6 \times 58}{16 \times 100} \Rightarrow z = 1 \text{ D'où la formule brute de (A) : } C_3H_6O$$

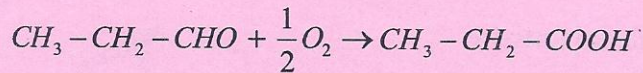
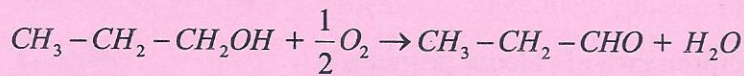
3. Identification de (A)

Le composé (A) réagit avec le réactif de Schiff ; (A) est donc un aldéhyde de formule semi-développée : CH_3-CH_2-CHO

4. Le composé peut être préparé, par exemple, par oxydation ménagée du propan-1-ol (B) par le permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu acide.

5. a. Le propan-1-ol (B'), isomère de (B), subit une oxydation ménagée par le dioxygène de l'air pour donner l'aldéhyde qui, à son tour, se transforme en acide carboxylique lorsque le dioxygène en excès

b. Equations des réactions



Exercice 4

1. Formule brute, formule semi-développée et nom de (A)

L'oxydation ménagée de (A) par une solution de bichromate de potassium donne un composé (B) qui précipite au jaune le 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec la liqueur de Fehling

(B) est une cétone produit de l'oxydation ménagée de l'alcool secondaire (A)

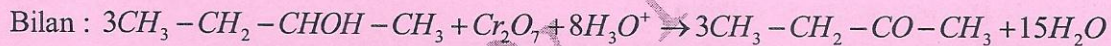
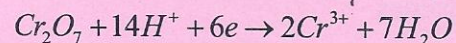
D'où (A) : C_4H_9OH ; $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$: butan-2-ol

2. Formule semi-développée de (B)

(B) : $CH_3-CH_2-CO-CH_3$ butan-2-one

Equation de la réaction

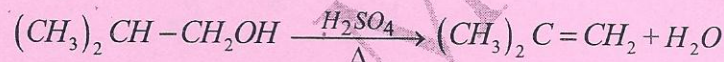
Demi-équations électroniques :



$CH_3-CH_2-CO-CH_3$: propanone

3.a. Il s'agit d'une réaction de déshydratation

b. Equation de la réaction



4. Equation de la réaction

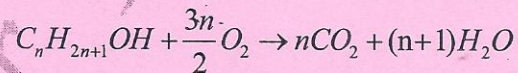


Masse de l'alcool (A) :

$$\text{D'après l'équation : } \frac{n_A}{1} = \frac{n_{O_2}}{6} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{V}{6V_m} \Rightarrow m_A = \frac{V \times M_A}{6V_m} = \frac{0,4 \times 74}{6 \times 24} \Rightarrow m_A = 0,21g$$

Exercice 5

1. a. Equation de la combustion complète de l'alcool (A)



b. Détermination de la formule brute de (A)

$$\text{D'après l'équation de la réaction : } \frac{n_A}{1} = \frac{n_{O_2}}{\frac{3n}{2}}$$

$$\Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{2V}{3nV_m} \Rightarrow 3nV_m \times m_A = 2V \times M_A \Rightarrow 3n \times 24 \times 0,37 = 2 \times 0,72 \times (14n + 18) \Rightarrow n = 4$$

D'où la formule brute : C_4H_9OH

b. Formule semi-développée, nom et classe des alcools isomères

$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2OH$: butan-1-ol ; alcool primaire

$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$: butan-2-ol : alcool secondaire

$CH_3 - CH_2 (CH_3) - CH_2OH$: 2-méthylpropan-1-ol ; alcool primaire

$CH_3 - COH (CH_3)_2$: 2-méthylpropan-2-ol; alcool tertiaire

2.a L'isomère de position de (A) ne réagit pas au cours d'une oxydation ménagée, (A) est le:

2-méthylpropan-1-ol de formule semi-développée : $CH_3 - CH_2 (CH_3) - CH_2OH$

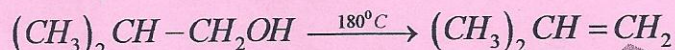
b. Formule semi-développée et nom de (B)

$(CH_3)_2 CH - CHO$ 2-méthylpropanal

c. L'oxydation ménagée de l'aldéhyde (B) conduit à l'acide carboxylique (C) de formule

semi-développée : $(CH_3)_2 CH - COOH$: acide 2-méthylpropanoïque

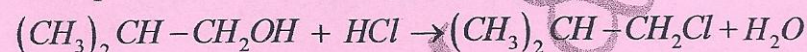
3. a. Equation de la réaction



b. Famille, nom et formule semi-développée de (D) :

(D) : $(CH_3)_2 CH = CH_2$: 2-méthylpropène ; famille des alcènes

4.a. Equation de la réaction qui se produit



b. Masse d'alcool consommée et masse m de produit formé

D'après la relation de proportionnalité : $\frac{n_A}{1} = \frac{n_{HCl}}{1} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow m_A = \frac{V \times M_A}{V_m}$

$$= \frac{0,36 \times 74}{24} \Rightarrow m_A = 1,11g$$

$$m = \frac{V \times M}{V_m} = \frac{0,36 \times 92,5}{24} \Rightarrow m = 1,4g$$

Exercice 6

1. La mise en évidence des éléments carbone et hydrogène peut être réalisée par la combustion complète du composé dans le dioxygène où l'élément carbone est transformé en dioxyde de carbone, l'hydrogène en eau

2. a. La quantité de matière de gaz obtenu

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{0,48}{24} \Rightarrow n = 2,0 \cdot 10^{-2} mol$$

b. Calcul de la masse molaire de (A)

$$M_A = \frac{m_A}{n} = \frac{1,48}{2,0 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow M_A = 74 g mol^{-1}$$

3. a. Masse et pourcentage de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow m_C = \frac{m_{CO_2} \times M_C}{M_{CO_2}} = \frac{3,25 \times 12}{44} \Rightarrow m_C = 0,89g \quad \%C = \frac{m_{CO_2}}{m_A} \times 100 = \frac{0,89}{1,48} \times 100$$

$$\Rightarrow \%C = 60\%$$

$$m_H = \frac{V_{H_2O} \times 2M_H}{V_m} = \frac{2,4 \times 2 \times 1,0}{24} \Rightarrow m_H = 2,0 \cdot 10^{-1}g$$

$$\%H = \frac{m_H}{m_A} \times 100 = \frac{2,0 \cdot 10^{-1}}{1,48} \times 100 \Rightarrow \%H = 14\%$$

b. Pourcentage en oxygène

$$\%O = 100\% - (\%C + \%H) = 100\% - (60\% + 14\%) \Rightarrow \%O = 26\%$$

c. Formule brute de la substance

Soit $C_xH_yO_z$ la formule brute de la substance

$$\text{Par définition : } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M_A}{100}$$

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{M_A}{100} \Rightarrow x = \frac{\%C \times M_A}{12 \times 100} = \frac{60 \times 74}{12 \times 100} \Rightarrow x = 4$$

$$y = \frac{\%H \times M_A}{1,0 \times 100} = \frac{14 \times 74}{1,0 \times 100} \Rightarrow y = 10$$

$$z = \frac{\%O \times M_A}{16 \times 100} = \frac{26 \times 74}{16 \times 100} \Rightarrow z = 1$$

D'où la formule brute : $C_4H_{10}O$

d. Equation de la réaction de combustion de (A)

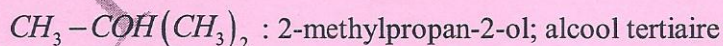
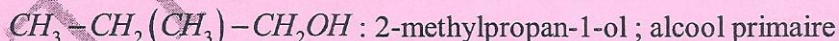
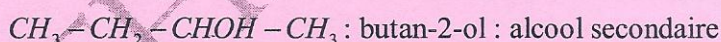
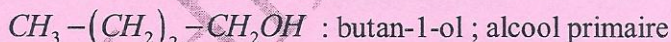


e. Volume nécessaire de dioxygène à la combustion

$$\text{D'après l'équation de la réaction : } \frac{n_{O_2}}{6} = \frac{n_A}{1} \Rightarrow \frac{V_{O_2}}{6V_m} = n_A \Rightarrow V_{O_2} = 6n_A \times V_m = 6 \times 2,0 \cdot 10^{-2} \times 24$$

$$\Rightarrow V_{O_2} = 2,9L$$

4. Formule semi-développée, classe et nom de chaque isomère



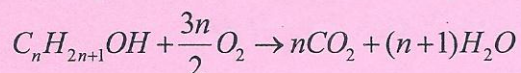
Exercice 7

I) Dé marche adoptée par Modou

1. a. Le dibrome sert de test d'identification des alcènes. Le gaz est donc un alcène

b. Il s'agit d'une réaction de déshydratation intramoléculaire

2. a. Equation de la combustion complète d'un alcool



b. Montrons comment Modou a pu déterminer la formule brute de l'alcool A

D'après l'équation de la réaction : $\frac{n_A}{1} = \frac{n_{CO_2}}{n} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{V_{CO_2}}{nV_m} \Rightarrow V_{CO_2} \times M_A = nV_m \times m_A \Rightarrow$

$0,36 \times (14n + 18) = n \times 24 \times 0,3 \Rightarrow n = 3$; d'où la formule brute : C_3H_7OH

II Démarche adoptée par Mariame

1. a. Nature du produit C

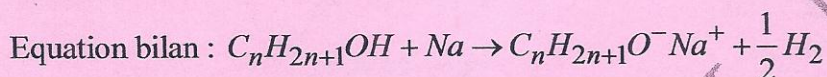
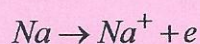
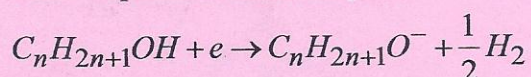
Le produit C donne un précipité jaune avec la D.N.P.H ; mais sans action avec le réactif de Schiff ; le produit C est donc une cétone

b. Il s'agit d'une réaction d'oxydation ménagée

b.La réaction d'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et à l'acide carboxylique celui-ci est en excès

2.a. Equation de la réaction du sodium avec un alcool quelconque

Demi-équations électroniques :



b.Montrons comment Mariame a pu déterminer la formule brute de l'alcool

D'après le bilan molaire : $\frac{n_A}{1} = \frac{n_{H_2}}{\frac{1}{2}} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{2m_{H_2}}{M_{H_2}} \Rightarrow 2m_{H_2} \times M_A = M_{H_2} \times m_A \Rightarrow$

$2 \times 5.10^{-3} \times (14n + 18) = 2 \times 1,0 \times 0,3 \Rightarrow n = 3$; d'où la formule brute : C_3H_7OH

III. Résultats

1.En plus de déterminer la formule brute de l'alcool, la méthode de Mariame a permis de déterminer la classe de l'alcool. Mariame a pu atteindre le but fixé par le professeur

2.Formule semi-développée,nom et classe de A

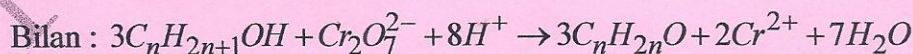
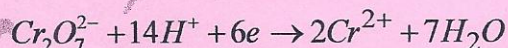
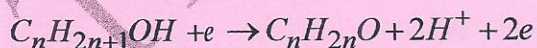
$CH_3 - CHO - CH_3$: propan-2-ol ; alcool secondaire

Exercice 8

1.a. La fonction du composé B est soit un aldéhyde , soit une cétone

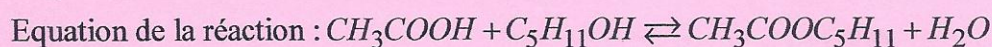
b.Equation -bilan de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu :

Demi-équations électroniques :



2. Masse d'ester formé et taux d'alcool estérifié

$$M_A = 29d \Rightarrow 14n + 18 = 29 \times 3,03 \Rightarrow n = 5 \Rightarrow A : C_5H_{11}OH$$



$$\text{Nombre de moles d'ester: } n_{ester} = 2,0 - 1,6 = 0,4 \text{ mol}$$

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}} = 0,4 \text{ mol} \times (12 \times 7 + 2 \times 16 + 14 \times 1,0) \Rightarrow m_{\text{ester}} = 52 \text{ g}$$

Taux d'alcool estérifié :

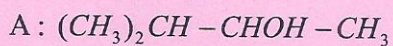
$$\tau = \frac{n_A}{n_{A_i}} \text{ avec } n_{A_i} \text{ et } n_A \text{ respectivement nombre de moles d'alcool initialement introduit et}$$

consommé

$$\tau = \frac{(0,5 - 0,4)}{0,5} = 0,2 \text{ ; soit } \tau = 20\%$$

3. Identification de A

A est un alcool secondaire à chaîne ramifiée et possédant un carbone asymétrique



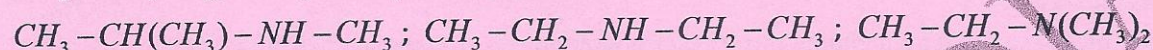
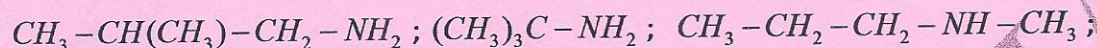
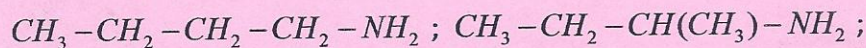
CORRECTIONS DES AMINES

Exercice 1 : recherche d'une formule semi-développée

a) Nombre d'amines pouvant répondre à la donnée

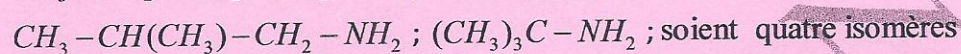
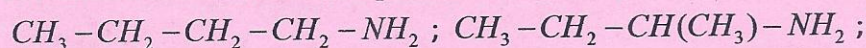
$$\frac{M_{C_nH_{2n+3}N}}{100} = \frac{14}{\%N} \Rightarrow M_{C_nH_{2n+3}N} = \frac{14 \times 100}{\%N} \Rightarrow 14n + 17 = \frac{14 \times 100}{19,18} \Rightarrow 14n + 17 = 73$$

$$n = 4 \Rightarrow C_4H_{11}N$$



Soient huit isomères

b. Nombre d'isomères correspondant à l'amine primaire



c. L'amine présente un carbone asymétrique, il s'agit donc du butan-2-amine de formule semi-développée : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$

Exercice 2

a) Masse molaire et formule brute de l'amine A

$$\text{A l'équivalence : } C_1V_1 = C_{HCl}V_2 \Rightarrow C_1 = \frac{C_{HCl}V_2}{V_1}$$

Nombre de moles de l'amine dans $V = 1L$

$$n_A = C_1V = \frac{C_{HCl}V_2}{V_1} V$$

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{m_A V_1}{C_{HCl} V_2 V} = \frac{7,5 \times 40}{0,2 \times 20,5 \times 1} \Rightarrow M_A = 73 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_A = M_{R-NH_2} = M_{C_nH_{2n+1}NH_2} = M_{C_nH_{2n+3}N} = 14n + 17 = 73 \Rightarrow n = 4; \text{ d'où la formule}$$

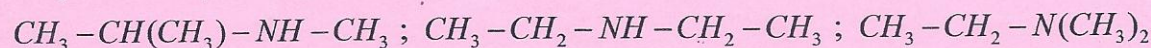
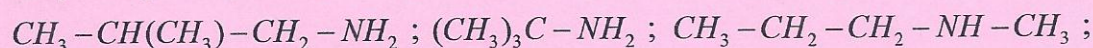
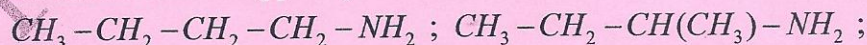
brute de A : $C_4H_{11}N$

b) Les formules semi-développées possibles de A

L'amine secondaire résulte de l'alkylation d'une amine primaire, une tertiaire de l'alkylation de l'amine secondaire et un iodure d'ammonium quaternaire de l'alkylation d'une amine tertiaire

A peut-être une amine primaire, secondaire et tertiaire

Les formules développées possibles de A sont :

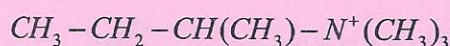
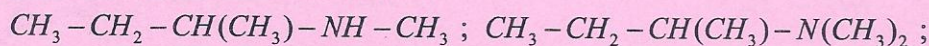


c) Formule semi-développée de A

A possède un carbone asymétrique, c'est un carbone lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents ; A est donc le butan-2-amine de formule semi-développée :



d) Formules semi-développées des amines et de l'ion ammonium quaternaire obtenus par action de l'iodométhane sur l'amine



Exercice 3

1. Formule brute du composé

Soit $C_xH_yN_z$ la formule brute du composé

Déterminons les pourcentages des éléments présents dans le composé

$$\%C = \frac{m_C \times 100}{m} \text{ or } m_C = \frac{m_{CO_2} \times M_C}{M_{CO_2}} \Rightarrow \%C = \frac{m_{CO_2} \times M_C \times 100}{m \times M_{CO_2}} = \frac{1,32 \times 12 \times 100}{0,59 \times 44} \Rightarrow \%C = 61\%$$

$$\%H = \frac{m_{H_2O} \times 2M_H \times 100}{m \times M_{H_2O}} = \frac{0,81 \times 2 \times 1 \times 100}{0,59 \times 18} \Rightarrow \%H = 15\%$$

$$\%N = \frac{m_{NH_3} \times M_N \times 100}{m \times M_{NH_3}} = \frac{0,17 \times 14 \times 100}{0,59 \times 17} \Rightarrow \%N = 24\%$$

Il existe une relation entre la composition molaire et la composition centésimale :

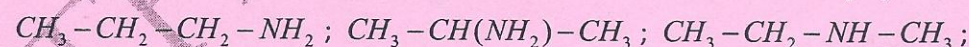
$$\frac{12X}{\%C} = \frac{Y}{\%H} = \frac{14Z}{\%N} = \frac{M}{100} = \frac{29d}{100}$$

$$\frac{12X}{\%C} = \frac{29d}{100} \Rightarrow X = \frac{29d \times \%C}{100 \times 12} = \frac{29 \times 2,09 \times 61}{100 \times 12} \Rightarrow X = 3$$

$$Y = \frac{29d \times \%H}{100 \times 1} = \frac{29 \times 2,09 \times 15}{100 \times 1} \Rightarrow Y = 9$$

$$Z = \frac{29d \times \%N}{100 \times 14} = \frac{29 \times 2,09 \times 24}{100 \times 14} \Rightarrow Z = 1 ; \text{ d'où la formule brute : } C_3H_9N$$

2. Formules semi-développées des amines répondant à la formule : C_3H_9N



Exercice 4

1. Détermination du pourcentage massique en azote de l'amine

$$\%N = \frac{m_N \times 100}{m} = \frac{0,7 \times 100}{2,95} \Rightarrow \%N = 24\%$$

2. Détermination de la formule brute de l'amine

$$\frac{M_{C_nH_{2n+3}N}}{100} = \frac{M_N}{\%N} \Rightarrow M_{C_nH_{2n+3}N} = \frac{M_N \times 100}{\%N} \Rightarrow 14n + 17 = \frac{14 \times 100}{24} \Rightarrow 14n + 17 = 58$$

$$\Rightarrow n = 3 \text{ d'où la formule brute : } C_3H_9N$$

3. Formules semi-développées possibles, nom et classe des amines

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$: propan-1-amine ; amine primaire

$CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$: propan-2-amine; amine primaire

$CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$: N-méthyléthanamine; amine secondaire

$(CH_3)_2N - CH_3$: N, N-diméthylméthanamine; amine tertiaire

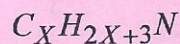
4. Identification de l'amine

L'amine étant secondaire ; il s'agit donc du N-méthyléthanamine de formule semi-développée : $CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$

Exercice 5

a. Formule générale d'une amine saturée comportant x atomes de carbone

Une formule générale d'une amine saturée comportant x de carbone s'écrit sous la forme :



Expression Y en fonction de X

$$C_X H_Y N = C_X H_{2X+3} N \Rightarrow Y = 2X + 3$$

b. Donner les formules semi- développées possibles de B

Il existe une relation entre la composition molaire et la composition centésimale :

$$\frac{M_{C_X H_{2X+3} N}}{100} = \frac{14}{\% N} \Rightarrow M_{C_X H_{2X+3} N} = \frac{14 \times 100}{\% N} \Rightarrow 12X + 2X + 3 + 14 = \frac{14 \times 100}{27}$$

$$\Rightarrow 14X + 17 = 52 \Rightarrow X = 3 ; \text{d'où la formule brute : } C_3 H_9 N$$

Les formules semi- développées possibles :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$: propan-1-amine

$CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$: propan-2-amine

$CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$: N-méthyléthanamine

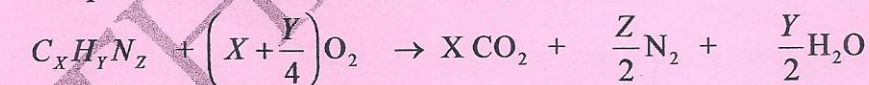
$(CH_3)_2 N - CH_3$: N, N-diméthylméthanamine

c. Identification B

L'amine B comporte un atome de carbone est lié à la fois à N et à deux autres atomes de carbone ; il s'agit de propan-2-amine de formule semi-développée : $CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$

Exercice 6

1. Equation de la combustion du composé



2. Valeur de la masse molaire M

$$M = \frac{m}{n} \quad \text{or} \quad n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow M = \frac{m}{n} = \frac{m V_m}{V} = \frac{2 \times 24}{1} \Rightarrow M = 48 \text{ g mol}^{-1}$$

3. Détermination des nombres x, y, z

D'après l'équation-bilan :

$$\frac{n}{1} = \frac{n_{CO_2}}{X} = \frac{n_{N_2}}{Z} = \frac{n_{H_2O}}{Y} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{m_{CO_2}}{X M_{CO_2}} = \frac{2 m_{N_2}}{Z M_{N_2}} = \frac{2 m_{H_2O}}{Y M_{H_2O}} \quad \left(n = \frac{m}{M} \right)$$

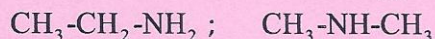
$$\frac{m_{CO_2}}{X M_{CO_2}} = \frac{m}{M} \Rightarrow X = \frac{M m_{CO_2}}{m M_{CO_2}} = \frac{48 \times 0,88}{0,45 \times 44} \Rightarrow X = 2$$

$$Z = \frac{M \times 2m_{N_2}}{mM_{N_2}} \Rightarrow Z = \frac{48 \times 2 \times 0,14}{0,45 \times 28} \Rightarrow Z = 1$$

$$Y = \frac{M \times 2m_{H_2O}}{mM_{H_2O}} \Rightarrow Y = \frac{48 \times 2 \times 0,63}{0,45 \times 18} \Rightarrow Y = 7$$

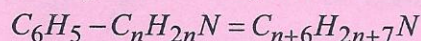
La formule brute du composé est donc : C_2H_7N

4. Détermination des formules semi-développées possibles du composé



Exercice 7

1. Formule générale C_xH_yN d'une amine aromatique comportant cycle



Expression de x et de y en fonction du nombre n d'atomes de carbone ne faisant pas partie du cycle.

