



RÉPUBLIQUE DU SÉNÉGAL

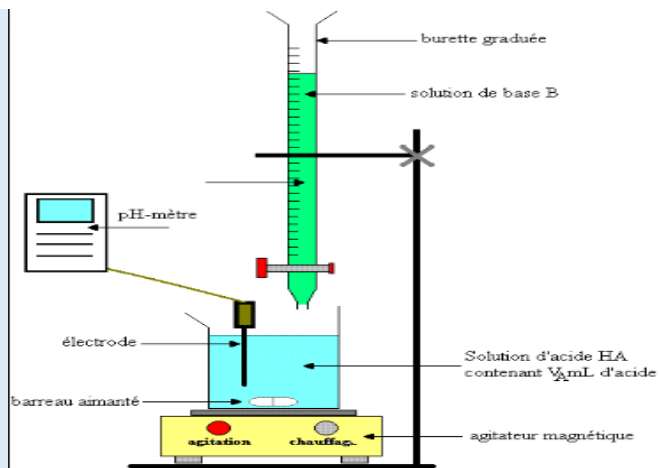
UN PEUPLE - UN BUT - UNE FOI

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

INSPECTION D'ACADÉMIE DE DAKAR

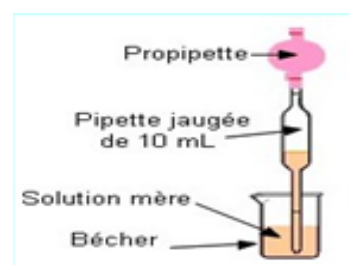
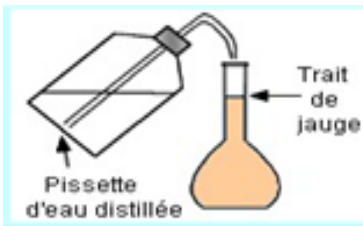
Lycée Parcelle Assainie U13

M.Diagne professeur d'enseignement secondaire de Sciences Physiques



FICHES DE TRAVAUX DIRIGES ET D'ÉVALUATIONS CHIMIE TERMINALE S

CHIMIE TS1&2



Année Académique 2017 - 2018

Quelques conseils

Pour réussir ou simplement améliorer vos résultats en sciences physiques.

La physique et la chimie sont des **matières difficiles** qu'il est indispensable de **travailler régulièrement** pour acquérir les techniques de calcul nécessaires et obtenir un bon niveau.

Voici une méthode qui a fait ces preuves. Les élèves qui l'appliquent arrivent à des résultats spectaculaires allant jusqu'à obtenir une note de l'ordre de 18/20 (ou plus) au baccalauréat

Matériel nécessaire

Votre cours pris en classe (car rien ne remplacera les explications de votre professeur).

Du papier, un crayon, une gomme (**indispensable**).

Une calculatrice scientifique.

Votre livre.

Web.

Les annales du bac si vous êtes en TS.

Méthode de travail

Pour être efficace, il est indispensable de respecter l'ordre ci-dessous (ne pas sauter les étapes).

1. **Apprendre votre cours.** Il est souhaitable de faire une fiche de résumé **écrite de votre main** (de façon à mémoriser) pour chaque chapitre. Vous pouvez utiliser le cours pris en classe et votre livre.

2. Faire des **exercices simples** pour intégrer les techniques de calcul. Par exemple reprendre les exercices d'applications du cours.

Attention : une lecture superficielle n'apporte rien. Il faut **travailler avec du papier et un crayon**. Dans un premier temps, mettez la correction de côté ; regardez-la (éventuellement) uniquement après avoir cherché un certain temps. **C'est en vous heurtant aux difficultés que vous progresserez** (un peu comme l'entraînement d'un sportif).

3. Vous pouvez maintenant vous attaquer à des **exercices plus difficiles** (faites en le plus possible en **appliquant la même méthode** que précédemment). Par exemple les derniers exercices de chaque chapitre (supposé plus difficile), les annales du bac si vous êtes en TS ou toute autre source disponible.

Renouvelez ce travail pour chaque chapitre.

Je vous souhaite beaucoup de plaisir et de réussite dans l'étude de cette matière passionnante.

Retrouver tous mes travaux séries d'exercices et cours sur

<http://diagnephysiquechimie.e-monsite.com/>

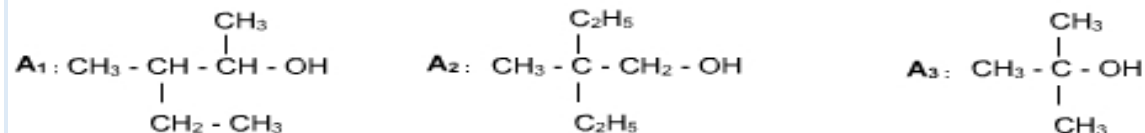
M.Mouhammed Diagne professeur d'enseignement secondaire au Lycée de Kounoune et au Complexe Islamique Daroul Imane

Email : diagnensis@yahoo.fr

C1:ALCOOLS

Exercice 1

1) On dispose de trois alcools A1 ; A2 et A3 de formules semi développées respectives :



Donner le nom et la classe de chaque alcool.

2) 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 D.N.P.H et n'a pas réagi avec le réactif de Schiff.

a) Préciser, en le justifiant, l'alcool utilisé.

b) Décrire la réaction et écrire 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).

3) La déshydratation intramoléculaire de l'alcool A3 a donné un composé (C).

a) Ecrire l'équation de cette réaction en précisant ses conditions expérimentales.

b) Donner le nom et la famille 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 d'un (A). Donner sa signification macroscopique.

2) Déterminer la formule brute de (A).

3) Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools isomères correspondant à cette formule brute.

4) L'oxydation ménagée de (A) donne un composé (B) qui réagit avec le D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

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.

Exercice 3

1/ On considère un alcool (A) de masse molaire $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$. Déterminer sa formule brute. Donner ses isomères et le nom de chacun.

2/ On réalise l'oxydation ménagée de l'isomère alcool primaire de (A) par le dioxygène de l'air et l'oxydation ménagée de l'alcool secondaire par une solution de dichromate de potassium ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide.

a) Faire le schéma de chaque expérience.

b) Comment peut-on identifier expérimentalement les produits obtenus dans chaque expérience.

c) Ecrire les équations des réactions se produisant dans chaque expérience. Donner les noms des produits obtenus.

3) Sachant qu'on a réalisé l'oxydation ménagée de 6g de l'alcool secondaire, calculer la masse du produit obtenu.

Exercice 4

1) un alcène a pour formule brute C_4H_8 . Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles.

2) On dispose un de ces isomères afin de l'identifier, on réalise son hydratation. Donner la formule du (ou des) alcool(s) susceptible(s) d'être obtenu(s) à partir de chaque isomère. Préciser la classe de chacun de ces alcools.

3) L'expérience montre que l'on obtient deux alcools A et B de classes différentes ; que peut-on déduire de ce renseignement ?

4) Bien que A soit en quantité nettement inférieure à celle de B, une méthode physique appropriée permet de les séparer. On réalise l'oxydation ménagée de A et B avec une faible quantité d'un oxydant approprié ; seul A s'oxyde et donne un nouveau composé A' qui donne un test positif à la DNPH et au réactif de Schiff.

A l'aide de ces renseignements, identifier l'isomère de l'alcène dont il est question.
Donner la formule semi-développée et le nom de A'.

Exercice 5

Afin d'identifier un alcool, on réalise une série de tests expérimentaux.

1) L'alcool est déshydraté, on obtient un alcène gazeux. La combustion complète de 10 mL de l'alcène, réalisée en présence de dioxygène dans un eudiomètre produit 30 mL de dioxyde de carbone, les volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de températures et de pression.

Quelle est la formule brute de l'alcool ? Son identification est-elle réalisée ? Justifier la réponse.

2) L'alcool subit maintenant une oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit principal de l'oxydation réagit avec la DNPH d'une part, et avec la liqueur de Fehling d'autre part.

a) Quelle est celle des deux réactions qui permet de préciser la classe de l'alcool ?

b) Donner le nom de l'alcool.

c) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de cet alcool par les ions dichromates.

Exercice 6

Un alcool A, à chaîne saturée, a pour masse molaire $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.

1) Déterminer sa formule brute.