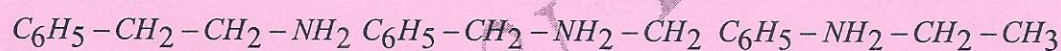
Par identification : $x = n + 6$ et $y = 2n + 7$

2.1. Détermination n

$$\frac{M_{C_{n+6}H_{2n+7}N}}{100} = \frac{M_N}{\%N} \Rightarrow M_{C_{n+6}H_{2n+7}N} = \frac{M_N \times 100}{\%N} \Rightarrow 12(n+6) + 1(2n+7) = \frac{14 \times 100}{13,08}$$

$$\Rightarrow 14n + 79 = 107 \Rightarrow n = 2 ; \text{ d' où la formule brute : } C_8H_{11}N$$

2.2 Formules semi-développées des différents isomères et noms correspondants à ces isomères.



2- phényléthan-1-amine N-méthylbenzylamine N-phényléthylamine

CORRECTIONS DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Exercice 1

Partie A :

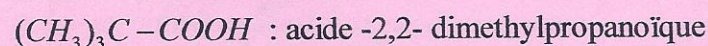
1. Calcul de la masse molaire de (A)

$$\frac{M_A}{100} = \frac{2M_O}{\%O} \Rightarrow M_A = \frac{2M_O \times 100}{\%O} = \frac{2 \times 16 \times 100}{31,37} \Rightarrow M_A = 102 \text{ g mol}^{-1}$$

Détermination de la formule brute de (A)

$$M_A = M_{C_n H_{2n} O_2} = 14n + 32 = 102 \Rightarrow n = 5, \text{ d'où la formule brute : } C_4 H_9 COOH$$

2. Formules semi-développées possibles :



3.a. Détermination de la concentration de la solution

$$C_A = \frac{m}{M_A V} = \frac{4}{102 \times 200 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_A = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

b. Equation de la réaction



Le réactif en excès

$$\frac{n_A}{2} = \frac{m_A}{2M_A} = \frac{4}{2 \times 102} = 0,020 \text{ mol} ; \frac{n_{Fe}}{1} = \frac{2,8}{56} = 0,048 \text{ mol}$$

$$\frac{n_{Fe}}{1} > \frac{n_A}{2} ; \text{ le Fer est réactif en excès}$$

Le volume de gaz dégagé

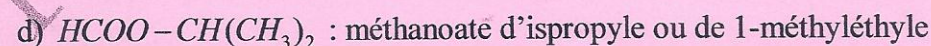
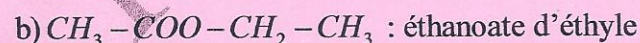
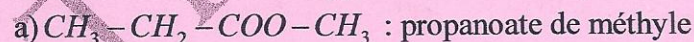
$$\frac{n_A}{2} = n_{H_2} \Rightarrow V_{H_2} = n_{H_2} \times V_m = 0,02 \times 24 \Rightarrow V_{H_2} = 0,48 \text{ L}$$

Partie B :

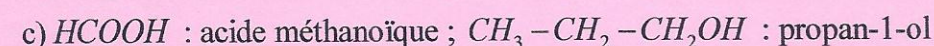
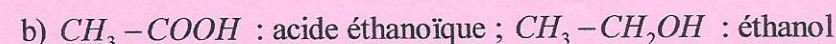
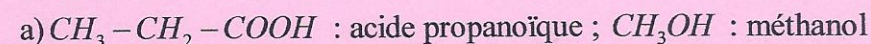
1.a. La réaction est appelée réaction d'estérification directe.

b. Elle est lente, limitée et athermique

2. Formule semi-développée et nom de chaque isomère



3. Formule semi-développée, noms de l'acide et de l'alcool correspondant à chaque isomère de l'ester

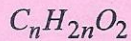


d) $HCOOH$: acide méthanoïque ; $CH_3 - CHO - CH_3$: propan-2-ol

Exercice 2

1. Lors d'une combustion complète d'un composé organique, l'élément carbone est mis en évidence par sa transformation en dioxyde de carbone et l'élément hydrogène en eau

2. Vérification des pourcentages en carbone, en hydrogène et en oxygène dans le composé



$$\text{Par définition : } \frac{12n}{\%C} = \frac{2n}{\%H} = \frac{32}{\%O} = \frac{M}{100}$$

$$\Rightarrow \frac{12n}{\%C} = \frac{M}{100} \Rightarrow \%C = \frac{12n \times 100}{M}$$

$$\text{Un raisonnement analogue conduit à : } \%H = \frac{2n \times 100}{M} \text{ et } \%O = \frac{32 \times 100}{M}$$

b. Montrons que le rapport : $\frac{\%C}{\%H} = 6$

$$\frac{\%C}{\%H} = \frac{\frac{12n \times 100}{M}}{\frac{2n \times 100}{M}} = \frac{12n \times 100}{M} \times \frac{M}{2n \times 100} = \frac{12n}{2n} = 6$$

Pourcentage en hydrogène et en oxygène

$$\frac{\%C}{\%H} = 6 \Rightarrow \%H = \frac{\%C}{6} = \frac{54,54}{6} \Rightarrow \%H = 9,09\%$$

$$\%O = 100\% - (\%C + \%H) = 100\% - (54,54\% + 9,09\%) \Rightarrow \%O = 36,37\%$$

c) Masse molaire M du composé

$$\frac{M}{100} = \frac{32}{\%O} \Rightarrow M = \frac{32 \times 100}{36,37} \Rightarrow M = 88 \text{ gmol}^{-1}$$

Formule brute du composé

$$M = M_{C_nH_{2n}O_2} = 14n + 32 = 88 \Rightarrow n = 4 \text{ d'où la formule brute : } C_4H_8O_2$$

3.a. Equation de la réaction

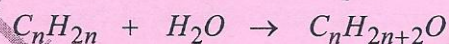


b. Volume de dioxyde carbone dégagé

$$\text{D'après le bilan volumique : } \frac{V_A}{1} = \frac{V_{CO_2}}{4} \Rightarrow V_{CO_2} = 4V_A = 4 \times 240 \text{ mL} = 960 \text{ mL}$$

Exercice 3

Nature de la réaction chimique



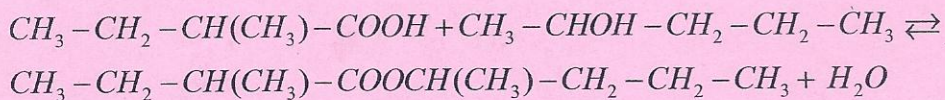
Il s'agit d'une réaction d'hydratation

2. Fonction chimique du produit obtenu

Le produit obtenu par hydratation de l'alcène est un alcool

$$M_{C_nH_{2n+2}O} = 14n + 18 = 88 \Rightarrow n = 5; \text{ d'où la formule brute : } C_5H_{11}OH$$

1. Equation de la réaction qui se produit



2. Formule semi développée de ce composé A et son nom

L'alcool est secondaire ; son oxydation ménagée conduit à une cétone de formule semi-développée : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: penttan-2-one

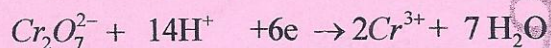
Exercice 4

1. Groupe fonctionnel caractéristique et nom des composés

Composé et groupe fonctionnel	Nom du groupe fonctionnel	Nom du composé
A: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\boxed{\text{OH}}$	Hydroxyle	Propan-1-ol
B: $\text{CH}_3-\text{CH}\boxed{\text{OH}}-\text{CH}_3$	Hydroxyle	Propan-2-ol
C: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\boxed{\text{COCl}}$	Chlorure d'acide	Chlorure de propanoyle
D: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\boxed{\text{COO}}\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Ester	Propanoate d'éthyle
E: $\text{CH}_3-\boxed{\text{CO-NH}_2}$	Amide	Etanamide

2. a. Equation-bilan des réactions

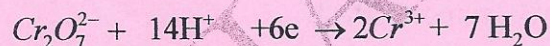
Demi- équations électroniques :



Equation-bilan de la première étape :



Demi- équations électroniques :



Equation-bilan de la deuxième étape :



b. Formule semi- développée H

L'oxydation ménagée de B, alcool secondaire, donne la cétone H de formule semi-développée :



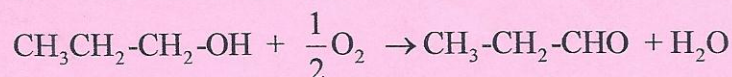
c. Nature F, G et H sont respectivement un aldéhyde, un acide carboxylique et cétone

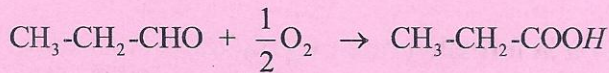
Le réactif de Schiff permet de distinguer F de H

F : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$: propanal ; G : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$: acide propanoïque ;

H : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$: propanone

3. Réactions successives possibles permettant d'obtenir C à partir de A





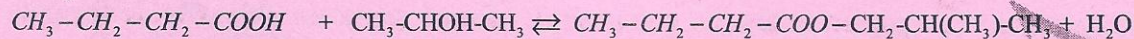
4. a. Formules semi-développées et noms pour I

$$M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2} = 29d \Rightarrow 14n + 32 = 29 \times 3 \Rightarrow n = 4 \Rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide butanoïque

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$: acide 2-méthylpropanoïque

b. Equation -bilan de la réaction



J : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$: butanoate d'isobutyle

❖ Caractéristiques de la réaction :

La réaction est **lente**, **limitée** et **athermique**

❖ Formule semi-développée et le nom d'un composé K

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COCl}$: chlorure de butanoyle

Exercice 5

1. Un triglycéride est triester (ou ester) du glycérol

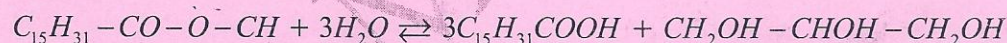
2. Formule semi-développée de la molécule du glycérol



3. L'acide palmitique est un acide gras saturé car sa formule vérifie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ avec $n = 15$.

4. Il faut une molécule d'eau pour hydrolyser un ester ; donc trois molécules d'eau pour un triester

5. Equation de l'hydrolyse de la palmitine



6. Cet état final se nomme état d'équilibre. Son origine est due à la réaction d'estérification ; réaction inverse de la réaction d'hydrolyse.

Exercice 6

1. a. Un alcool a pour formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

b. L'alcool, subit une oxydation ménagée par le dioxygène de l'air pour donner un composé intermédiaire qui, avec le dioxygène en excès, se transforme (B) qui rougit le pH le dioxygène en excès

c. Le composé (B) est un acide carboxylique de formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$

2. a. Quantité de matière de (B)

$$\text{A l'équivalence : } n_B = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow n_B = C_b V_b = 1 \times 27.10^{-3} = 27.10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de moles de (A) : } n_B = n_A = 27.10^{-3} \text{ mol}$$

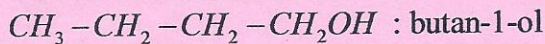
b. Calcul la masse molaire de (A).

$$M_A = \frac{m}{n_A} = \frac{2}{27 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow M_A = 74 \text{ g mol}^{-1}$$

Nom et sa formule semi-développée de (A)

$$M_A = M_{C_n H_{2n+2} O} = 14n + 18 = 74 \Rightarrow n = 4 ; \text{ d'où la formule brute : } C_4 H_{10} O$$

(A) , alcool à chaîne linéaire, donne par oxydation ménagée dans un excès de dioxygène un acide carboxylique ; (A) est donc un alcool primaire de semi-développée :



c. Formule semi-développée du composé (B) et son nom

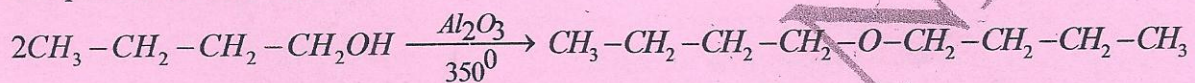


3. Formule semi-développée du composé (C) et son nom

Si le dioxygène n'était pas en excès, un composé (C) formé serait un aldéhyde de formule semi-développée : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$: butanal

4.a. Il s'agit d'une déshydratation intermoléculaire

b. Equation de la réaction :



Le produit formé est 1- butoxybutane appartenant à la famille des éthers-oxydes

Exercice 7

1. Montrons que le mélange initial est équimolaire

$$\text{-Nombre de moles de l'acide : } n_{ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{12}{(12 \times 2 + 4 \times 1 + 16 \times 2)} \Rightarrow n_{ac} = 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{-Nombre de moles de l'alcool : } n_{al} = \frac{m_{al}}{M_{al}} = \frac{12}{(12 \times 3 + 8 \times 1 + 16)} \Rightarrow n_{al} = 0,2 \text{ mol}$$

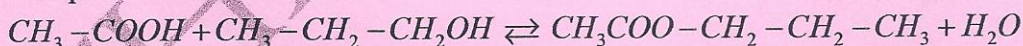
$n_{ac} = n_{al}$: le mélange est bien équimolaire

Calcul de la composition initiale dans tube :

$$\text{-nombre de moles de d'acide dans un tube : } n'_{ac} = \frac{n_{ac}}{10} = \frac{0,2}{10} \Rightarrow n'_{ac} = 0,02 \text{ mol}$$

Chaque tube contient initialement 0,02 mol de l'acide éthanoïque et 0,02 mol de l'alcool

2. Equation de la réaction :



3. a. La température accélère la réaction. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur qui accélère aussi la réaction

b. Le virage de l'indicateur coloré permet connaître expérimentalement le point d'équivalence

c. La date $t=160 \text{ min}$ représente l'état d'équilibre du système chimique

$$\text{- nombre de moles d'ester formé : } n_{ester} = (n_{ac})_0 - n_{acideres \text{ tant}} = 20 \cdot 10^{-3} - 6,66 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

$$n_{ester} = 13,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d. Calcul du volume de soude V_{eq} versé au cours du dosage à la date $t=160 \text{ min}$

$$\text{On a : } n_{acideres \text{ tant}} = n_{NaOH} = C_b \times V_{eq} \Rightarrow V_{eq} = \frac{n_{acideres \text{ tant}}}{C_b} = \frac{6,66 \cdot 10^{-3}}{1}$$

$$\Rightarrow V_{eq} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow V_{eq} = 6,7 \text{ mL}$$

Comparons les volumes V_1 et V_2 de soude versés respectivement aux dates $t_1 = 100$ min et $t_2 = 200$ min au volume $V_{\text{éq}}$.

$$V_1 = \frac{n_{\text{acideres tant}}}{C_b} = \frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{1} \Rightarrow V_1 = 6,8 \text{ mL}$$

$$V_2 = \frac{n_{\text{acideres tant}}}{C_b} = \frac{6,66 \cdot 10^{-3}}{1} \Rightarrow V_2 = 6,7 \text{ mL}$$

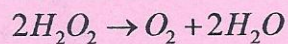
Conclusion : $V_{\text{éq}} \approx V_1$; $V_{\text{éq}} \approx V_2$

Exercice 1

Montrons que la concentration molaire restante de l'eau oxygénée est par :

$$[H_2O_2] = C = C_0 - \frac{2V_0}{VM}$$

Equation de la réaction s'écrit :



D'après l'équation de la réaction :

$$\frac{n_{H_2O_2}}{2} = \frac{n_{O_2}}{1} \Rightarrow n_{H_2O_2} = 2n_{O_2} = 2 \frac{V_{O_2}}{V_M} \text{ or}$$

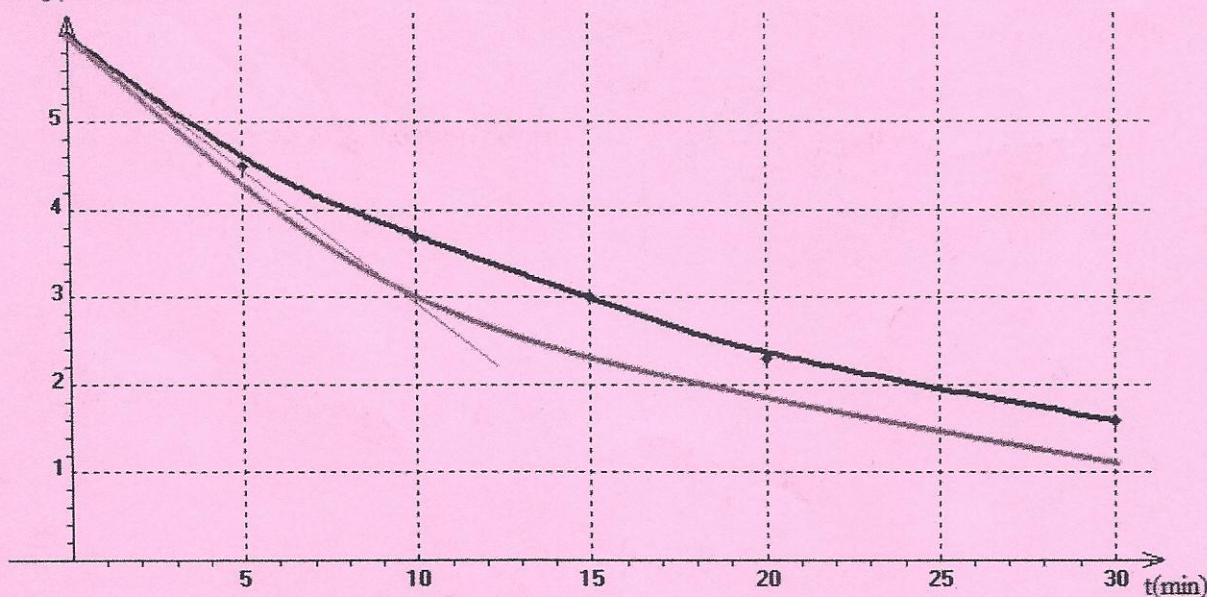
$$n_{H_2O_2 \text{ restant}} = n_{H_2O_2 \text{ initial}} - n_{H_2O_2 \text{ dissocié}} \Rightarrow [H_2O_2]V = C_0V - \frac{2V_{O_2}}{V_M} \Rightarrow [H_2O_2] = C_0 - \frac{2V_{O_2}}{VV_M}$$