2) L'un de ces isomères (A_1) subissant une oxydation ménagée par une solution aqueuse de dichromate de potassium, en milieu acide, donne un corps B qui réagit avec la 2,4 - DNPH mais sans action sur le réactif de Schiff.

a) Identifier l'alcool A_1 en précisant son nom et sa classe.

b) Quelles sont la fonction chimique et la formule semi-développée du corps B ?

c) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation ménagée de A_1 .

3) Dans un tube placé à une température constante, et en présence de traces d'acide sulfurique, on introduit 5 millimoles d'acide éthanoïque (acide acétique) et 5 millimoles de l'alcool A_1 .

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se déroule dans le tube. Quelles sont ses caractéristiques ?

b) On attend suffisamment longtemps pour considérer que la réaction n'évolue plus et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration massique 4 g.mol^{-1} . L'équivalence est atteinte après qu'on ait versé 20 mL de solution basique. Calculer le pourcentage d'acide éthanoïque estérifié.

Exercice 7

On dispose de 2 alcools isomères de formule $C_4H_{10}O$. La chaîne carbonée de ces deux alcools est linéaire. On réalise l'oxydation ménagée de ces deux alcools par une solution de permanganate de potassium en milieu acide

1) Quel est le groupe fonctionnel alcool ?

2) Ecrire et nommer les deux alcools linéaires qui répondent à cette formule brute. Préciser la classe de chacun d'eux.

3) L'un des alcools A_1 conduit à un corps organique B_1 . L'autre alcool noté A_2 conduit à un corps organique B_2 . B_1 et B_2 réagissent positivement à la DNPH.

Quel est le groupe mis en évidence dans ce test ?

Cette expérience suffit-elle pour déterminer les formules de B_1 et B_2 ? Justifier.

4) Les composés B_1 et B_2 sont soumis au réactif de Fehling ; seul le composé B_2 donne un précipité rouge brique avec ce test. En déduire la famille de B_1 et B_2 .

5) Quel est la classe des alcools A_1 et A_2 ?

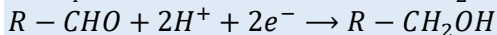
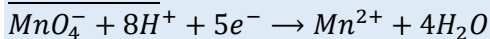
6) Donner le nom et la formule semi-développée de A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

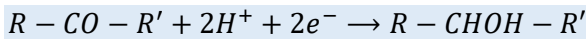
7) Ecrire l'équation d'oxydoréduction de l'alcool A_1 par l'ion permanganate en milieu acide. On précisera où est l'oxydation et où est la réduction.

8) Même question pour l'alcool A_2 .

9) L'alcool primaire conduit aussi à la formation d'un autre corps noté C lors de l'oxydation ménagée. Donner le nom et la formule semi-développée de C.

Données :





Exercice 8 : Synthèse de la butanone à partir du butan-2-ol

On désire réaliser la synthèse de la butanone par oxydation du butan-2-ol par de l'eau de javel en milieu acide ?

L'eau de javel est un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium ($Na^+_{aq} + ClO^-_{aq}$) (l'ion hypochlorite ClO^- est la base conjuguée de l'acide hypochloreux $ClOH$) et de chlorure de sodium, $Na^+ + Cl^-$. La concentration molaire en ions hypochlorite ClO^- d'une eau de javel à 48°chl vaut $C = 2,14 \text{ mol.L}^{-1}$

En milieu acide, l'espèce qui oxyde le butan-2-ol est l'acide hypochloreux $ClOH$.

Les couples oxydoréducteurs intervenant au cours de cette transformation sont :

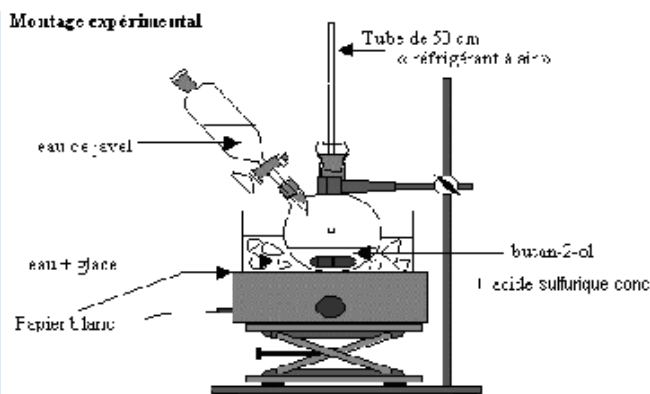
- $ClOH/Cl^-$
- butanone/butan-2-ol

1) Ecrire les formules semi-développées du butan-2-ol et de la butanone. En déduire les formules brutes et les masses molaires de ces molécules.

2) Comment peut-on mettre en évidence la butanone ?

3) Ecrire l'équation de la réaction qui est associée à la transformation à réaliser.

4) On donne ci-dessous le schéma du montage expérimental.



Un tube droit servant de réfrigérant à air est fixé à l'un des cols du ballon et permet d'éviter la dispersion dans l'atmosphère des vapeurs nocives d'acide et de dichlore. Une ampoule de coulée est adaptée à l'autre col du ballon et permet de verser lentement l'eau de javel dans le mélange butan-2-ol et acide.

Expliquer pourquoi il faut ajouter tout doucement l'eau de javel dans le mélange butan-2-ol, acide et refroidir le mélange réactionnel ?

5) La synthèse d'une masse $m = 4,6 \text{ g}$ de butanone a nécessité :

- 7,4 g de butan-2-ol,
- quelques mL d'acide sulfurique concentré,
- 50 mL d'eau de javel à 48°chl.

a) Montrer que le butan-2-ol est le réactif très légèrement limitant de cette synthèse.

b) En déduire la masse maximale m_{th} de butanone que l'on pourrait théoriquement obtenir.

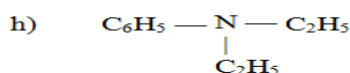
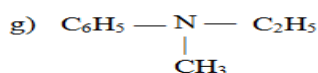
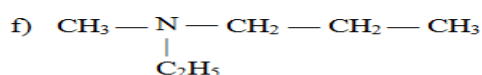
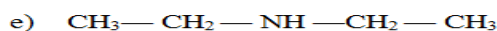
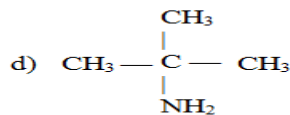
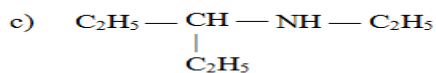
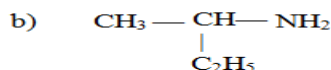
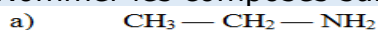
c) Déterminer le rendement r de cette synthèse.

C2 : AMINES

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

Exercice 1 : Nomenclature

Nommer les composés suivants :



Exercice 2 : Nomenclature

Écrire les formules semi-développées des composés suivants :

- a) méthylamine ou méthanamine ; b) 2-éthylbutylamine ; c) N,N-diméthyléthylamine
d) cyclohexylamine ; e) isopropylamine (ou 1-méthyléthylamine) ;
f) N-méthylpentan-3-amine ; g) iodure de tétraméthylammonium ;
h) bromure de diméthyl-éthyl-phénylammonium ; i) diphénylamine ; j) N-méthylpropanamine

Exercice 3 : Nomenclature et classes des amines

Donner les formules semi-développées des amines de formules brutes $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Préciser leur classe et leur nom.

Exercice 4 : Propriétés chimiques des amines

Compléter les équations des réactions chimiques suivantes. On écrira les formules semi-développées on les nommera les composés intervenant dans chaque réaction.

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 + \text{CH}_3 - \text{I} \rightarrow$
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 + \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} \rightarrow$
c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{I} \rightarrow$
d) diméthylamine + eau \rightarrow

Exercice 5 : Détermination de la formule d'une amine

On considère une amine primaire à chaîne carbonée saturée possédant n atomes de carbone.

- Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- Une masse $m = 15 \text{ g}$ d'une telle amine contient $2,9 \text{ g}$ d'azote.
 - Déterminer la formule brute de l'amine.
 - Ecrire les formules développées des isomères possibles des monoamines primaires compatibles avec la formule brute trouvée.
- On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée.
 - Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.
 - On verse quelques gouttes de phénolphtaléine dans un échantillon de la solution préparée. Quelle est la coloration prise par la solution ?
(On rappelle que la phénolphtaléine est incolore en milieu acide et rose violacée en milieu basique)

Exercice 6 : Détermination de la formule d'une amine aromatique

On considère une amine aromatique de formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ 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.
- La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de $13,08 \%$.
 - Déterminer n.