2 Tableau

t(min)	0	5	10	15	20	30
$V_{O_2} (10^{-3} L)$	0	1.56	2.76	3.65	4.44	5.26
$C = [H_2O_2]$ (10^{-2} mol/L)	6	4.7	3.7	3.0	2.3	1.6

3. Tracé de la courbe $C=f(t)$

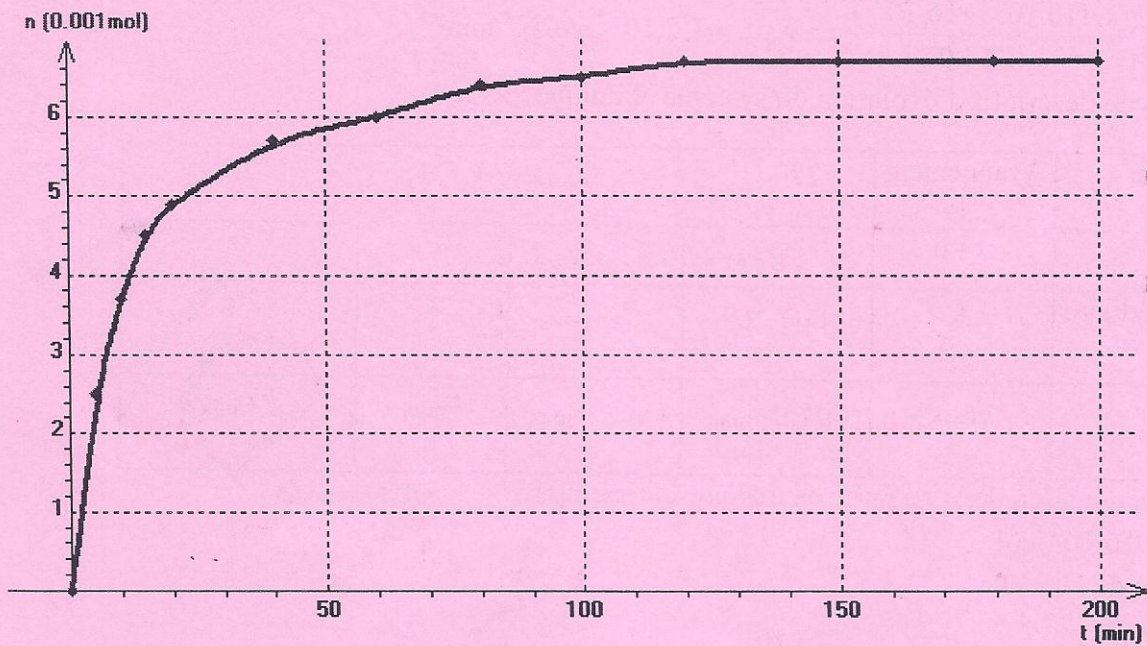
$[H_2O_2](10^{-2} \text{ mol/L})$



4. La vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au temps considéré

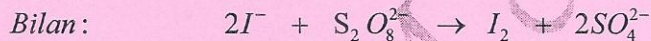
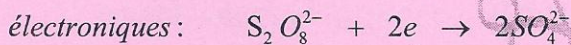
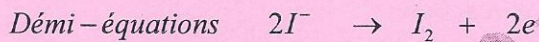
5 Tracé de la courbe pour une température supérieure à celle de la première expérience

Exercice2



Exercice3

1. Equation de la réaction d'oxydoréduction



2.a La vitesse de la réaction à date t est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cette date

b. Montrons que l'expression de la vitesse s'écrit sous la forme : $v = -\frac{V d[I^-]}{2 dt}$

D'après l'équation-bilan de la réaction :

$$\frac{n_{I^-}}{2} = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{1} \quad \frac{dn_{I^-}}{2dt} = \frac{dn_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = v \Rightarrow v = -\frac{dn_{I^-}}{2dt} \quad \text{or} \quad n_{I^-} = [I^-]V \Rightarrow v = -\frac{d[I^-]V}{2dt}$$

comme V est constant $\Rightarrow v = -\frac{V d[I^-]}{2 dt}$

c. Cette vitesse diminue au cours du temps car la concentration des ions iodures diminue

d. Détermination de la valeur maximale de la vitesse

$$v = -\frac{[I^-]_6 - [I^-]_0}{t_6 - t_0} = -\frac{(0 - 10 \cdot 10^{-3})}{6 - 0} \Rightarrow v = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

3.a. La vitesse moyenne d'une réaction correspond à la variation de la quantité de matière (nombre de moles ou concentration) pendant un intervalle de temps donnée

Expression de la vitesse moyenne : $v_{moy} = -\frac{\Delta [I^-]}{\Delta t}$

b. Calcul de la valeur de la vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2

$$v_{moy} = -\frac{(10 \cdot 10^{-3} - 16 \cdot 10^{-3})}{4 - 0} \Rightarrow v_{moy} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

4. Tableau descriptif d'évolution du système chimique

Système	Avancement	$2I^-$	$+S_2O_8^{2-}$	\rightarrow	I_2	$+$	$2SO_4^{2-}$
initial	$x=0$	C_1V_1	C_2V_2		0		0
intermédiaire	x	$C_1V_1 - 2x$	$C_2V_2 - x$		x		$2x$
final	x_{max}	$C_1V_1 - 2x_{max}$	$C_2V_2 - x_{max}$		x_{max}		$2x_{max}$

b. Détermination de la quantité de matière initiale $n_0(I^-)$

$$n_0(I^-) = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Valeur de C_1

$$n_0(I^-) = C_1V_1 \Rightarrow C_1 = \frac{n_0(I^-)}{V_1} = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} \quad C_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

c. Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de réactif limitant est consommée par la réaction

Détermination de l'avancement final (maximale) de la réaction

$$A \quad t_{1/2} = 4 \text{ min} \quad [I^-] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow x_{max} = 2 [I^-] V = 2 \times 10 \cdot 10^{-3} \times (200 + 300) 10^{-3}$$

$$x_{max} = 10^{-2} \text{ mol}$$

d. Détermination du réactif limitant

Soient x_1 et x_2 les avancements maximums respectifs des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$

$$C_1V_1 - 2x_1 = 0 \Rightarrow x_1 = \frac{C_1V_1}{2} \Rightarrow x_1 = \frac{8 \cdot 10^{-3} \times 200 \cdot 10^{-3}}{2} \Rightarrow x_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_2V_2 - x_2 = 0 \Rightarrow x_2 = C_2V_2 \Rightarrow x_2 = 10^{-2} \times 300 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x_2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$x_2 \ll x_1$ Le peroxydisulfate de potassium est le réactif limitant

Exercice 4

1. Expression de la quantité de matière de dioxygène à l'instant t en fonction de $V(O_2)_t$ et de V_m

$$n(O_2)_t = \frac{V(O_2)_t}{V_m}$$

2. Tableau d'avancement de la réaction

Système	Avancement	$2H_2O_2(l)$	$\rightarrow 2H_2O(g)$	$+ O_2(g)$
initial	$x=0$	$8 \cdot 10^{-2}$	0	0
intermédiaire	x	$8 \cdot 10^{-2} - 2x$	$2x$	x
final	x_{\max}	$8 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	$2x_{\max}$	x_{\max}

Valeur de l'avancement maximale

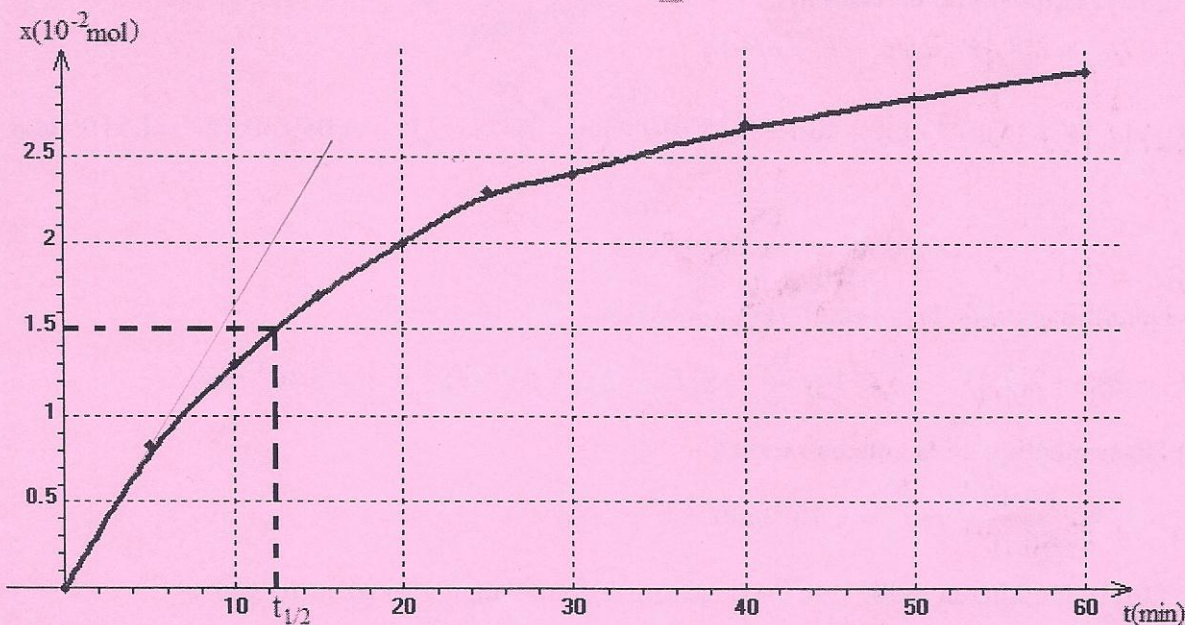
L'avancement est maximal lorsque $8 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

3. Complétons le tableau de mesure

$$x = \frac{V(O_2)_t}{V_m} \quad \text{Pour } V(O_2)_t = 0,2L \Rightarrow x = \frac{0,2}{24} \Rightarrow x = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'où le tableau}$$

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$V(O_2)_t$	0	0,2	0,31	0,40	0,48	0,54	0,58	0,65	0,72
$x(10^{-2} \text{ mol})$	0	0,83	1,3	1,7	2	2,3	2,4	2,7	3

4. Tracé de la courbe $x=f(t)$



5. Vitesse moyenne de la réaction entre les t_1 et t_2

6. La vitesse instantanée de la réaction est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au temps considéré

Cette vitesse de formation diminue au cours du temps (car la concentration du réactif diminue)

7. Temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = 12.4 \text{ min}$$

Taux d'avancement à cette date

$$\tau = \frac{x(t_{1/2})}{x_{\max}}$$

$$\tau = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \tau = 0,375 \Rightarrow \tau = 37,5\%$$

Exercice 5

1.a) Calcul de la concentration initiale du mélange en ions peroxydisulfate

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,05 \times 30}{30 + 30} \quad [S_2O_8^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

b) Tableau d'avancement

Système	Avancement	$2I^-$	$+S_2O_8^{2-}$	\rightarrow	I_2	$+ 2SO_4^{2-}$
initial	$x=0$	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$		0	0
intermédiaire	x	$C_1 V_1 - 2x$	$C_2 V_2 - x$		x	$2x$
final	x_{\max}	$C_1 V_1 - 2x_{\max}$	$C_2 V_2 - x_{\max}$		x_{\max}	$2x_{\max}$

Montrons que I est le réactif limitant

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{I^-} = 2n_{I_2} = 2[I_2]V \text{ avec } V = V_1 + V_2$$

$$\frac{n_{I^-}}{2} = [I_2]V = 15 \cdot 10^{-3} \times (30 + 30) \cdot 10^{-3} = 0,910 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{1} = C_2 V_2 = 0,05 \times 30 \cdot 10^{-3} = 1,510 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{n_{I^-}}{2} < \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{1} \quad \text{I est donc le réactif limitant}$$

c) Détermination de la concentration initiale de I

$$n_{I^-} = 2n_{I_2} = 2[I_2]V \Rightarrow [I^-]_0 = \frac{n_{I^-}}{V} = 2[I_2] = 2 \times 15 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [I^-]_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

d) Détermination de la concentration C_1

$$C_1 = \frac{n_{I^-}}{V_1} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

2. Détermination, en molL^{-1} , de la composition du mélange à l'instant $t_1 = 1000\text{s}$

$$[I^-] = \frac{C_1 V_1 - 2x}{V} = \frac{C_1 V_1 - 2[I_2]V}{V} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \times 30 - 2 \times 2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \times 60}{60} \Rightarrow [I^-] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_2 V_2 - x}{V} = \frac{C_2 V_2 - [I_2]V}{V} = \frac{0,05 \times 30 - 10 \cdot 10^{-3} \times 60}{60} \Rightarrow [S_2O_8^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[I_2] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}] = 2[I_2] = 2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

3.a Détermination de la vitesse moyenne de la réaction

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_{t_1} - [I_2]_{t_2}}{t_2 - t_1} = V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{10 \cdot 10^{-3} - 0}{1000 - 0} \Rightarrow V_{\text{moy}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

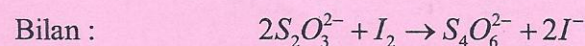
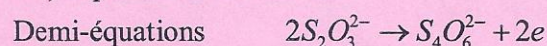
4.a. La vitesse instantanée de la réaction est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au temps considéré

b. La vitesse instantanée diminue au cours du temps car la concentration ne varie pas

c. Détermination de la concentration initiale de I^-

$$v = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t_1} = \frac{[I_2]_{t_1} - [I_2]_{t_2}}{t_2 - t_1} = \frac{10 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}}{1000 - 0} \Rightarrow v = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5.a) Equation de la réaction



b) Calcul de la concentration C

D'après l'équation de la réaction ; $n_{S_2O_3^{2-}} = 2n_{I_2} \Rightarrow CV = 2[I_2]V_{I_2} \Rightarrow$

$$C = \frac{2[I_2]V_{I_2}}{V} = \frac{2 \times 10 \cdot 10^{-3} \times 5}{2} \Rightarrow C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 6

1. Tableau d'avancement

Système	avancement	$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$					
initiale	$x=0$	$4 \cdot 10^{-2}$	CV		0	0	excès
Intermédiaire	x	$4 \cdot 10^{-2} - 5x$	$CV - 2x$		$5x$	$2x$	excès
final	x_{max}	$4 \cdot 10^{-2} - 5x_{\text{max}}$	$CV - 2x_{\text{max}}$		$5x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	excès

L'avancement maximale correspond à $4 \cdot 10^{-2} - 5x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{5} \Rightarrow x_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2.a) La vitesse instantanée de disparition est à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant considéré

b) Détermination de la vitesse instantanée à la date $t = 20 \text{ min}$

$$v = -\frac{dn_{H_2O_2}}{dt} = \frac{(0 - 3,35 \cdot 10^{-2})}{49 - 0} \Rightarrow v = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) La vitesse diminue au cours du temps, car la quantité de matière de l'eau oxygénée diminue

3. La vitesse moyenne est égale à la variation du nombre de moles ou de la concentration par la variation de temps

$$V_{moy} = \frac{\Delta n_{H_2O_2}}{\Delta t} = \frac{2 \cdot 10^{-2} - 0}{20 - 0} \Rightarrow V_{moy} = 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

4.a Le volume nécessaire pour le dosage

A la date $t=20$ min, $n_{H_2O_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\text{D'après l'équation bilan : } \frac{n_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n_{H_2O_2}}{5} \Rightarrow \frac{CV}{2} = \frac{n_{H_2O_2}}{5} \Rightarrow V = \frac{2n_{H_2O_2}}{5C} = \frac{2 \times 2 \cdot 10^{-2}}{5 \times 0,5} \Rightarrow$$

$$V = 16 \text{ mL}$$

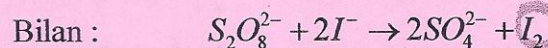
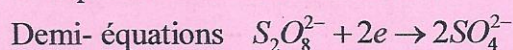
b) Date à laquelle disparaît 75% de la quantité initiale de H_2O_2

$$H_2O_2'_{H_2O_2} = 75\% n_{H_2O_2} = \frac{75 \times 4 \cdot 10^{-2}}{100} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Cette date correspond l'abscisse d'ordonnée $n_{H_2O_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow t=10 \text{ min}$

Exercice 7

1. Equation – bilan de la réaction



2 a .Description de l'expérience (à faire)

On peut reconnaître expérimentalement le point d'équivalence par la disparition de couleur bleue due à l'action de l'amidon sur le diode.

b) Calcul de la concentration molaire initiale des ions iodures $[I^-]_0$ et des ions peroxodisulfate $[S_2O_8^{2-}]_0$ dans le mélange réactionnel.

$$[I^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_1} = \frac{16 \cdot 10^{-2} \times 50}{50 + 50} \Rightarrow [I^-]_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 50}{50 + 50} \Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

c) Tableau d'avancement

Système	Avancement	$2I^-$	$+S_2O_8^{2-}$	\rightarrow	I_2	$+$	$2SO_4^{2-}$
initial	$x=0$	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$		0		0
intermédiaire	x	$C_2 V_2 - 2x$	$C_1 V_1 - x$		x		$2x$
final	x_{max}	$C_2 V_2 - 2x_{max}$	$C_1 V_1 - x_{max}$		x_{max}		$2x_{max}$

2. Montrons qu'à la date t $[I^-]_t = [I^-]_0 - 2y$

D'après le tableau d'avancement, $n_{I^-} = C_2V_2 - 2x \Rightarrow [I^-]_t (V_1 + V_2) = C_2V_2 - 2x \Rightarrow$

$$[I^-]_t = \frac{C_2V_2 - 2x}{(V_1 + V_2)} \Rightarrow [I^-]_t = \frac{C_2V_2}{(V_1 + V_2)} - \frac{2x}{(V_1 + V_2)} \text{ or } [I^-]_0 = \frac{C_2V_2}{(V_1 + V_2)} \text{ et}$$

$$y = \frac{x}{(V_1 + V_2)} \text{ d'où } [I^-]_t = [I^-]_0 - 2y$$

4. Précisons le réactif limitant

Soient x_1 et x_2 respectivement les avancements finaux des réactifs $S_2O_8^{2-}$ et I^-

$$C_1V_1 - x_1 = 0 \Rightarrow x_1 = C_1V_1 = 5.10^{-2} \times 50.5.10^{-3} \Rightarrow x_1 = 2,510^{-3} \text{ mol}$$

$$C_2V_2 - 2x_2 = 0 \Rightarrow x_2 = \frac{C_2V_2}{2} = \frac{16.10^{-2} \times 50.10^{-3}}{2} \Rightarrow x_2 = 4.10^{-3} \text{ mol}$$

$x_2 > x_1$. L'ion peroxodisulfate est le réactif limitant

b) Détermination de la concentration finale en ions iodures

$$x_{max} = x_1$$

$$\Rightarrow [I^-]_f = \frac{C_2V_2 - 2x_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2V_2 - 2C_1V_1}{V_1 + V_2} \text{ or } V_1 = V_2 \Rightarrow [I^-]_f = \frac{C_2 - 2C_1}{2} = \frac{16.10^{-2} - 2 \times 5.10^{-2}}{2}$$

$$\Rightarrow [I^-]_f = 3.10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

c) La vitesse d'une réaction chimique est à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au temps considéré

Montrons que s'écrit sous la forme $v_{vol} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$

D'après l'équation de la réaction : $\frac{n_{S_2O_8^{4-}}}{1} = \frac{n_{I^-}}{2}$. En passant aux petites variations, on

obtient :

$$-\frac{dn_{S_2O_8^{4-}}}{dt} = \frac{dn_{I^-}}{2dt}; \text{ puis en divisant par } V, \text{ il vient : } -\frac{dn_{S_2O_8^{4-}}}{Vdt} = -\frac{dn_{I^-}}{2Vdt} = v_{vol} \text{ or}$$

$$n_{I^-} = [I^-]V \Rightarrow v_{vol} = -\frac{d[I^-]V}{2Vdt} \text{ comme } V = \text{constant} \Rightarrow v_{vol} = -\frac{Vd[I^-]}{2Vdt}$$

$$\Rightarrow v_{vol} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$$

La vitesse instantanée à la date $t=20$ min

A $t=30$ min $[I^-] = [I^-]_f = 3.10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et à $t_0 = 0$ min $[I^-] = 5,510^{-2} \text{ molL}^{-1}$

$$v = -\frac{[I^-]_f - [I^-]}{t - t_0} = -\frac{3.10^{-2} - 5,510^{-2}}{30 - 0} \Rightarrow v = 8,3.10^{-4} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Exercice 8

1. Equation de la réaction d'estérification



2. Tableau d'avancement

Système	Avancement	$CH_3COOH + C_4H_9OH \rightleftharpoons CH_3COOC_4H_9 + H_2O$			
Initial	$x=0$	a	a	0	0
Intermédiaire	x	a-x	a-x	x	x
Final	x_f	a- x_f	a- x_f	x_f	x_f

3. a. Expression de l'avancement x en fonction de a, C_B et V_{BE}

-Equation de la réaction de dosage



A l'équivalence : $n_A = n_B \Rightarrow x - a = C_B V_{BE} \Rightarrow x = a - C_B V_{BE}$

b) Le taux d'avancement final

$$\tau_f = \frac{x}{a} = \frac{a - C_B V_{BE}}{a} \Rightarrow \tau_f = 1 - \frac{C_B V_{BE}}{a}$$

3. a. L'état d'équilibre du système est atteint à partir de la date $t=30\text{min}$

b. La réaction est :

- limitée

-réalisée entre un acide carboxylique et un alcool primaire (pourcentage : 67%)

c. Expression de la contant d'équilibre K en fonction de τ_f

$$K = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{x \times x}{(a-x)(a-x)} \text{ or } \tau_f = \frac{x}{a} \Rightarrow x = a\tau_f \Rightarrow$$

$$K = \frac{a\tau_f \times a\tau_f}{(a-a\tau_f)(a-a\tau_f)} \Rightarrow K = \frac{a^2\tau_f^2}{a^2(1-\tau_f)(1-\tau_f)} \Rightarrow K = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$$

c. Détermination, en nombre de moles, de la composition du mélange à la date $t=30\text{min}$

$$R = \frac{x}{a} \Rightarrow x = Ra \Rightarrow n_{C_4H_9OH} = a - Ra = a(1-R) = 1,33 \cdot 10^{-3} (1-0,67)$$

$$n_{C_4H_9OH} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; n_{CH_3COOH} = n_{C_4H_9OH} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{CH_3COOC_4H_9} = n_{H_2O} = x = Ra = 0,67 \times 1,33 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_{CH_3COOC_4H_9} = n_{H_2O} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le volume V_{BE} versé à la date

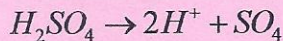
$$\tau_f = \frac{a - C_B V_{BE}}{a} \Rightarrow a - C_B V_{BE} = a \tau_f \Rightarrow C_B V_{BE} = a - a \tau_f = a(1 - \tau_f) \Rightarrow$$

$$V_{BE} = \frac{a(1 - \tau_f)}{C_B} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3}(1 - 0,67)}{1} \Rightarrow V_{BE} = 4,4 \text{mL}$$

Dr THIAM & M. NDIA YE

Exercice 1

1. Equation de la réaction :

2. Calcul de la concentration molaire C_0 de la solution commerciale

$$C_0 = \frac{m}{M \times V} = \frac{95\% m_{\text{Solution}}}{M \times V} = \frac{95\% \rho_{\text{Solution}} \times V}{M \times V} = \frac{95\% \rho_{\text{Solution}}}{M} = \frac{95\% d \rho_{\text{eau}}}{M}$$

$$C_0 = \frac{0,95 \times 1,83 \times 1000}{98} \Rightarrow C_0 = 18 \text{ molL}^{-1}$$

3. Le volume d'acide sulfurique à prélever :

$$\text{Le nombre de moles ne varie pas : } n = C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0} \Rightarrow V_0 = \frac{0,50 \times 250}{18}$$

$$\Rightarrow V_0 = 6,9 \text{ mL}$$

Exercice 2

1. Calcul de pKe

$$pKe = -\log Ke = -\log 5,5 \cdot 10^{-14} \Rightarrow pKe = 13,2$$

2. Détermination des concentrations molaires en H_3O^+ et en OH^- $[H_3O^+][OH^-] = Ke$ or

$$[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 = Ke \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ke} \quad [H_3O^+] = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-14}}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}; \quad [OH^-] = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$$

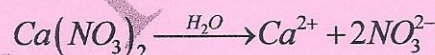
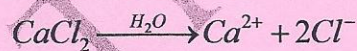
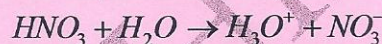
3. Le pH de la solution à 50°C

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2,34 \cdot 10^{-7} \Rightarrow pH = 6,63$$

4. La solution est :

- acide si $pH < 6,63$ - neutre si $pH = 6,63$ - basique si $pH > 6,63$ **Exercice 3**

1. a. Equation de dissolution des quatre composés et celle de l'électrolyse de l'eau

b. Espèces chimiques présentes en solution : H_3O^+ , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , H_2O et OH^- venant de autoprotolyse de l'eau négligeable

2. Détermination de la quantité de matière de chaque ion :

$$n_{H_3O^+} = C_1 V_1 + C_2 V_2 = 0,3 \times 40 \cdot 10^{-3} + 0,4 \times 25 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_{H_3O^+} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Ca^{2+}} = \frac{m_3}{M_{CaCl_2}} + \frac{m_4}{M_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{1}{(40+2 \times 35,5)} + \frac{2}{(40+2(14+3 \times 16))}$$

$$\Rightarrow n_{Ca^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n_{Cl^-} = C_1 V_1 + 2 \frac{m_3}{M_{CaCl_2}} = 0,3 \times 40 \cdot 10^{-3} + 2 \times \frac{1}{(40+2 \times 35,5)}$$

$$\Rightarrow n_{Cl^-} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n_{NO_3^-} = C_2 V_2 + 2 \times \frac{m_4}{M_{Ca(NO_3)_2}} = 0,4 \times 25 \cdot 10^{-3} + 2 \times \frac{2}{(40+2(14+3 \times 16))}$$

$$\Rightarrow n_{NO_3^-} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V} = \frac{2,2 \cdot 10^{-2}}{250 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [H_3O^+] = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[NO_3^-] = \frac{n_{NO_3^-}}{V} = \frac{3,4 \cdot 10^{-2}}{250 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [NO_3^-] = 13,6 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V} = \frac{2,1 \cdot 10^{-2}}{250 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V} = \frac{3,0 \cdot 10^{-2}}{250 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Cl^-] = 12 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

4. Vérification de l'Electroneutralité de la solution :

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = 8,8 \cdot 10^{-2} + 2 \times 8,4 \cdot 10^{-2} = 25,6 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[NO_3^-] + [Cl^-] = 13,6 \cdot 10^{-2} + 12 \cdot 10^{-2} = 25,6 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [NO_3^-] + [Cl^-]$$

Exercice 4

1. Détermination de la concentration de la solution :

$$C_0 = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl} \times V_{Solution}} = \frac{30\% m_{Solution}}{M_{HCl} \times V_{Solution}} = \frac{30\% \times \rho_{Solution} \times V_{Solution}}{M_{HCl} \times V_{Solution}} = \frac{30\% \times \rho_{Solution}}{M_{HCl}} = \frac{30\% \times d \rho_{eau}}{M_{HCl}}$$

$$AN : C_0 = \frac{0,30 \times 1,15 \times 1000}{36,5} \Rightarrow C_0 = 9,45 \text{ molL}^{-1}$$

2. Le volume de la solution utilisé

Au cours de la préparation, le nombre de l'acide ne varie pas : $n_{HCl} = C_0 V_0 = CV \Rightarrow$

$$V_0 = \frac{CV}{C_0} = \frac{1,0 \times 1}{9,45} \Rightarrow V_0 = 0,1 \text{ L}$$

Exercice 5

1. Détermination du pH de la solution S₂

$$n_{H_3O^+} = (n_{H_3O^+})_1 + (n_{H_3O^+})_2 \Rightarrow [H_3O^+](V_1 + V_2) = [H_3O^+]_1 V_1 + [H_3O^+]_2 V_2$$

$$\Rightarrow 10^{-pH} (V_1 + V_2) = 10^{-pH_1} V_1 + 10^{-pH_2} V_2 \Rightarrow 10^{-pH} = \frac{10^{-pH} (V_1 + V_2) - 10^{-pH_1} V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow 10^{-pH} (V_1 + V_2) = 10^{-pH_1} V_1 + 10^{-pH_2} V_2 \quad AN : pH_2 = -\log \frac{10^{-2,7} (100 + 200) - 10^{-2,4} 100}{200}$$

$$\Rightarrow pH_2 = 3,0$$

2. Le pH de la solution obtenue :

$$n_{H_3O^+} = (n_{H_3O^+})_1 + (n_{H_3O^+})_2 \Rightarrow [H_3O^+](V_1 + V_2) = [H_3O^+]_1 V_1 + [H_3O^+]_2 V_2$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_1 V_1 + [H_3O^+]_2 V_2}{(V_1 + V_2)} \Rightarrow pH = -\log \frac{10^{-pH_1} V_1 + 10^{-pH_2} V_2}{(V_1 + V_2)}$$

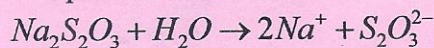
$$AN : pH = -\log \frac{10^{-2,4} \times 200 + 10^{-3,6} \times 300}{(200 + 300)} \Rightarrow pH = 2,8$$

Exercice 6

1. Calcul de la concentration de la solution

$$C = \frac{m}{M \times V} = \frac{4,96}{(2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 + 5 \times 18)} \Rightarrow C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

2. Equation de dissolution :



3. Concentrations des ions Na^+ et $S_2O_3^{2-}$ présents dans la solution $[Na^+] = 2C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

$$[S_2O_3^{2-}] = C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

4. Préparation de la solution :

$$\text{-Volume de la solution à prélever : } n = C_0 V_0 = CV \Rightarrow V_0 = \frac{CV}{C_0} = \frac{10^{-2} \times 100}{2 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow V_0 = 50 \text{ mL}$$

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit les 50 mL de la solution de thiosulfate de sodium ; puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée et on agite pour homogénéiser

Exercice 7

1. Détermination du pH de chacune des trois solutions

$$\text{Pour la solution A, } 4,4 \leq pH \leq 4,8 \Rightarrow pH \approx \frac{4,4 + 4,8}{2} \Rightarrow pH \approx 4,6$$

$$\text{Pour la solution B : } pH = 6,8$$

$$\text{Pour la solution C : } 10,0 \leq pH \leq 11,6 \Rightarrow pH \approx \frac{10,0 + 11,6}{2} \Rightarrow pH \approx 10,8$$

2. On peut utiliser un test supplémentaire avec le jaune d'alizarine R qui doit conserver la couleur jaune : et le pH=10,0 .

CORRECTION ACIDE - BASE

Exercice 1

1. Masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenue dans l'échantillon.

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow m_C = m_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} = 2,7 \times \frac{12}{44}$$

$$\Rightarrow m_C = 0,74g$$

$$m_H = m_{H_2O} \frac{2M_H}{M_{H_2O}} = 1,1 \times \frac{2 \times 1,0}{18}$$

$$\Rightarrow m_H = 0,12g$$

$$m_O = m - (m_C + m_H) = 1,35 - (0,74 + 0,12)$$

$$\Rightarrow m_O = 0,49g$$

2.

a. Pourcentage massique centésimal :

-en carbone : $\%C = \frac{m_C \times 100}{m} = \frac{0,74 \times 100}{1,35}$

$$\Rightarrow \%C = 55$$

-en hydrogène : $\%H = \frac{m_H \times 100}{m} = \frac{0,12 \times 100}{1,35}$

$$\Rightarrow \%H = 9,0$$

-en oxygène : $\%O = \frac{m_O \times 100}{m} = \frac{0,49 \times 100}{1,35}$

$$\Rightarrow \%O = 36$$

b. Montrons que la formule de A est $C_4H_8O_2$

Soit $C_xH_yO_z$ le composé A

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

$$x = \frac{\%C \times M}{12 \times 100} = \frac{55 \times 88}{12 \times 100} \Rightarrow x = 4$$

Par analogie $y = \frac{\%H \times M}{1,0 \times 100} = \frac{9,0 \times 88}{1,0 \times 100} \Rightarrow y = 8$

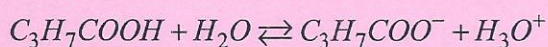
$$z = \frac{\%O \times M}{16 \times 100} = \frac{36 \times 88}{16 \times 100} \Rightarrow z = 2$$

D'où la formule brute : $C_4H_8O_2$

3.

a. Un acide est une entité chimique capable de céder au moins un proton.

b. Equation chimique de la réaction de l'acide dans l'eau



c. Les couples acide-base mis en jeu sont :



d. Concentration molaire C de la solution

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{500 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 2

1. Masse de cristaux à peser pour préparer S_0

$$m = n \times M = C \times V \times M = 0,1 \times 100 \cdot 10^{-3} \times (12 \times 6 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16) \Rightarrow m = 1,1 \text{ g}$$

2.

a. Equation bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau



Montrons que l'acide benzoïque n'est pas un acide fort

Pour un acide fort, $pH = -\log C$

$$-\log C_0 = -\log 0,1 = -\log 10^{-1} = 1 \neq pH \text{ (} pH = 2,6 \text{)}$$

L'acide benzoïque n'est pas un acide fort.

b. Détermination du coefficient de dissociation

Electroneutralité de la solution : $[H_3O^+] = [HO^-] + [C_6H_5COO^-]$, solution acide on néglige

les ions HO^- devant les ions $H_3O^+ \Rightarrow [C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$

$$\alpha_0 = \frac{[C_6H_5COO^-]}{C_0} = \frac{10^{-pH}}{C_0} = \frac{10^{-2,6}}{0,1} \Rightarrow \alpha_0 = 0,025$$

3. Le coefficient α_1 de l'acide dans la solution S_1

$$\alpha_1 = \frac{[C_6H_5COO^-]}{C_1} = \frac{10^{-pH}}{\frac{C_0}{10}} = \frac{10^1 \times 10^{-pH}}{C_0} = \frac{10^{-pH+1}}{C_0} = \frac{10^{-3,1+1}}{0,1} \Rightarrow \alpha_1 = 0,079$$

Conclusion : on remarque que $\alpha_1 > \alpha_0$ donc la dissociation augmente avec la dilution

Exercice 3

1. a. Si l'acide benzoïque était un acide fort, il réagirait totalement avec l'eau. Pour une solution de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_3O^+] = c$.

Ici le pH est égal à 3,1 donc $[H_3O^+] = 10^{-3,1} \text{ mol.L}^{-1} = 7,910^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_3O^+] \neq c$

L'acide benzoïque est un acide faible.

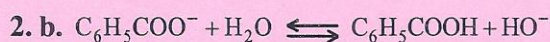
1. b. $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

2. a. Pour une base forte $pH = 14 + \log C$

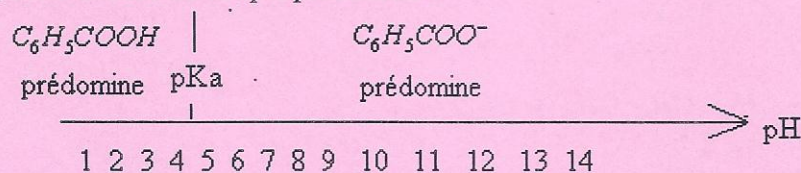
Pour l'ion benzoate, $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \Rightarrow 14 + \log C_2 = 14 + \log 1,0 \cdot 10^{-2} = 12 \neq pH = 8,1$

L'ion benzoate est une base faible.

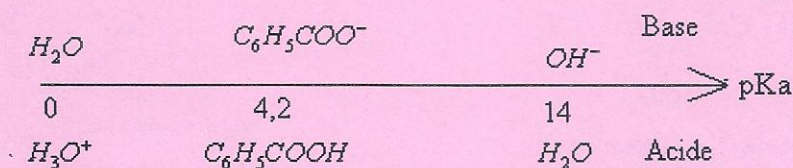


$$K_R = \frac{[HO^-][C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{K_c}{K_a} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

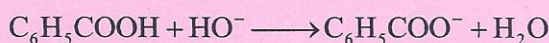
3. a. $pH > pK_a$ donc la base du couple prédomine :



3. b.



3. c.



$$K_R = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH][HO^-]} = \frac{K_a}{K_c}$$

$$K_R = 10^{14-4,2} = 6,3 \cdot 10^9 > 10^4$$

La constante de réaction est très grande : la réaction peut être considérée comme totale.

4.

La quantité initiale de chaque espèce n'est pas modifiée lors du mélange. Les deux solutions S_1 et S_2 ont la même concentration et on en prélève le même volume ; l'acide benzoïque et l'ion benzoate ont donc même concentration dans le mélange.

Comme $pH = pKa + \log \frac{B}{A}$, or $[B] = [A] \Rightarrow pH = pKa = 4,2$

Exercice 4

1. a. La formule brute d'un acide carboxylique est :



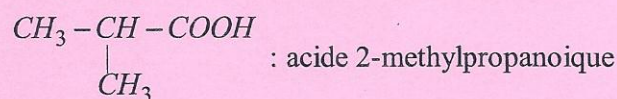
Montrons que sa masse molaire s'écrit sous la forme : $M = 14n + 32$

$$M = M_{C_nH_{2n}O_2} = 12n + 2n + 2 \times 16 = 14n + 32$$

b. Formule semi-développée et nom de chaque isomère

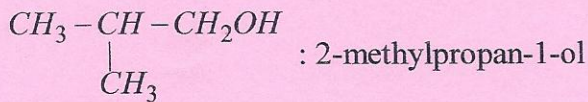
$$M = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow 14n + 32 = 88 \Rightarrow n = 4$$

D'où C_4H_9COOH



2. a. la réaction est une réaction d'oxydation

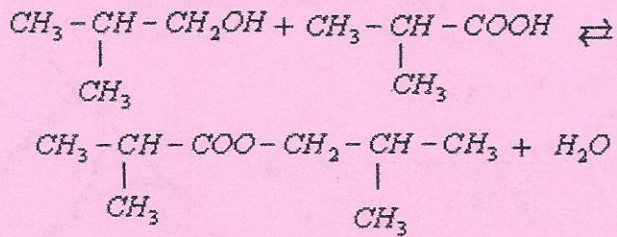
b. Formule semi-développée, nom et classe de l'alcool



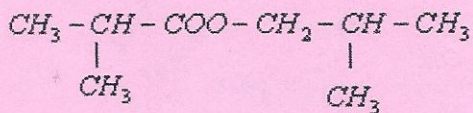
Classe : alcool primaire

3.a. la réaction est une réaction d'estérification directe

b. équation chimique de la réaction



d. Nom de l'ester formé :



2-méthylpropanoate de 2-méthylpropyle

4. a. Calcul de la masse m

$$m = n \times M = CV \times M = 0,01 \times 100 \cdot 10^{-3} \times 88 \quad \boxed{m = 88 \text{mg}}$$

b. Calcul de la concentration en ion H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,9} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour un acide fort, $\text{pH} = -\log C$

$$-\log C = -\log 0,01 = 2 \neq \text{pH} (\text{pH} = 3,9)$$

L'acide est donc un acide faible

c. Equation de dissociation de l'acide A dans l'eau



Exercice 5

1. a. Montrons que le méthylamine est une base faible alors que B est une base forte.