- b) Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.
3) L'un des isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par de l'eau ?

Exercice 7 : Détermination de la formule d'une amine

1) En combien de classes les amines peuvent-elles être réparties ? Donner un exemple de chaque classe en précisant le nom du corps.

Etablir la formule générale des amines, identique pour toutes les classes.

2) Soit une amine tertiaire A. Par action sur du 1-iodobutane en solution dans l'éther, on obtient un précipité blanc ; l'analyse de ce corps montre qu'il s'agit d'un solide ionique chiral.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

b) Quelle propriété des amines cette réaction met-elle en évidence ?

c) Que pouvez-vous en déduire concernant les groupes alkyles liés à l'azote dans le solide ionique chiral ?

3) Une solution aqueuse de l'amine A, de concentration molaire $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été obtenue en dissolvant 20,2 g d'amine pour 1 L de solution.

En déduire sa masse molaire, sa formule brute, et sa formule semi-développée. Quel est son nom ?

Exercice 8:

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 $d = 2,03$.

1. Trouver la formule brute du composé.

2. Ecrire les formules semi-développées des amines répondant à cette formule.

Exercice 9:

On dissout 7,5 g d'une amine aliphatique A dans de l'eau pure de façon à obtenir un litre de solution.

On dose un volume $V_1 = 40 \text{ mL}$ de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le virage de l'indicateur coloré se produit quand on a versé un volume $V_2 = 20,5 \text{ mL}$ d'acide.

1. Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution d'amine. En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.

2. Quelles sont les formules semi-développées possibles de A? Les nommer.

3. On sait par ailleurs que la molécule de l'amine A est chirale. Ecrire sa formule semi-développée.

4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine A et l'eau.

C3 : ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

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

Exercice 1 : Nomenclature et préparation de dérivés d'acides carboxyliques

Indiquer pour chacune des réactions suivantes le nom et la formule semi-développées des composés représentés par les lettres A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L et M.

- Chlorure de propanoyle + A \rightarrow propanoate de méthyle + B
- Acide benzoïque + $SOCl_2 \rightarrow SO_2 + HCl + C$
- Ethanoate de propyle + D \rightarrow éthanoate de sodium + propan-1-ol
- Acide éthanoïque + chlorure d'éthanoyle $\rightarrow E + HCl$
- Chlorure d'éthanoyle + N-méthyléthylamine $\rightarrow F + G$
- Anhydride éthanoïque + aniline $\rightarrow H + I$
- Chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium $\rightarrow (Na^+ ; Cl^-) + J$
- Anhydride éthanoïque + méthanol \rightarrow acide éthanoïque + K
- Acide 2-méthylpropanoïque + $PCl_5 \rightarrow L + POCl_3 + HCl$
- Acide éthanoïque + $P_2O_5 \rightarrow M + 2 HPO_3$

Exercice 2 : Oxydation ménagée des alcools - Synthèse de dérivés d'acides carboxyliques

On dispose d'un alcool A de formule $C_4H_{10}O$

1) A peut donner un corps B pouvant réduire la liqueur de Fehling et donner une réaction de précipitation avec la dinitrophénylhydrazine (DNPH).

a) Donner le nom et la formule de B sachant que sa chaîne est linéaire.

b) Quel est le nom et la classe de l'alcool A ?

2) Par oxydation énergique B peut donner C. Donner le nom et la formule de C.

3) C réagit avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) en donnant un corps D. Quel est le nom du corps D ? Donner l'équation de la réaction ?

4) Deux molécules du corps C, en présence d'un déshydratant efficace tel que P_4O_{10} , peuvent donner un corps E. Quelle est la formule semi-développée de E ?

5) On peut obtenir un ester soit :

a) par action de D sur A

b) par action de E sur A

Écrire les équations des réactions. (Extrait Bac D 93 ex Bac S2)

Exercice 3 : Décarboxylation d'un acide carboxylique - Préparation de dérivés d'acides carboxyliques

On considère une solution A d'acide 2-méthylbutanoïque.

1) Donner la formule développée de cet acide. Par décarboxylation en présence d'alumine, on obtient un produit B qui donne une réaction de précipitation avec la DNPH et ne réduit pas le réactif de Schiff.