Pour une base forte :

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

Solution S_1 :

- sans dilution : $\text{pH}_1 = 14 + \log C_1 = 11,85$

- avec dilution : $\text{pH}_1 = 14 + \log \frac{C_1}{10} = 14 + \log C_1 - 1 = 11,85 - 1 = 10,85 \neq \text{pH}_1 (\text{pH}_1 = 11,35)$

Donc le méthylamine est une base faible.

Solution S_2 :

- sans dilution : $\text{pH}_2 = 14 + \log C_2 = 12$

- avec dilution : $pH_2 = 14 + \log \frac{C_2}{10} = 14 + \log C_2 - 1 = 12 - 1 = 11 = pH_2$ B est donc une base forte.

b. Calcul de la concentration C_2

$$pH_2 = 14 + \log C_2 \Rightarrow C_2 = 10^{pH_2 - 14} = 10^{12 - 14} \quad \boxed{C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

c. Préparation de la solution

2. Etablissement de la relation $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$ vérifiée par la solution S_1 .

Espèces chimiques en solution : H_3O^+ ; HO^- ; CH_3NH_2 ; $CH_3NH_3^+$; H_2O

Electroneutralité de la solution :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] + [CH_3NH_3^+] &= [HO^-] & [HO^-] &\gg [H_3O^+] \quad (\text{Solution basique}) \\ \Rightarrow [CH_3NH_3^+] &= [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \end{aligned}$$

Conservation de la matière :

$$\begin{aligned} [CH_3NH_3^+] + [CH_3NH_2] &= C \quad \text{la base faible se dissocie faiblement} \\ \Rightarrow [CH_3NH_2] &\approx C \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[CH_3NH_2][H_3O^+]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{C[H_3O^+]}{\frac{K_e}{[H_3O^+]}} = \frac{C[H_3O^+]^2}{K_e}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_a \times K_e}{C} \Rightarrow -\log [H_3O^+]^2 = -\log \frac{K_a \times K_e}{C}$$

$$\Rightarrow -2 \log [H_3O^+] = -\log K_a - \log K_e - \log \frac{1}{C}$$

$$\Rightarrow 2pH = pK_a + pK_e + \log C$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$$

3. Valeur du pK_a

$$\text{Pour } \log C = 0 \text{ on a } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e) \Rightarrow pK_a = 2pH - pK_e$$

$$pK_a = 2 \times 12.35 - 14 = 10.7$$

Concentration de la solution

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C) \Rightarrow \log C = 2pH - (pK_a + pK_e)$$

$$\Rightarrow C = 10^{2pH - (pK_a + pK_e)}$$

$$C = 10^{2 \times 10.85 - (10.7 + 14)}$$

$$C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 6

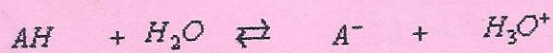
1. a. Un acide est fort, s'il s'ionise totalement dans l'eau.

Un acide est faible s'il s'ionise partiellement dans l'eau.

b. Pour un acide fort $pH = -\log C$

Pour une même concentration $C=10^{-2}$ mol/L ; $pH = -\log 10^{-2} = 2$. Donc on peut conclure que A_2H est un acide fort et A_1H ; A_3H ; A_4H des acides faibles.

2.a. Calcul des coefficients de dissociation pour chaque acide faible

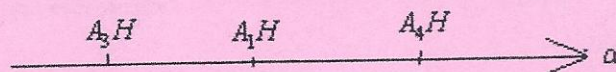


$$\alpha = \frac{[AH]_d}{[AH]_i} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

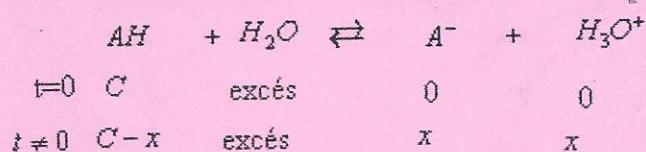
$\left\{ \begin{array}{l} d : \text{dissocié} \\ i : \text{initial} \end{array} \right.$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-3.4}}{10^{-2}} \Rightarrow \alpha_1 = 0.039, \alpha_3 = \frac{10^{-5.6}}{10^{-2}} \Rightarrow \alpha_3 = 0.2510^{-3}, \alpha_4 = \frac{10^{-2.9}}{10^{-2}} \Rightarrow \alpha_4 = 0.13$$

$\alpha_4 > \alpha_1 > \alpha_3$. La force de l'acide croit avec le coefficient de dissociation ; d'où le classement



b. Relation entre la constante d'acidité K_a et le coefficient de dissociation α



$$\alpha = \frac{x}{C} \Rightarrow x = \alpha \times C$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{x \times x}{C-x} = \frac{\alpha C \times \alpha C}{C - \alpha \times C} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

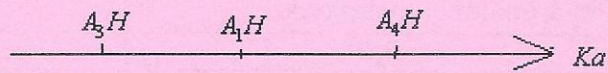
c. Calcul de la constante d'acidité de chaque acide faible

$$K_{a1} = C \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} = 10^{-2} \frac{0.039^2}{1-0.039} = 1.610^{-5}$$

$$K_{a3} = C \frac{\alpha_3^2}{1-\alpha_3} = 10^{-2} \frac{(0.2510^{-3})^2}{1-0.2510^{-3}} = 6.310^{-10}$$

$$K_{a4} = C \frac{\alpha_4^2}{1-\alpha_4} = 10^{-2} \frac{(0.13)^2}{1-0.13} = 1.910^{-4}$$

$K_{a4} > K_{a1} > K_{a3}$. La force de l'acide croit avec la constante de dissociation d'où le classement :



4. La nouvelle valeur du coefficient de dissociation de A_1H

$$\alpha_1' = \frac{10^{-pH}}{C'} = \frac{10^{-pH}}{\frac{C}{10}} = \frac{10^{-pH+1}}{C} = \frac{10^{-3.9+1}}{10^{-10}} = 0.13$$

$\alpha_1' > \alpha_1$. La dilution a pour effet de déplacer l'équilibre chimique dans le sens de la dissociation de l'acide.

CORRECTION DOSAGE ACIDE - BASE

Exercice 1

1. Bilan de matière des ions hydronium et hydroxyde :

		H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2H_2O$
Etat du système	Avancement	$n_{H_3O^+}$		n_{OH^-}		n_{H_2O}
Etat initial		n_A		n_B		Excès
Etat intermédiaire	x	$n_A - x$		$n_B - x$		Excès
Etat final	x_{max}	$n_A - x_{max}$		$n_B - x_{max}$		Excès

$$n_B - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n_B \quad n_A - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n_A \Rightarrow n_B = n_A$$

2. Calcul de la concentration molaire de la solution après neutralisation :

- $V_A = 200 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12,0$.

$$n_A = C_A V_A = 10^{-pH_A} V_A = 10^{-2} \times 200 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = C_B V_B = 10^{-pH_B} V_B \text{ avec } C_B = [OH^-] = \frac{K_e}{10^{-pH_B}} = 10^{14+pH_B} \Rightarrow$$

$$n_B = 10^{-14+pH_B} V_B = 10^{-14+12,0} \times 200 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow \frac{n_A}{1} = \frac{n_B}{1} \text{ La réaction est}$$

totale

La solution est neutre et $pH=7$

- $V_A = 800 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 500 \text{ mL}$, $pH_B = 12,0$

$$n_A = C_A V_A = 10^{-pH_A} V_A = 10^{-2} \times 800 \cdot 10^{-3} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = 10^{-14+pH_B} V_B = 10^{-14+12,0} \times 500 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$\frac{n_A}{1} > \frac{n_B}{1}$, l'acide HCl est en excès, la base NaOH est le réactif limitant

$$[H_3O^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow pH = -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = -\log \frac{8,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow pH = 2,6$$

- $V_A = 300 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12,3$.

$$n_A = C_A V_A = 10^{-pH_A} V_A = 10^{-2} \times 300 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = C_B V_B = 10^{-14+pH_B} V_B = 10^{-14+12,3} \times 200 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$\frac{n_B}{1} > \frac{n_A}{1}$, la base NaOH est en excès, l'acide est le réactif limitant

$$[OH^-] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow pH = 11,3$$

3. - Calcul de la concentration molaire des ions sodium et des ions chlorure en solution dans les trois cas

- $V_A = 200 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12,0$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 200 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Cl^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+12} \times 200 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Na^+] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

- $V_A = 800 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 500 \text{ mL}$, $pH_B = 12,0$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 800 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Cl^-] = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+12} \times 500 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Na^+] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

- $V_A = 300 \text{ mL}$, $pH_A = 2,0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12,3$.

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2,0} \times 300 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Cl^-] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-14+12,3} \times 200 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [Na^+] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

Exercice 2

1. Montrons que la concentration C est voisine de 6 molL^{-1}

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{20\% m_s}{MV} = \frac{20\% \rho V}{MV} = \frac{20\% \rho}{M} \Rightarrow C = \frac{0,20 \times 1000 \times 1,2}{40} \Rightarrow C = 6 \text{ molL}^{-1}$$

2. Volume de la solution commerciale à prélever.

Au cours de la dilution le nombre de la base, le nombre de moles de la base reste constant :

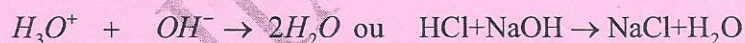
$$n_B = CV_0 = C'V \Rightarrow V_0 = \frac{C'V}{C} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{6} \Rightarrow V_0 = 5 \text{ mL}$$

3. a. Une base est une espèce chimique susceptible de capter au moins un proton

b. Calcul du pH de la solution diluée

$$pH = 14 + \log C' = 14 + \log 3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow pH = 12,5$$

4. a. Equation de la réaction :

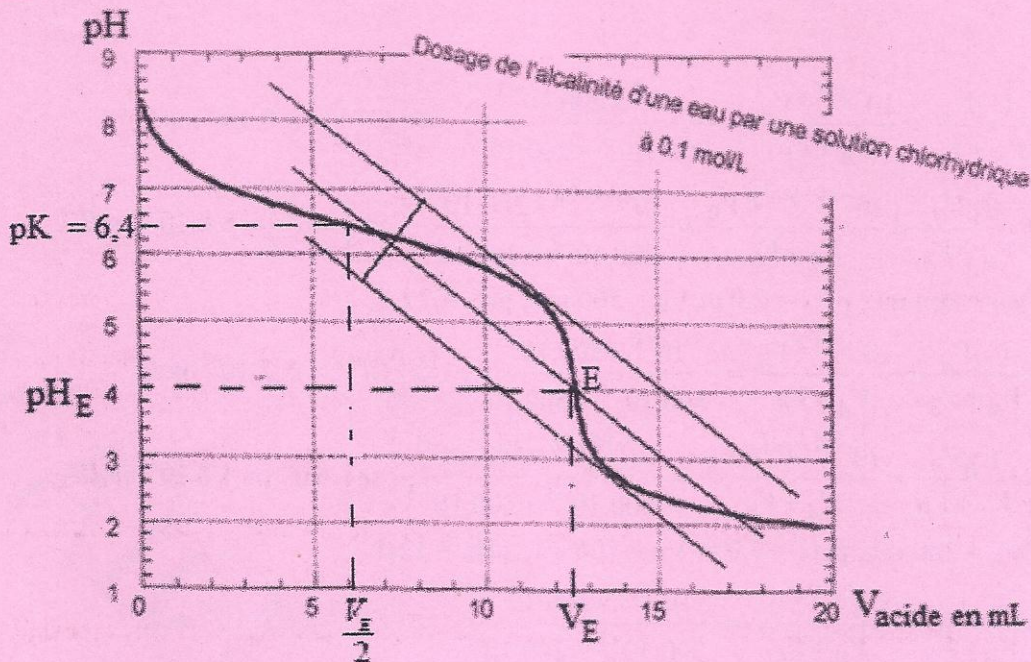


b. Calcul de la concentration de la solution diluée :

$$\Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \times 15}{5} \quad n_B = n_A \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A \Rightarrow C_B = 3 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

On retrouve bien la valeur souhaitée

Exercice 3



1.a. Les coordonnées du point d'équivalence : $E(pH_E = 4; V_E = 12,5\text{mL})$

b. Le pK_A de la base est : $pK_A = 6,4$

2. Equation de la réaction de dosage :



Concentration molaire de la base :

$$C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{1.10^{-1} \times 12,5}{50} \Rightarrow C_B = 2,5.10^{-2} \text{molL}^{-1}$$

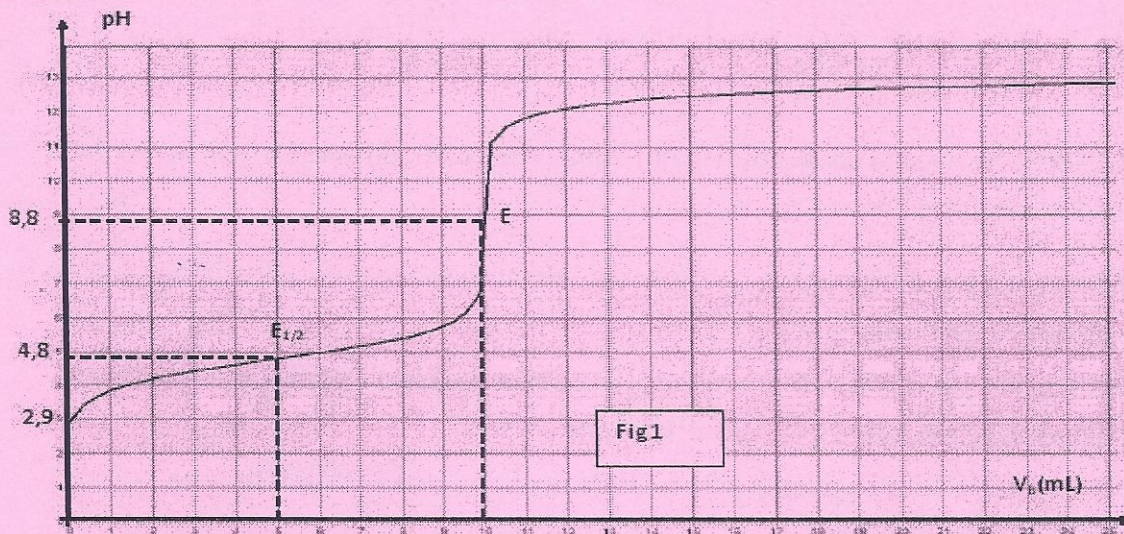
Concentration massique de la base :

$$C_{mB} = C_B \times M_{\text{HCO}_3^-} = 2,5.10^{-2} \times (1,0 + 12 + 3 \times 16) \Rightarrow C_{mB} = 1,5 \text{gL}^{-1}$$

3. Détermination du titre alcalimétrique T.A.C

$$C_B V_B = C_A V_A \Rightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} = \frac{2,5.10^{-2} \times 100}{2.10^{-2}} \Rightarrow V_A = 125 \text{mL}$$

Exercice.4



1. a. La courbe est croissante : on part d'un pH acide et on atteint des pH basiques

Cette courbe comporte quatre parties essentielles :

- $0\text{mL} \leq V_b \leq 5\text{mL}$ où le pH croît assez nettement
- $5\text{mL} \leq V_b \leq 9\text{mL}$, où le pH varie peu, la courbe est quasiment rectiligne ;
- $9\text{mL} \leq V_b \leq 13\text{mL}$, où l'on observe une variation de pH , brusque mais moins importante que pour l'acide fort
- $V_b \geq 13\text{mL}$ le pH varie faiblement et tend vers une asymptote horizontale

b. L'acide AH est un acide faible puisque la courbe présente deux points d'inflexion E et $E_{1/2}$

2. a. La valeur du pH à l'équivalence est déterminée par la méthode des tangentes :

$$pH = 8,8$$

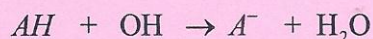
b. La constante d'acidité pK_A du couple AH / A^- correspond à l'ordonnée du volume à la demi-équivalence : $pK_A = 4,8$

3. L'équivalence est définie comme l'état du système dans le lequel le réactif titré et le réactif titrant sont tous les deux intégralement consommés

- Calcul de la concentration C_A de la solution de l'acide AH

$$\text{A l'équivalence : } C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} = \frac{0,1 \times 10}{20} \Rightarrow C_A = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

4. a. Equation de la réaction de dosage



Montrons que la réaction est pratiquement totale

$$K_R = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} \Rightarrow K_R = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} \Rightarrow K_R > 10^4$$

La réaction est pratiquement totale

b. A l'équivalence la solution est une solution de base faible : la solution est donc basique

c) Vérifions que le pH à l'équivalence E est donné par la relation :

$$pH_E = (pK_e + pK_a + \log C'_{AE})$$

$$\text{Pour } pK_a=4,8 \quad C'_{AE} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2} \left(14 + pK_a + \log \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \right) = \frac{1}{2} \left(14 + 4,8 + \log \frac{0,1 \times 10}{20 + 10} \right) \Rightarrow pH = 8,7 \approx pH_E = 8,8$$

5. a.

- Le pH diminue avec la concentration qui diminue avec la dilution. Le pH initial de la solution acide augmente donc avec la dilution
- La dilution n'a pas d'effet sur le pH à la demi-équivalence, car ce pH est indépendant de la concentration ; car il vaut $pH = pK_a$
- La dilution n'a pas d'effet sur le volume V_{BE} de base versée à l'équivalence car, cette dilution apporte autant ions H_3O^+ que d'ions OH^-
- Le pH à l'équivalence augmente avec la dilution car la concentration diminue

b. Calcul du volume V_e d'eau

Au cours de la dilution, le nombre moles d'acide reste constant :

$$n_A = C'_{AE} (V_e + V_a) V_e = C_A V_a \Rightarrow V_e = \left(\frac{C_A}{C'_{AE}} - 1 \right) V_a \Rightarrow V_e = \left(\frac{C_A}{10^{2pH_E - (pK_a + pK_e)}} - 1 \right) V_a$$

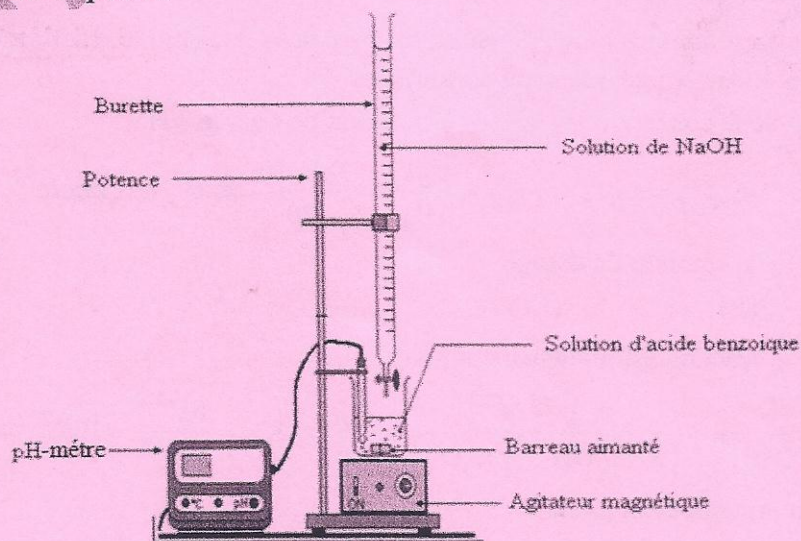
$$\Rightarrow V_e = \left(\frac{10^{-1}}{10^{2 \times (8,8 - 0,15) - (4,8 + 14)}} - 1 \right) V_a \Rightarrow V_e = 43 \text{ mL}$$

6. a. La teinte sensible d'un indicateur coloré correspond à la zone de virage de cet indicateur coloré (ou la teinte sensible est le nom donné à la couleur que prend la solution dans la zone de virage).