Donner la formule semi-développée et le nom de B.

2) Sur la solution A on fait agir une solution de chlorure de thionyle et on obtient, entre autre, un produit organique C.

Donner la formule semi-développée de C en mettant en exergue son groupement fonctionnel.

Quel est le nom de la fonction chimique mise en évidence ? Donner le nom de C.

(L'écriture de l'équation de la réaction chimique n'est pas demandée).

3) Lorsqu'on fait agir une solution de C sur du méthanol, on obtient entre autre, un composé organique D.

a) Écrire l'équation chimique correspondante, donner la formule semi-développée de D et préciser le nom de sa fonction chimique.

b) Comparer cette réaction à celle de A sur le méthanol et conclure. (D'après Bac D 93 ex Bac S2)

Exercice 4 : Étude du butan-2-ol et de son estérification

1) butan-2-ol

a) Écrire sa formule semi-développée et préciser à quelle classe d'alcool il appartient.

b) Donner les formules semi-développées de deux isomères du butan-2-ol n'appartenant pas à la même classe que lui et étant, eux-mêmes, de classes différentes.

c) La molécule du butan-2-ol est-elle chirale ? Pourquoi ?
Représenter alors, en perspective, les deux formes énantiomères.

2) Estérification du butan-2-ol - Isomères de l'ester formé

a) L'action de (A) sur l'acide propanoïque (B) conduit à la formation d'un ester (E).

Écrire l'équation de la réaction. Donner ses caractéristiques.

b) A partir de l'anhydride propanoïque ou du chlorure de propanoyle, proposer une méthode d'obtention plus rapide et plus complète et écrire l'équation de la réaction correspondante.

3) A partir de la formule semi-développée de (E), qu'on explicitera, le nommer en expliquant le procédé utilisé pour la nomenclature des esters.

Écrire la formule semi-développée d'un ester isomère de (E) et le nommer. (Extrait Bac D 95 ex Bac S2)

Exercice 5 : Tests d'identification des produits d'oxydation ménagée

Préparation de dérivés d'acides carboxyliques

N.B. : La solution de dichromate de potassium utilisée, en milieu acide, est "jaune orange."

Quatre flacons contiennent respectivement un alcool, un aldéhyde, une cétone et un acide carboxylique.

1) Se proposant d'identifier les produits, on effectue les tests conformément au tableau ci-dessous

	$Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide	DN PH	Réactif de SCHIFF	liqueur de FEHLING
A	solution orange	solution jaune	solution incolore	solution bleue
B	solution verte	solution jaune	solution incolore	solution bleue
C	solution verte	précipité jaune	solution violette	précipité rouge brique
D	solution orange	précipité jaune	solution incolore	solution bleue

Déterminer, justification à l'appui, les fonctions chimiques de A, B, C et D.

2) En faisant réagir du dichromate de potassium en milieu acide sur B, on obtient C et A.

a) Sachant que B est un composé à radical alkyle de trois atomes de carbone, donner les formules semi-développées et les noms de A, B, C.

b) On considère la formation de C à partir de B par action, en milieu acide, du dichromate de potassium. Écrire les demi-équations électroniques des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et C/B ; en déduire l'équation résumant la réaction d'oxydoréduction.

3) Par action de PCl_5 ou de $SOCl_2$ sur A, on obtient E.

Écrire l'équation de la réaction dans chacun des cas et expliciter la formule semi-développée et le nom de E.

4) Comparer les réactions de A sur B et de E sur B et conclure. (Extrait Bac D 91 ex Bac S2)

Exercice 6 : Synthèse d'un ester

1) On considère un acide carboxylique à chaîne saturée (A) et un alcool saturé B.

n étant le nombre d'atomes de carbone dans le radical R fixé au groupement fonctionnel carboxylique et n' le nombre d'atomes de carbone dans le radical R' fixé au groupement de la fonction alcool.

Exprimer, respectivement, les formules générales de (A) et (B) en fonction de n et n'.

2) (A) est estérifié par (B) ; à partir des formules déterminées au 1), écrire l'équation de cette réaction, en explicitant en fonction de n et n' la formule semi-développée de l'ester (E).