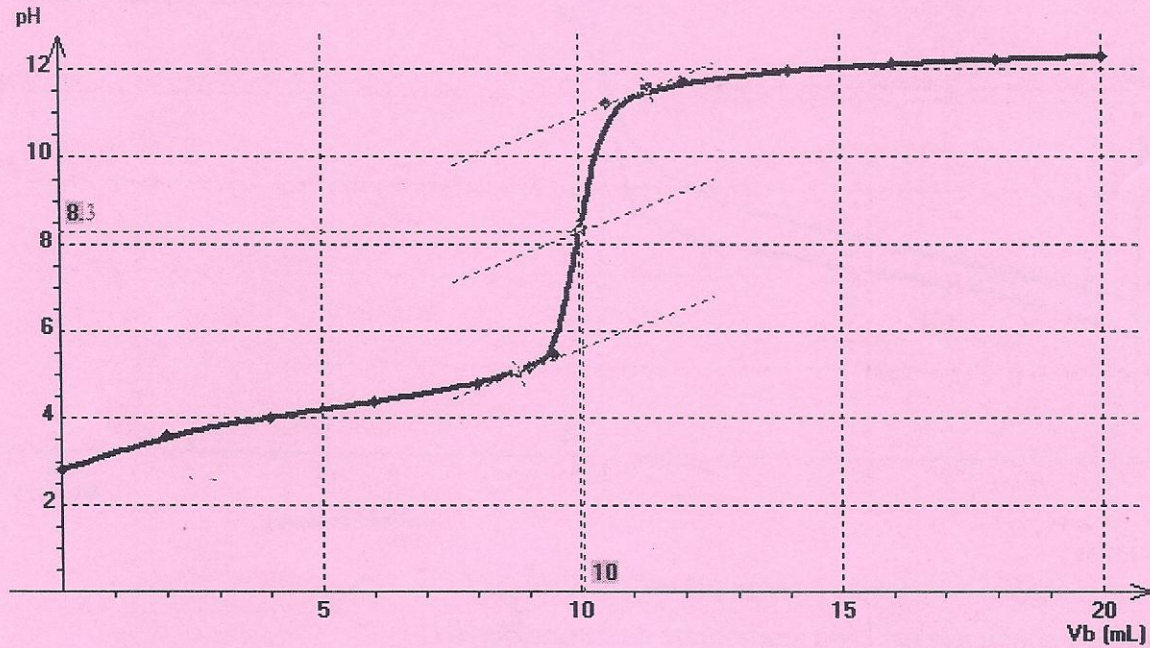
b. La Phénolphthaléine est l'indicateur approprié car le pH à l'équivalence ($pH_E = 8,8$) appartient à la zone de virage cet indicateur (8,2 – 10,0)

Exercice 5

1. Schéma annoté du dispositif



2. Tracé de la courbe



3. a. A l'équivalence à $pH_E = 8,3$ et il s'agit d'un acide faible (pour un dosage d'un acide fort par une base forte, à l'équivalence, $pH_E = 7$)

b. A la demi-équivalence : $pH = pK_A = 4,2$ et l'acide est l'acide benzoïque

c. La valeur du pH initial est : $pH = 2,81$

- Calcul de la concentration C_a de l'acide

L'acide est faiblement dissocié : $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_a) \Rightarrow C_a = 10^{-2pH + pK_A} = 10^{-2 \times 2,81 + 4,2} \Rightarrow$

$$C_a = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

4. Equation de la réaction du dosage :

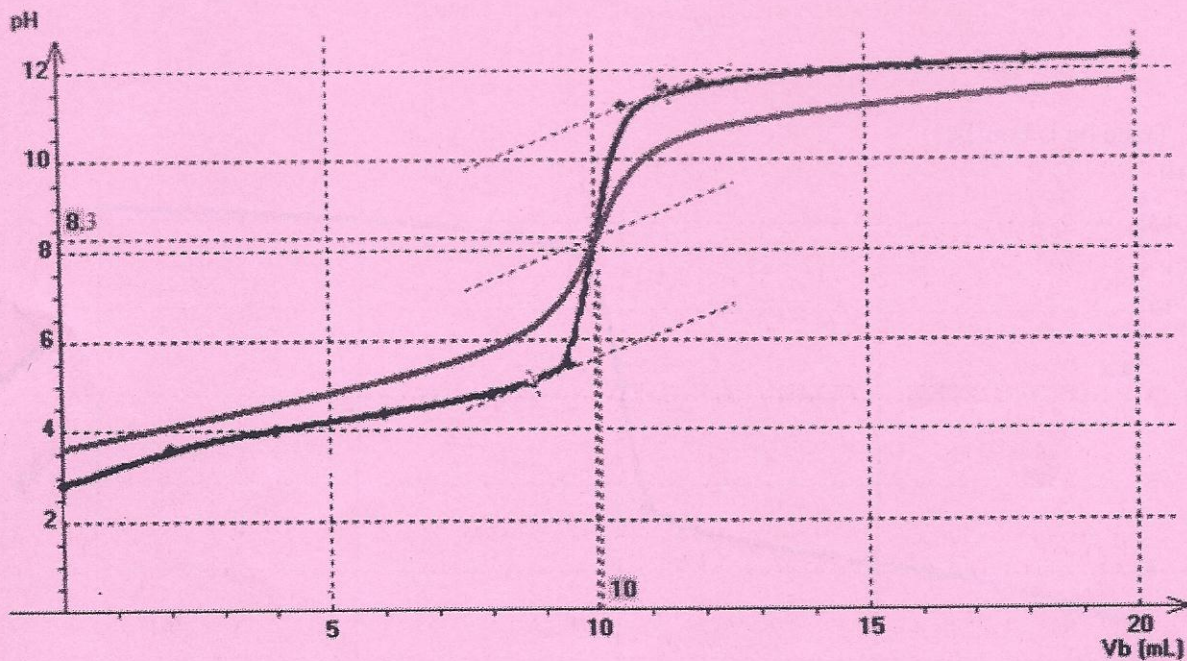


5. Calcul de la concentration C_b de la base :

A l'équivalence : $n_b = n_a \Rightarrow C_b V_b = C_a V_a \Rightarrow C_b = \frac{C_a V_a}{V_b} = \frac{3,8 \cdot 10^{-2} \times 20}{10}$

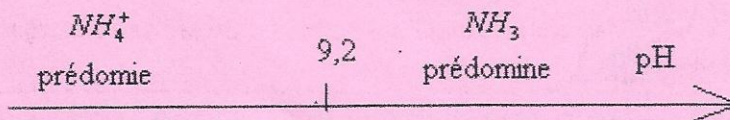
$$\Rightarrow C_b = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

6. Tracé de la courbe



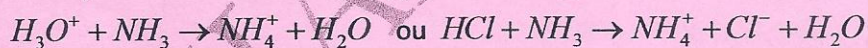
Exercice 6

1. a-Cette solution est basique car son pH est supérieur à 7
- b -L'espèce conjuguée est l'ion ammonium de formule : NH_4^+
- c- Le couple acide-base auquel appartient l'ammoniac est : $NH_4^+ | NH_3$
- d-Diagramme de prédominance, en fonction de pH, des espèces de ce couple



Le $pH > pK_A$, NH_3 est l'espèce prédominante dans la solution S

2.a-Equation de la réaction support du dosage



La transformation chimique est rapide et totale

b-Expression de la constante de la constante d'équilibre K_r en fonction de la constante d'acidité K_A .

$$K_r = \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} \quad \text{or} \quad K_A = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow K_r = \frac{1}{K_A}$$

Calculer sa valeur de la constante de réaction

$$K_r = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{-10}} \Rightarrow K_r = 1,6 \cdot 10^9$$

$K_r \geq 10^4$, la réaction est totale

c-Détermination de la concentration molaire C de la solution

A l'équivalence : $n_B = n_A \Rightarrow CV = C_A V_A \Rightarrow C = \frac{C_A V_A}{V} = \frac{5,00 \cdot 10^{-1} \times 10,8}{10,0}$

$\Rightarrow C = 5,40 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$

Concentration C_0 de la solution commerciale

$C = \frac{C_0}{20} \Rightarrow C_0 = 20C = 20 \times 5,40 \cdot 10^{-1} \Rightarrow C_0 = 10,8 \text{ molL}^{-1}$

d- Détermination de l'expression du pourcentage massique de la solution commerciale en fonction de C_0 , M et μ .

$$C_0 = \frac{m_{NH_3}}{M \times V_{Solution}} = \frac{x \times m_{Solution}}{M \times V_{Solution}} = \frac{x \times \mu \times V_{Solution}}{M \times V_{Solution}} = \frac{x \times \mu}{M}$$

$\Rightarrow x = \frac{C_0 M}{\mu} = \frac{10,8 \times 17}{920} \Rightarrow x = 0,20$; soit $x = 20\%$

Cette valeur correspond bien au pourcentage massique de l'ammoniac

3.a Détermination les quantités de matière n_1 d'ammoniac et n_2 d'acide chlorhydrique introduites

$n_1 = CV = 5,4 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_2 = C_A V_A = 5,00 \cdot 10^{-1} \times 6,0 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

b. Détermination de l'avancement final, l'avancement maximal à l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique

Système	Avancement	H_3O^+	+	NH_3	\rightarrow	NH_4^+	+	H_2O
Initial	$x=0$	0		$5,4 \cdot 10^{-3}$		0		0
Intermédiaire	x	$C_A V_A - x$		$5,4 \cdot 10^{-3} - x$		x		x
Final	x_f	$C_A V_A - x_f$		$5,4 \cdot 10^{-3} - x_f$		x_f		x_f

L'avancement final correspond à : $5,4 \cdot 10^{-3} - x_f = 0 \Rightarrow x_f = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Lorsque la quantité initiale de base introduite est consommée l'avancement est maximal :

$x_f = x_{\max}$

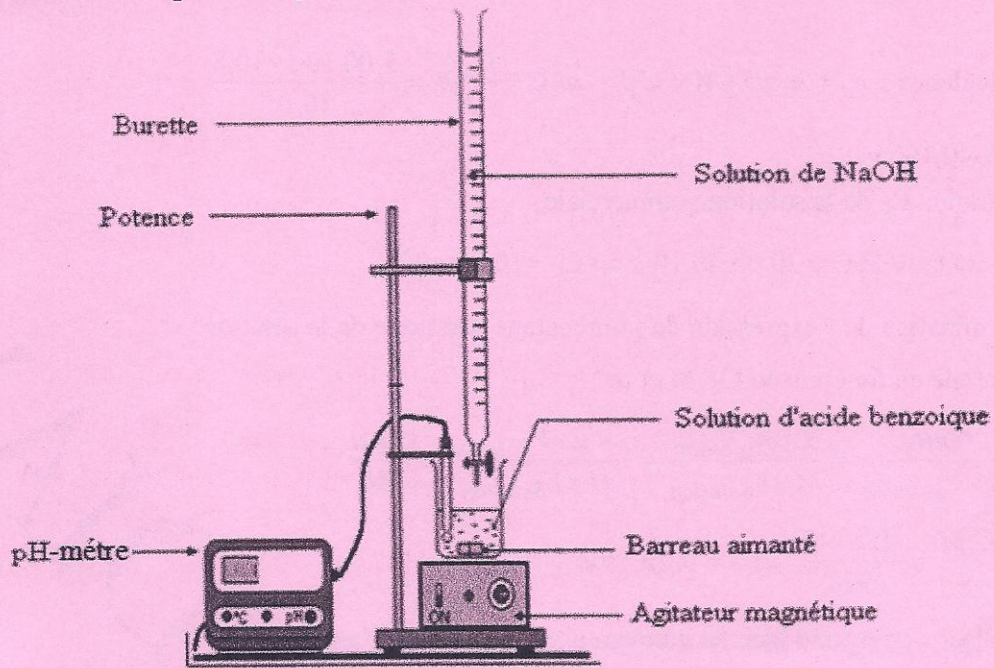
c-Montrons que la transformation est quasi-totale

$$\tau = \frac{x_f}{n_B} = \frac{x_f}{CV} = \frac{5,4 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \tau = 1$$

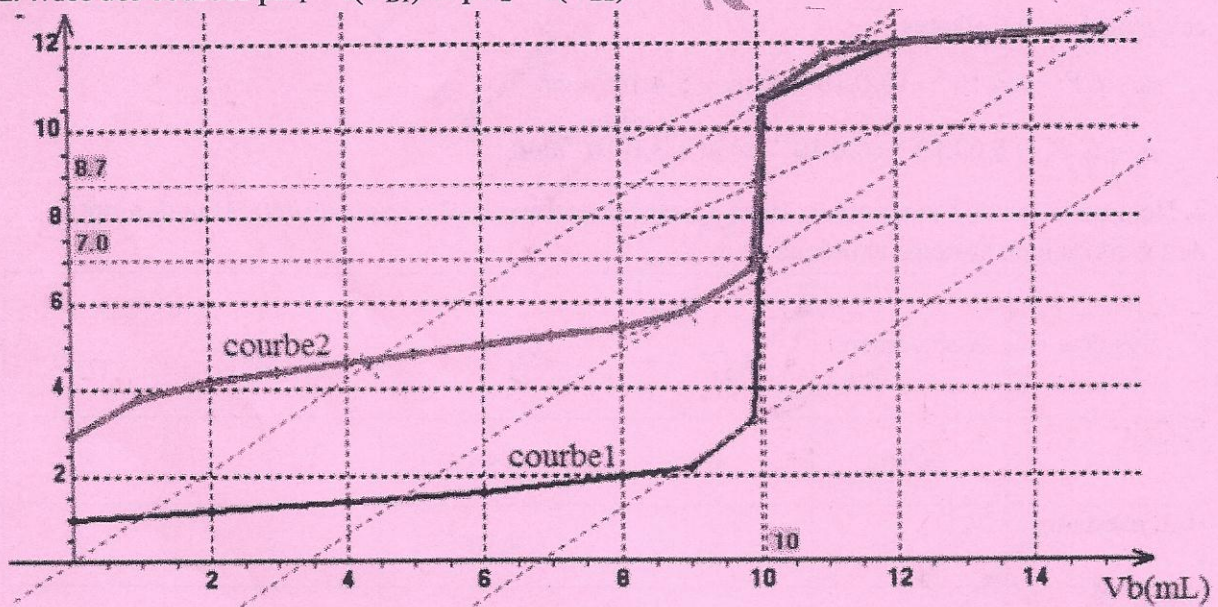
La transformation est quasi-totale

Exercice 7

1. Schéma annoté du dispositif expérimental



2. Tracé des courbes $\text{pH}_1 = f(V_{B1})$ et $\text{pH}_2 = f(V_{B2})$.



3. Identification sur le graphique de l'acide fort et l'acide faible

AH_1 est l'acide fort et AH_2 est l'acide faible

4. Calcul des concentrations des deux acides

A l'équivalence :

$$\text{-acide fort : } n_{\text{AH}_1} = n_b \Rightarrow C_{\text{AH}_1} V_{\text{AH}_1} = C_b V_E \Rightarrow C_{\text{AH}_1} = \frac{C_b V_E}{V_{\text{AH}_1}} \Rightarrow C_{\text{AH}_1} = \frac{0,1 \times 10}{10}$$

$$\Rightarrow C_{\text{AH}_1} = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{-Acide faible : } n_{AH_2} = n_b \Rightarrow C_{AH_2} V_{AH_2} = C_b V_E \Rightarrow C_{AH_2} = \frac{C_b V_E}{V_{AH_1}} \Rightarrow C_{AH_2} = \frac{0,1 \times 10}{10}$$

$$\Rightarrow C_{AH_2} = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

5. Détermination du pK_A et la constante d'acidité K_A de l'acide faible.

A la demi-équivalence : $pH = pK_A = 4,8$

$$K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,8} = 1,610^{-5}$$

6. Valeur pH de la solution acide lorsqu'on continue à ajouter la solution

Après l'équivalence, la solution est basique :

$$pH = 14 + \log C'_b = 14 + \log \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_b + V_a} = 14 + \log \frac{V_b (C_b - C_a \frac{V_a}{V_b})}{V_b (1 + \frac{V_a}{V_b})} = 14 + \log \frac{(C_b - C_a \frac{V_a}{V_b})}{(1 + \frac{V_a}{V_b})}$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log C_b = 14 + \log 0,1 \quad V_b \gg V_a \Rightarrow \frac{V_a}{V_b} \approx 0 \Rightarrow pH = 13$$

Exercice 8

1. Montrons que la concentration molaire C est voisine de 6 molL^{-1}

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{20\% m_{\text{solution}}}{MV} = \frac{20\% \rho V}{MV} = \frac{20\% \rho}{M} = \frac{20\% d \rho_{\text{eau}}}{M} \Rightarrow C = \frac{0,20 \times 1,2 \times 1000}{40}$$

$$\Rightarrow C = 6 \text{ molL}^{-1}$$

2. Volume de la solution commerciale à prélever

Au cours de la dilution le nombre de moles de la soude reste constant :

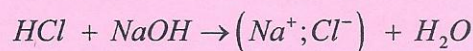
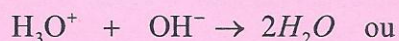
$$n_b = CV = C'V' \Rightarrow V = \frac{C'V'}{C} \Rightarrow V = \frac{3 \cdot 10^{-2} \times 1}{6} \Rightarrow V = 5 \text{ mL}$$

3. a. Une base forte est une base qui s'ionise totalement dans l'eau en donnant des ions HO^-

b. Calcul du pH de la solution diluée

$$pH = 14 + \log C' = 14 + \log 3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow pH = 12,5$$

4. a. Equation - bilan de la réaction



b. Calcul de la concentration de la solution diluée

$$\text{A l'équivalence : } n_b = n_a = C_b V_b = C_a V_a \Rightarrow C_b = \frac{C_a V_a}{V_b} \Rightarrow V = \frac{10^{-2} \times 15}{5}$$

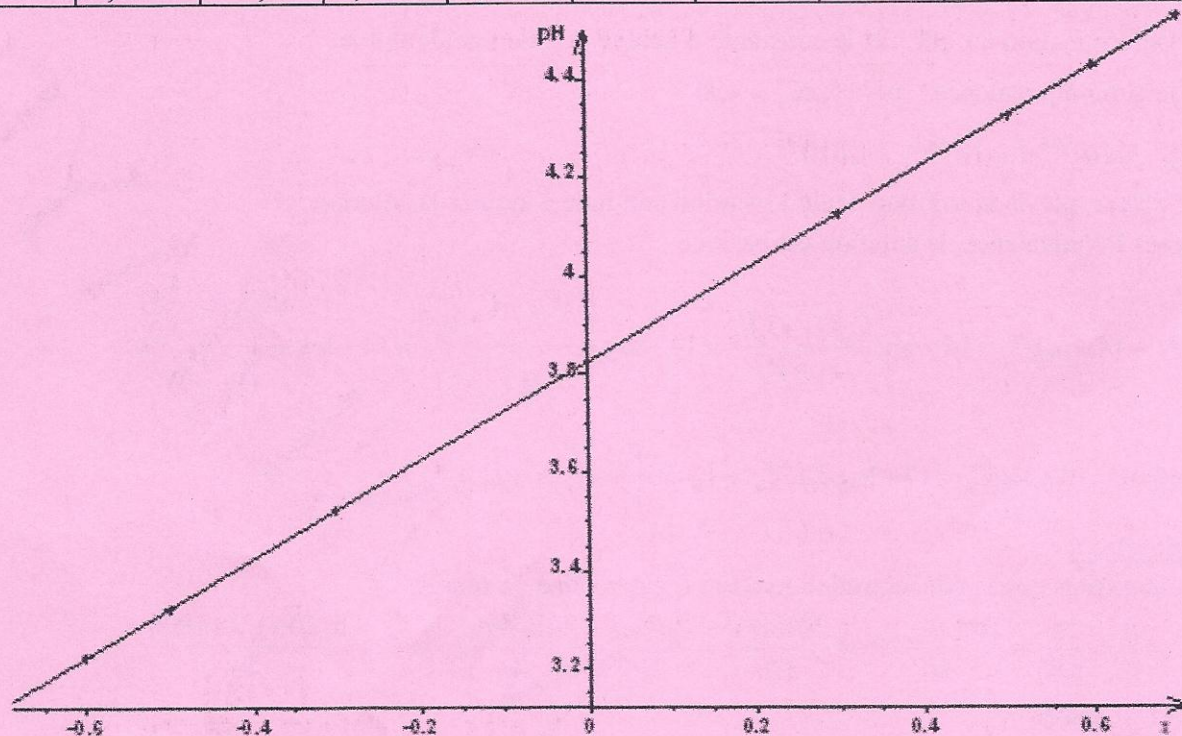
$$\Rightarrow C_b = 3 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

On retrouve bien la valeur souhaitée.

Exercice 9

1. a. Représentation graphique $pH = f(x)$

$\frac{V_B}{V_A}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5
x	-0,7	-0,6	-0,5	-0,3	0	0,3	0,5	0,6	0,7
pH	3,1	3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,4	4,5



b. Le graphe représentant le pH en fonction de x est une fonction affine qui peut se mettre sous la forme : $pH = a + bx$

a est l'ordonnée à l'origine : $a = 3,8$

b est le coefficient directeur de la droite

$$b = \frac{\Delta pH}{\Delta x} = \frac{(4,5 - 3,1)}{(0,7 - (-0,7))} \Rightarrow b = 1 \Rightarrow pH = 3,8 + \log x$$

2°) Montrons que pour une même concentration d'acide et de base, $\frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = \frac{V_B}{V_A}$

Dans le mélange :

$$[RCOO^-] = \frac{CV_B}{V_A + V_B}$$

$$[RCOO^-] = \frac{CV_B}{V_A + V_B} \Rightarrow \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = \frac{\frac{CV_B}{V_A + V_B}}{\frac{CV_A}{V_A + V_B}} = \frac{CV_B}{V_A + V_B} \times \frac{V_A + V_B}{CV_A} \Rightarrow \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = \frac{V_B}{V_A}$$

3. a. Expression du pH du mélange obtenu en fonction du pK_a et du rapport $\frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$.

Equation de la réaction : $RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$

La constante de réaction s'écrit : $K_A = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$

$$\Rightarrow \log K_A = \log \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]} = \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} + \log [H_3O^+] \Rightarrow$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_A + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

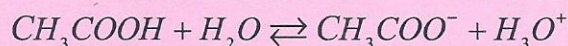
b. Le pKa de l'acide

$$pH = 3,8 + \log x = pH = 3,8 + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} \quad \text{et} \quad pH = pK_A + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

Par identification : $pK_A = 3,8$

Exercice 10

1.1. Equation- bilan entre l'acide éthanóique et l'eau



1.2.1. Expression du pH et calcul du rapport $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH - pK_a} = 10^{3,4 - 4,78} \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,2 \cdot 10^{-2}$$

1.2.2. Calcul des concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans S₁

Espèces chimiques présentes dans la solution S₁ : H_3O^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O , OH^-

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} \Rightarrow [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow [OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$$

Electroneutralité de la solution : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ solution acide, on néglige

$$\text{les ions } OH^- \Rightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-]}{4,2 \cdot 10^{-2}} = \frac{3,98 \cdot 10^{-4}}{4,2 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow [CH_3COOH] = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

1.2.3. Concentration C_A de la solution S₁

La concentration de la matière s'écrit : $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_A$; la dissociation de l'acide étant faible $\Rightarrow C_A \approx [CH_3COOH] = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

1.2.4. Détermination de la masse m introduite

$$m = n \times M = C_A V \times M = 9,5 \cdot 10^{-3} \times 1 \times (12 \times 2 + 4 \times 1 + 16 \times 2) \Rightarrow m = 0,57 \text{ g}$$

2.1. Les espèces chimiques présentes dans S₂ : H_3O^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O , OH^-

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8,4} \Rightarrow [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-9}} \Rightarrow [OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

$$[Na^+] = C_B = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Electroneutralité de la solution : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$, on néglige les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- devant celle des ions Na^+ .

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] \approx [Na^+] = C_B = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

La concentration de la matière s'écrit :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_B \Rightarrow [CH_3COOH] = C_B - [CH_3COO^-] \approx 0 \text{ molL}^{-1}$$

2.3. Calcul de la valeur pKa du couple acide/base

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A + \log C_B) \Rightarrow pK_A = 2pH - 14 - \log C_B$$

$$\Rightarrow pK_A = 2 \times 8,4 - 14 - \log 10^{-2} \Rightarrow pK_A = 4,8$$

Les valeurs de pKa sont équivalentes

3.1. Montrons que : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

$$\text{Electroneutralité de la solution : } [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

, on néglige les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- devant celle des ions Na^+

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] \approx [Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{20 + 20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{10^{-2} \times V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{20 + 20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow [CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$$

3.2. pH de la solution S

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ or } [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \Rightarrow pH = pK_a = 4,75$$

3.3. Nom et propriétés de la solution

La solution est une solution tampon et, le pH varie peu lors de l'addition modérée d'un acide fort ou d'une base forte ; ou lors d'une dilution

Exercice 1

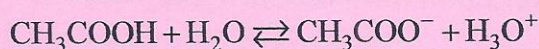
1.1 Détermination du volume V_0 de la solution commerciale

Le nombre de moles de l'acide ne varie pas : $C_0 V_0 = C_a V_a \Rightarrow V_0 = \frac{C_a V_a}{C_0}$ or

$$C_0 = \frac{m}{MV_S} = \frac{99\% m_S}{MV_S} = \frac{99\% \rho V_S}{MV_S} = \frac{99\% \rho}{M} \Rightarrow V_0 = \frac{C_a V_a}{99\% \rho} = \frac{C_a V_a M}{99\% \rho} = \frac{0,1 \times 1 \times 60}{0,99 \times 1050}$$

$$\Rightarrow V_0 = 5,8 \text{ mL}$$

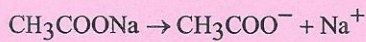
1.2 Equation bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau



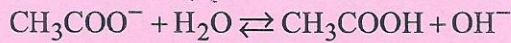
2.1. Détermination de la masse m_b d'éthanoate de sodium

$$m_b = C_b V_b \times M = 0,3 \times 500.10^{-3} \times 82 \Rightarrow m_b = 12,3g$$

2.2. Equation de la dissociation de l'éthanoate de sodium dans l'eau



2.3. Equation de la réaction entre un ion éthanoate et l'eau



3.1. Propriétés d'une solution tampon

Le pH varie peu lors de l'addition modérée d'un acide fort ou d'une base forte ; ou lors d'une dilution

3.2. Expression de la constante d'acidité K_a du couple d'acide éthanoïque ion /éthanoate

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log K_a = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \log K_a = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow -\text{p}K_a = -\text{pH} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

3.3. $\text{pH} = \text{p}K_a$ lorsque $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

3.4. Détermination les volumes d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium à utiliser

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} ; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} ; [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

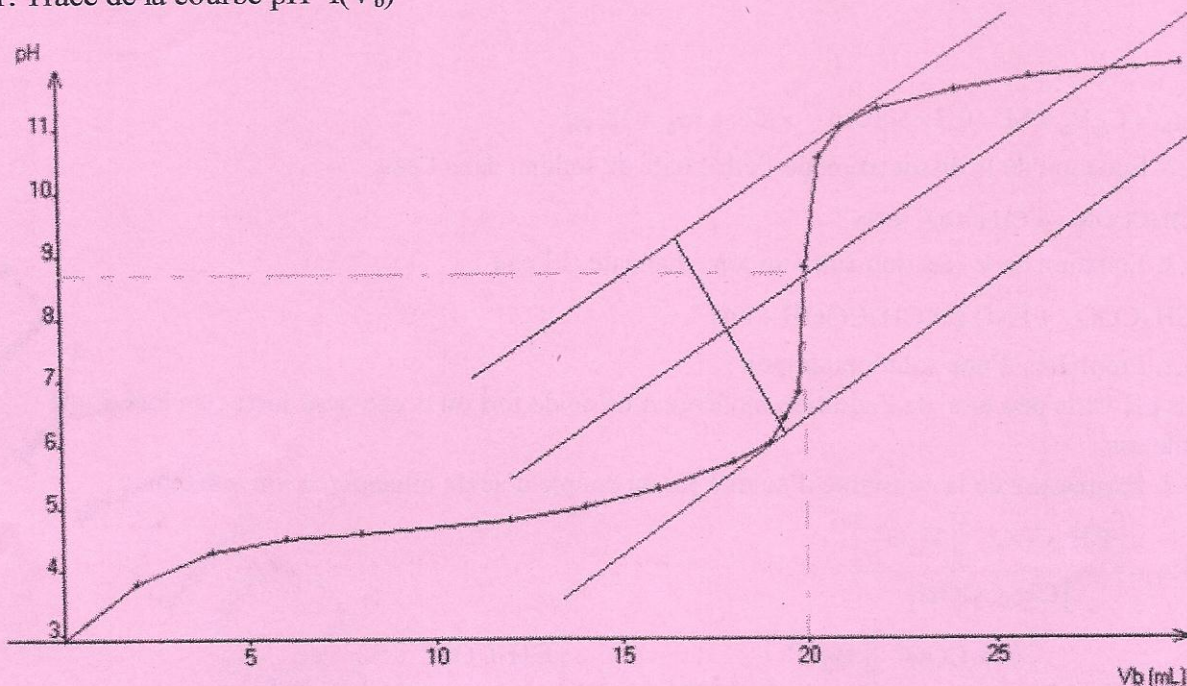
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \Rightarrow C_a V_a = C_b V_b$$

$$\Rightarrow V_a = \frac{C_b}{C_a} V_b \quad \text{or} \quad V_a + V_b = V$$

$$\Rightarrow \frac{C_b}{C_a} V_b + V_b = V \Rightarrow V_b = \frac{V}{\frac{C_b}{C_a} + 1} = \frac{100}{\frac{0,3}{0,1} + 1} \Rightarrow V_b = 25\text{mL}$$

$$V_a = V - V_b = 100 - 25 \Rightarrow V_a = 75\text{mL}$$

4.1. Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$



4.2. Détermination graphique des coordonnées du point d'équivalence E

A l'équivalence : $V_E = 20\text{mL}$ et $\text{pH}_E = 8,8$

4.3. Valeur de la concentration molaire C_a de la solution d'acide éthanóïque

$$C_a V_a = C_b V_E \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_E}{V_a} = \frac{0,1 \times 20}{20} \Rightarrow C_a = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

4.4. Valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH} | \text{CH}_3\text{COO}^-$

$\text{pK}_a = 4,75$

Exercice 12

1) Les 4,2 ml de S_0 sont prélevés à l'aide d'une pipette jaugée de 10ml, puis introduits dans la fiole jaugée.

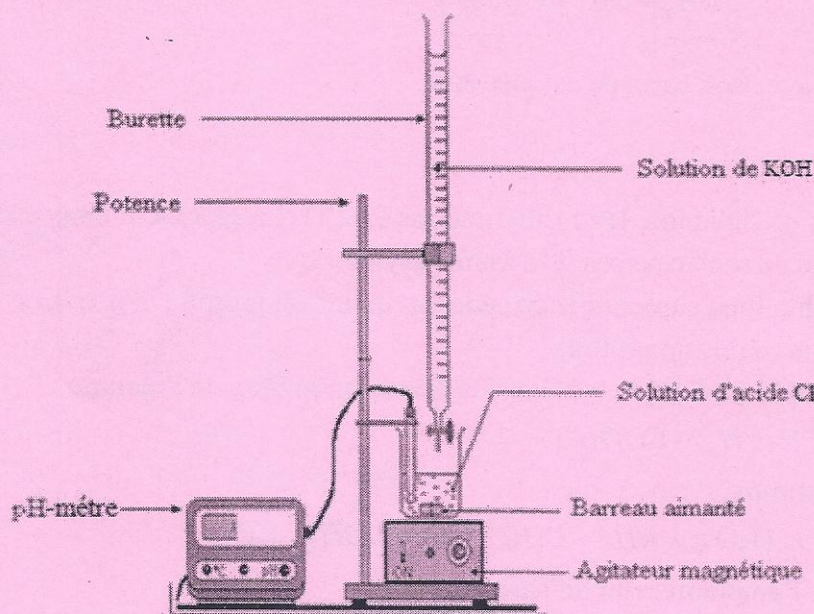
2) On introduit l'eau distillée dans la fiole jaugée avant d'introduire la solution d'acide chlorhydrique parce que les solutions concentrées d'acide chlorhydrique sont très corrosives. La dilution de ces solutions est très exothermique et peut s'accompagner de projections.

3) Détermination de l'ordre de grandeur de la concentration de la solution S préparée

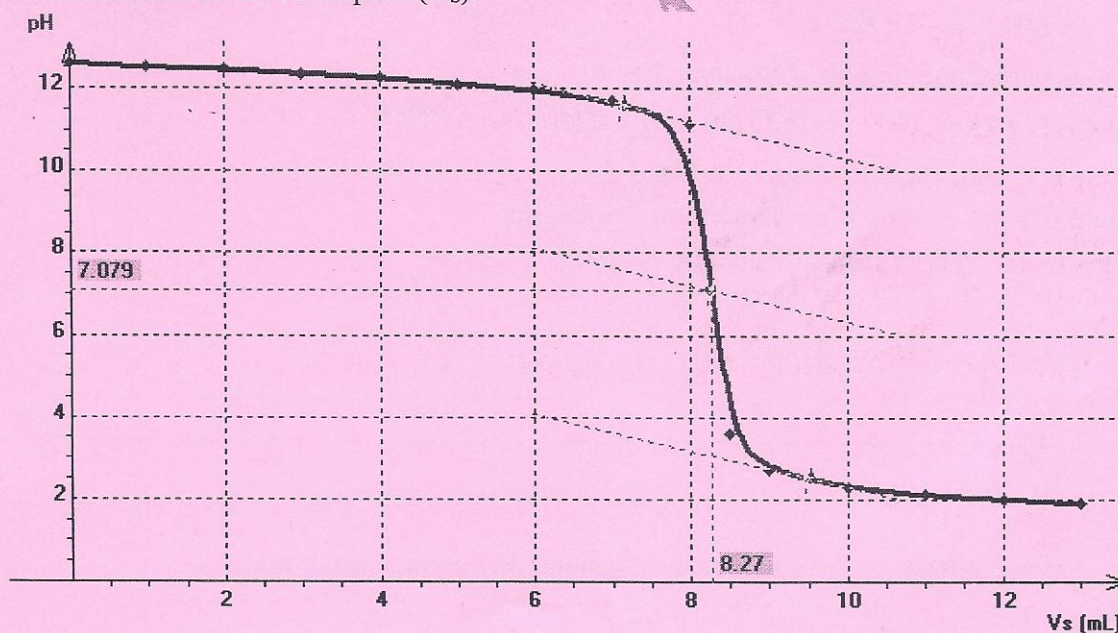
$$C = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} V_{\text{Solution}}} = \frac{37\% m_{\text{solution}}}{M_{\text{HCl}} V_{\text{Solution}}} = \frac{20\% \mu V}{M_{\text{HCl}} V_0} = \frac{37\% V \mu}{M_{\text{HCl}} V_0} = \frac{0,37 \times 4,2 \times 1190}{36,5 \times 500}$$

$$\Rightarrow C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

5. a. Schéma annoté du dispositif utilisé pour le dosage.



b. Construction de la courbe $\text{pH} = f(V_S)$.



Détermination du volume équivalent V_{se} :

$$V_{se} = 8,27 \text{ mL}$$

c. Concentration de la solution S.

$$C_A V_{SE} = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_{SE}} = \frac{4,00 \cdot 10^{-2} \times 20}{8,27} \Rightarrow C_A = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$C_A \approx C$, on retrouve bien la même concentration

6. Le B.B.T est l'indicateur coloré le mieux adapté pour ce dosage car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

$$n_B = n_{H_3O^+} \Rightarrow C_B V_B = 2C_A \times V_E = 2C_A \times 2V_A$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{4C_A \times V_A}{V_B} = \frac{4 \times 0,1 \times 62,5}{250} \Rightarrow C_B = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

2. Montrons que $pK_A = 2pH - (pKe + \log C_B)$.

Electroneutralité de la solution :

$[OH^-] = [H_3O^+] + [R-NH_3^+] \Rightarrow [OH^-] = [R-NH_3^+]$. Solution basique, on néglige les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Conservation de la matière : $[R-NH_2] + [R-NH_3^+] = C_B \Rightarrow [R-NH_2] = C_B$; la dissociation de la base étant faible.

$$K_A = \frac{[H_3O^+][R-NH_2]}{[R-NH_3^+]} = \frac{[H_3O^+]C_B}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]C_B}{[OH^-][H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2 C_B}{Ke}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_A Ke}{C_B} \Rightarrow -\log [H_3O^+]^2 = -\log \frac{K_A Ke}{C_B}$$

$$\Rightarrow -2 \log [H_3O^+] = -\log K_A - \log Ke - \log \frac{1}{C_B} \Rightarrow 2pH = pK_A + pKe + \log C_B$$

$$\Rightarrow pK_A = 2pH - (pKe + \log C_B)$$

Valeur du pK_A

$$pK_A = 2pH - (pKe + \log C_B) \Rightarrow pK_A = 2 \times 11,9 - (14 + \log 0,1) \Rightarrow pK_A = 10,8$$

3. Détermination de la formule brute de l'amine

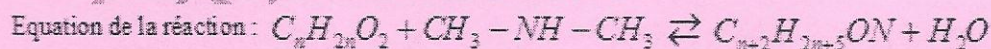
$$M_B = \frac{m}{n_B} = \frac{m}{C_B V_B} = \frac{1,125}{0,1 \times 250 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow M_B = 45 \text{ gmol}^{-1}$$

$$M_B = M_{R-NH_2} = M_{C_n H_{2n+3} N} = 14n + 17 = 45 \Rightarrow n = 2 ; \text{ d'où la formule brute : } C_2 H_7 N$$

Formules semi-développées des isomères



4. a. Détermination de la formule brute du composé C



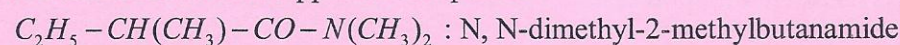
$$C_{x+2} H_{2x+5} ON = C_{n+2} H_{2n+4+1} ON = C_{n+2} H_{2(n+2)+1} ON = C_x H_{2x+1} ON = C_x H_y ON \Rightarrow y = 2x + 1$$

$$\text{Une mole du composé contient une mole d'atome d'azote : } n = n_N \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{m_N}{M_N}$$

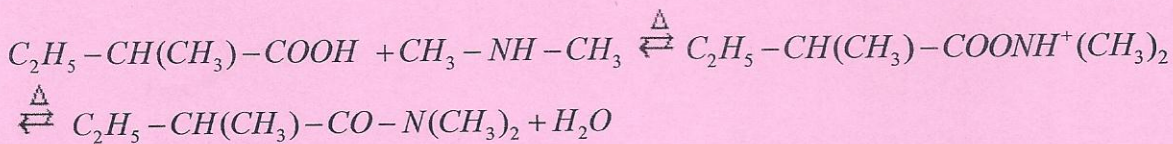
$$\Rightarrow M = \frac{m}{m_N} \times M_N = \frac{0,645}{0,07} \times 14 \Rightarrow M = 129 \text{ gmol}^{-1} \quad M_{C_x H_{2x+1} ON} = 14x + 31 = 129 \Rightarrow x = 7 \text{ d'où}$$

la formule brute : $C_7 H_{15} ON$

b. Formule semi-développée du composé C



c. Equation de formation du composé C



Exercice 3

1 Formules générales d'une amine primaire et d'un acide α -aminé

Amine primaire : $R-NH_2$

Acide α -aminé : $R-CH(NH_2)-COOH$

2

❖ Formule semi-développée et nom de l'amine primaire B

-Equation de décarboxylation : $R-CH(NH_2)-COOH \xrightarrow{\Delta} R-CH_2(NH_2) + CO_2$

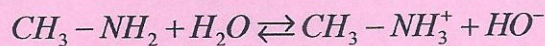
$$M_{R-CH_2(NH_2)} = M_{C_nH_{2n+1}-CH_2(NH_2)} = 12n + 2n + 1 + 12 + 14 + 4 \times 1 = 31 \Rightarrow 14n + 31 = 31 \Rightarrow n = 0 ;$$

d'où B : CH_3-NH_2 : méthanimine

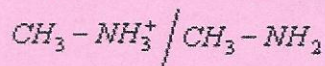
❖ Formule semi-développée et nom de l'acide α -aminé A.

$CH_2(NH_2)-COOH$: acide 2-aminoéthanoïque

3 Equation-bilan de la réaction de l'amine B avec l'eau



B appartient au couple acide-base :



4. Montrons que le pH de cette solution est donné par la relation : $pH = 7 + -(pK_A + \log C)$.

-Espèces chimiques sont en solution : H_3O^+ , HO^- , $CH_3-NH_3^+$, CH_3-NH_2 , H_2O

-Electroneutralité de la solution :

$$[CH_3-NH_3^+] + [H_3O^+] = [HO^-] ; \text{ solution basique, on néglige les ions } H_3O^+ \text{ provenant de}$$

$$\text{l'autoprotolyse de l'eau} \Rightarrow [CH_3-NH_3^+] = [HO^-]$$

-Conservation de la matière : $[CH_3-NH_3^+] + [CH_3-NH_2] = C$, la solution de base se dissocie faiblement $\Rightarrow [CH_3-NH_2] = C$

$$K_A = \frac{[CH_3-NH_2][H_3O^+]}{[CH_3-NH_3^+]} = \frac{C[H_3O^+]}{[HO^-]} = \frac{C[H_3O^+][H_3O^+]}{[HO^-][H_3O^+]} = \frac{C[H_3O^+]^2}{K_e} \Rightarrow$$

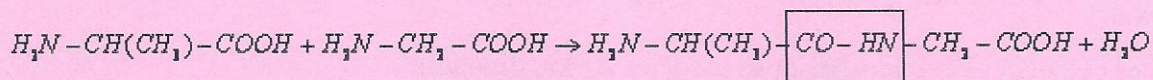
$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_A K_e}{C} \Rightarrow -2 \log [H_3O^+] = -\log K_A - \log K_e - \log \frac{1}{C}$$

$$\Rightarrow 2pH = pK_A + K_e + \log C = 14 + pK_A + \log C \Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log C)$$

Valeur du pH d'une solution à 10^{-1} mol. L⁻¹

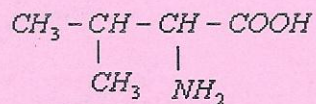
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log C) \text{ AN : } pH = 7 + \frac{1}{2}(10,7 + \log 10^{-1}) \Rightarrow pH = 11,85$$

5 Equation-bilan de la synthèse du dipeptide D



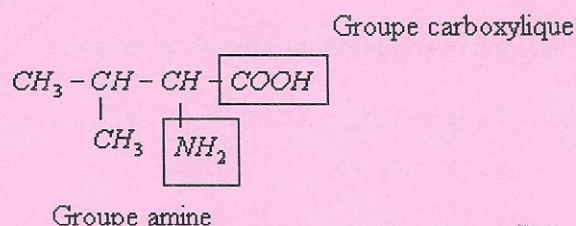
Exercice 4

1 - Nom de la valine en nomenclature systématique



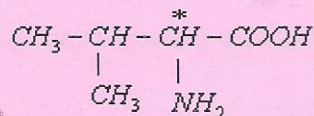
Acide 2-amino-3-méthylbutanoïque

2 - Groupements fonctionnels caractéristiques de la valine et nom des fonctions correspondantes

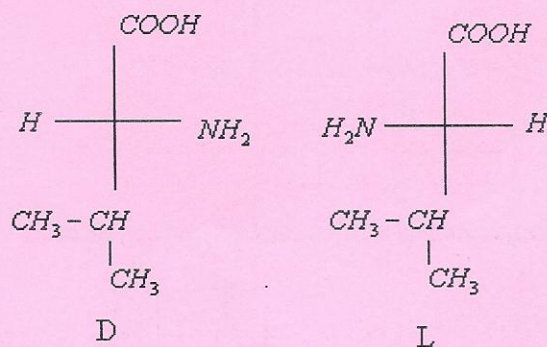


3.1 Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents

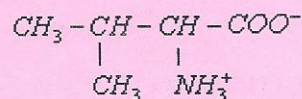
3.2 - Identification du carbone asymétrique de la valine par un astérisque



3.3 - Représentation de Fischer des deux énantiomères de la valine

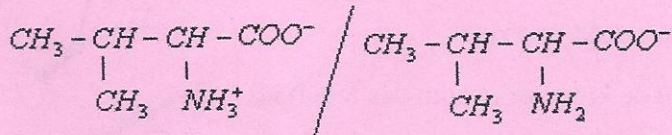
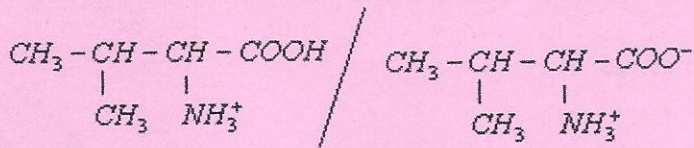


4.1 - Formule semi-développée de l'ion amphion de la valine

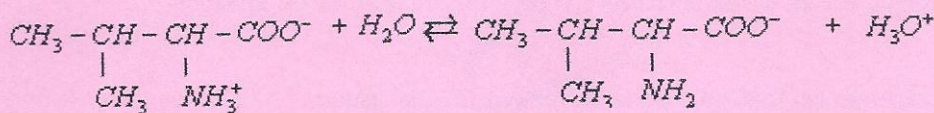
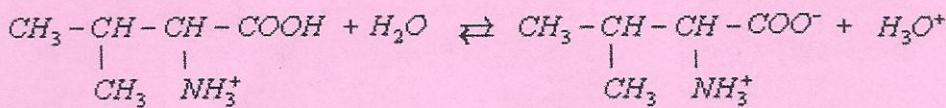


4.2 La réaction acido-basique intramoléculaire qui se traduit par l'échange de proton entre le groupe acide carboxylique et le groupe amine justifie l'existence de cet ion.

4.3 – Les deux couples acido-basiques associés à l'ion dipolaire :



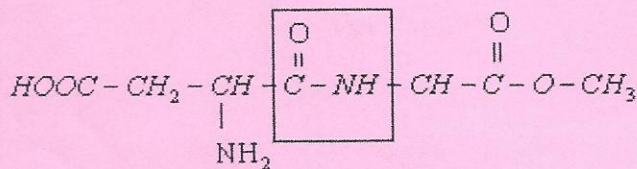
4.4 – Equations des demi-réactions correspondant aux deux couples



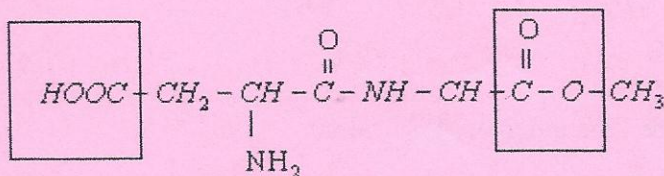
5.1 – La liaison formée entre les deux acides α aminés est la liaison peptidique

Exercice 5 Un dipeptide - l'aspartame

1.1. Liaison peptidique de l'aspartame



1.2. Identification groupes fonctionnels acides carboxyliques et ester



Fonction acide

Fonction ester

1.3. Montrons que la masse molaire de l'aspartame est $M = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M_{\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2} = 14M_{\text{C}} + 18M_{\text{H}} + 5M_{\text{O}} + 2M_{\text{N}} = 14 \times 12 + 18 \times 1 + 5 \times 16 + 2 \times 14 \Rightarrow$$

$$M_{C_{14}H_{18}O_5N_2} = 294 \text{ g mol}^{-1}$$

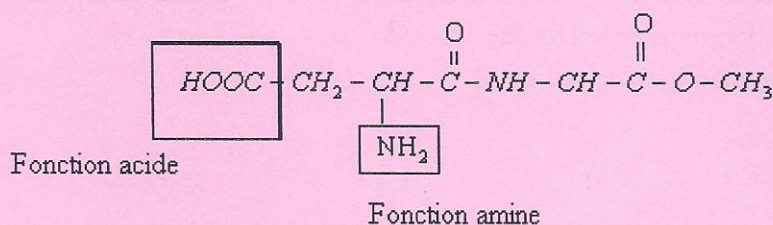
1.4.1. Montrons que la quantité de matière n_{asp} d'aspartame contenue dans le litre de limonade vaut $n_{asp} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$$n_{Asp} = \frac{m}{M_{C_{14}H_{18}O_5N_2}} = \frac{0,60}{294} \Rightarrow n_{Asp} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

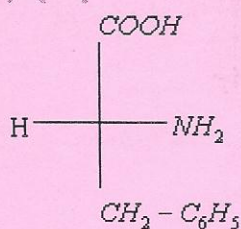
1.4.2. Concentration molaire c en aspartame de la boisson

$$C = \frac{n_{Asp}}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{1} \Rightarrow C = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

2.1. Identification des groupes fonctionnels caractéristiques des acides α -aminés.



2.2. Configuration D de la phénylalanine en projection de Fischer.



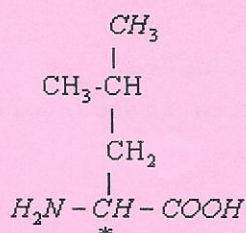
Exercice 6

Partie 1 : Etude de la leucine

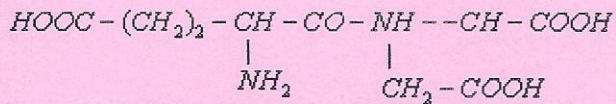
1.1. La molécule est un acide α -aminé car la molécule possède une fonction amine et une fonction carboxyle portées par le même carbone.

1.2. Un carbone asymétrique est un carbone tétragonal lié à quatre atomes ou groupes d'atomes

1.3. La leucine contient bien un atome de carbone asymétrique repéré par un astérisque



1.4. La molécule est chirale car elle possède un carbone asymétrique



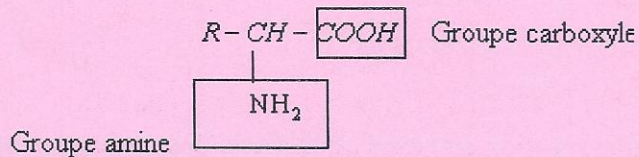
3.4. Nomenclature du dipeptide à l'aide des abréviations Glu et Asp

Le nom est : Glu-Asp

3.5. Les dipeptides Glu-Glu, Asp-Glu et Asp-Asp qui auraient été formés sans les blocages

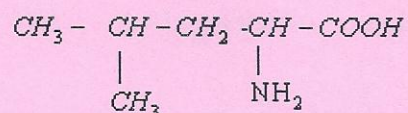
Exercice 7

1.1. Nom des deux groupes caractéristiques présents dans un acide α -aminé



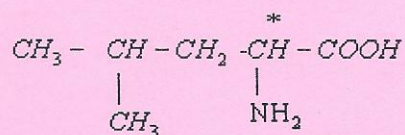
1.2. La molécule est un acide α -aminé car la molécule possède une fonction amine et une fonction carboxyle portées par le même carbone

1.3. Formule semi-développée de la leucine



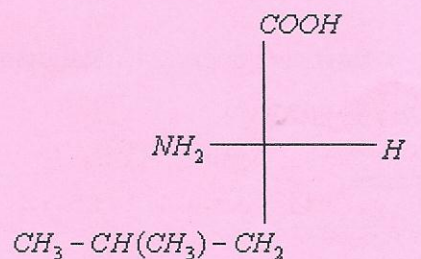
1.3.1 Un carbone asymétrique est un carbone tétragonal lié à quatre atomes ou à quatre groupes d'atomes différents

1.3.2 Formule semi-développée de la leucine



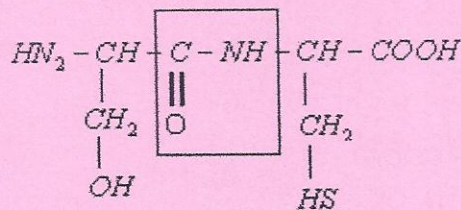
1.3.3. La molécule de leucine est chirale car elle possède un carbone asymétrique

1.3.4 Représentation de Fischer la configuration L de la leucine



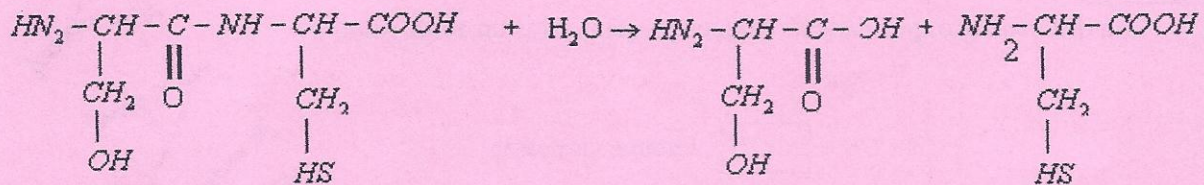
Configuration L de la leucine

2.1. Liaison peptidique de la leucine



2.2. La liaison peptidique est un cas particulier d'un groupe fonctionnel caractéristique appelé amide

2.3. Equation de l'hydrolyse du dipeptide



3.1. Une réaction de condensation est une réaction au cours de laquelle des molécules unissent pour donner une macromolécule avec formation de produit annexe

3.2. Par condensation deux acides α -aminés la valine, notée Val, et l'acide aspartique, noté Asp, on obtient quatre dipeptides qui sont : Val - Val ; Val - Asp ; Asp - Val et Asp - Asp

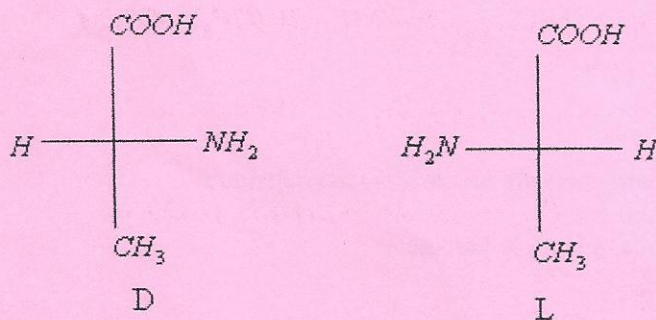
Exercice 8

1 .a. Nom de l'alanine en nomenclature officielle $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$: acide-2-aminopropanoïque

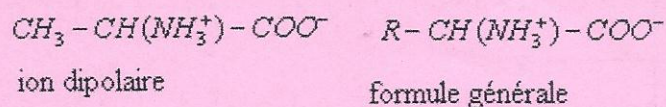
L'alanine est un acide α -aminé car elle possède la fonction acide carboxylique et la fonction amine portées par le même atome de carbone

b La molécule est chirale car elle possède un carbone asymétrique

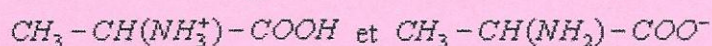
Les représentations de Fischer des énantiomères :



2.1. Formule semi-développée de l'ion dipolaire et formule générale le désignant

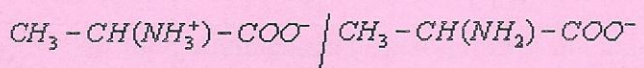
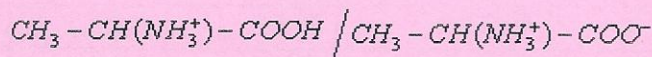


2.2 Formules semi-développées des autres formes ioniques



Formes ioniques par rapport à l'ion dipolaire :

Deux couples acide- base sont possibles :



2.3.a. Valeur de pK_A correspondant à chaque couple acide- base

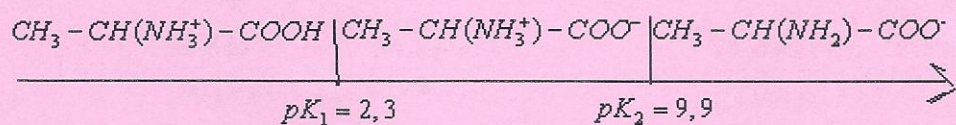
Le groupe carboxyle a des propriétés acides en solution ; le groupe amine des propriétés basiques

Le premier couple comporte la forme acide et la forme basique du groupe carboxyle, sa valeur est $pK_1 = 2,3$

Le second couple comporte la forme acide et la forme basique du groupe amine, sa valeur est.

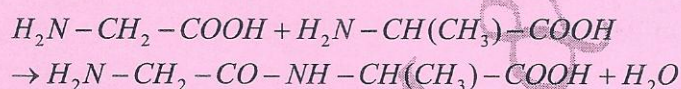
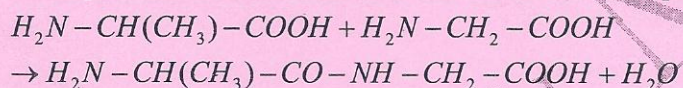
b. Espèce chimique prépondérante à $pH = 2$ et $pH = 11$? $pK_2 = 9,9$

Diagramme de prédominance



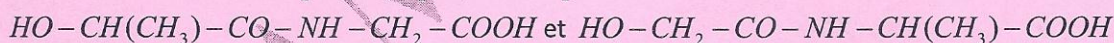
D'après le diagramme de prédominance, la forme cationique prédomine car le $pH = 2 < pK_1 = 2,3$ et la forme ionique prédomine car $pH = 11 > pK_2 = 9,3$

3.1. Equations des réactions de la formation de deux peptides

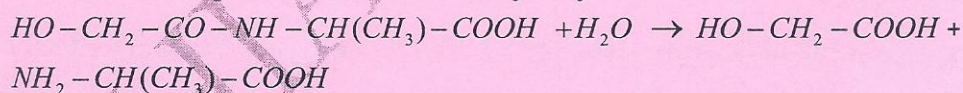


3.2.

❖ Formules possibles pour le composé C



❖ Equation de la réaction d'hydrolyse



La formule semi-développée du corps C est : $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$

Formule semi-développée du peptide A :



Exercice 9

1. A $pH = 6$ correspond au point isoélectrique de l'acide aminé A qui se trouve sous la forme d'amphion et ne se déplace pas.

L'acide aminé B est sous la forme cationique et se déplace vers le pôle négatif (-); en revanche, l'acide aminé C se comporte comme un anion et dirige vers le pôle positif (+).

2. Formule brute et formule semi-développée pour chaque composé

Acide aminé	Masse molaire	% N	% C	% O	% H
A	75	18.67	32.00	42.66	6.67
B	146	19.18	49.31	21.92	9.59
C	133	10.52	36.10	48.12	5.26

Il existe une relation entre la composition molaire et la composition centésimale pour un acide aminé de formule brute : $C_xH_yO_zN_t$

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{M}{100} \Rightarrow x = \frac{M \times \%C}{12 \times 100}$$

Un raisonnement analogue conduit à : $y = \frac{M \times \%H}{1 \times 100}$; $z = \frac{M \times \%O}{16 \times 100}$; $t = \frac{M \times \%N}{14 \times 100}$

AN :

-pour l'acide aminé A :

$$x = \frac{75 \times 32,00}{12 \times 100} \Rightarrow x = 2 ; y = \frac{75 \times 6,67}{1 \times 100} \Rightarrow y = 5 ; z = \frac{75 \times 42,66}{16 \times 100} ; t = \frac{75 \times 18,67}{14 \times 100} \Rightarrow t = 1$$

D' ou A de formule brute : $C_2H_5O_2N$ et de semi-développée : $NH_2 - CH_2 - COOH$

-pour l'acide aminé B :

$$x = \frac{146 \times 49,31}{12 \times 100} \Rightarrow x = 6 ; y = \frac{146 \times 9,59}{1 \times 100} \Rightarrow y = 14 ; z = \frac{146 \times 21,92}{16 \times 100} \Rightarrow z = 2 ;$$

$$t = \frac{146 \times 19,18}{14 \times 100} \Rightarrow t = 2$$

B de formule brute : $C_6H_{14}O_2N_2$ et de semi-développée :



-pour l'acide aminé C :

$$x = \frac{133 \times 36,10}{12 \times 100} \Rightarrow x = 4 ; y = \frac{133 \times 5,26}{1 \times 100} \Rightarrow y = 7 ; z = \frac{133 \times 48,12}{16 \times 100} \Rightarrow z = 4 ; t = \frac{133 \times 10,52}{14 \times 100}$$

$$t = 1$$

C de formule brute : $C_4H_7O_4N$ et de semi-développée : $HOOC - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

3 Formule du tripeptide constitué par l'enchaînement A-B-C