3) Pour $n = 3$, la masse molaire de l'ester est $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$.

En déduire n' et préciser la formule brute de (E).

4) En réalité, (A) possède une chaîne saturée avec une ramification. Quant à (B), son oxydation ménagée donne un composé (C) qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H) et ne rosit pas le réactif de Schiff.

a) Écrire, alors, l'équation de la réaction d'estérification de (A) et (B), en utilisant les formules semi-développées.

b) Donner les noms de A, B, C et E. (Extrait Bac D oct. 89 ex Bac S2)

Exercice 7 : Hydrolyse d'un ester-détermination d'un acide carboxylique et d'un alcool

L'hydrolyse d'un ester E a fourni un acide carboxylique A et un alcool B.

1) Détermination de la formule de l'alcool B.

L'analyse élémentaire a permis la détermination de la formule brute de B : $C_4H_{10}O$.

a) L'oxydation ménagée de B par une solution de dichromate de potassium en milieu acide fournit un composé B'. Ce composé B' :

- réagit avec une solution de D. N. P. H. ;
- ne réagit ni avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal (ou réactif de TOLLENS), ni avec la liqueur de FEHLING.

Que peut-on en conclure pour B ? Donner la formule semi-développée de B ainsi que celle du composé B'.

A quelle fonction B' appartient-il ? Donner le nom de B'.

b) La molécule de B est-elle chirale ? Justifier la réponse.

2) Détermination de la formule de A.

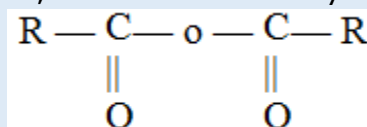
La composition centésimale massique du composé A est la suivante : carbone : 48,6 % ; hydrogène : 8,1 % ; oxygène : 43,2 %.

Sachant que la masse molaire moléculaire du composé A est $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminer sa formule brute, sa formule semi-développée et son nom.

3) En déduire la formule semi-développée de l'ester E.

Exercice 8 : Hydrolyse d'un anhydride d'acide

R étant une chaîne carbonée saturée, on considère l'anhydride d'acide de formule générale



1) Écrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse.

2) Partant d'une masse de 1,02 gramme de cet anhydride on obtient, à la fin de l'hydrolyse, un composé X intégralement recueilli dans un certain volume d'eau distillée. La solution obtenue est dosée en présence d'un indicateur coloré approprié. Il faut alors verser 20 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1} pour atteindre l'équivalence.

a) Donner la formule semi-développée de X, préciser sa fonction et le nommer.

b) En déduire la masse molaire de l'anhydride d'acide, préciser sa formule développée et le nommer. (Extrait Bac D 92 ex Bac S2)

Exercice 9 : Préparation d'un savon

De nombreux lipides sont des glycérides, c'est-à-dire des triesters du glycérol et des acides gras.

1) Écrire la formule semi-développée du glycérol ou propane-1, 2, 3-triol.

2) Écrire l'équation générale d'estérification par le glycérol d'un acide gras $R - COOH$.

3) On fait agir sur le lipide (ou triester) obtenu un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium à chaud. Il se reforme du glycérol et un autre produit S.

a) Écrire l'équation générale de cette réaction.

Quel est le nom général donné au produit S ?

b) Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

4) Dans le cas où le corps gras utilisé dérive de l'acide oléique $C_{17}H_{33} - COOH$ et où l'on fait agir l'hydroxyde de sodium sur $m = 2.10 \text{ kg}$ de ce corps gras, écrire l'équation de la réaction et calculer la masse du produit S obtenu. (Extrait Bac D 92 ex Bac S2)

Exercice 10 : Synthèse d'un médicament

Le paracétamol $HO - C_6H_4 - NH - CO - CH_3$, principe actif du "Doliprane", est un médicament largement utilisé. Il concurrence l'aspirine comme antipyrétique et analgésique bien qu'il n'ait pas de propriétés anti-inflammatoires et qu'il soit un moins bon antalgique. La synthèse du paracétamol se fait à partir de l'anhydride acétique et du paraminophénol. La réaction produit en outre de l'acide acétique.

1) Quels groupes fonctionnels reconnaît-on dans le paracétamol ?

- 2) Écrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation de la synthèse du paracétamol.
- 3) Pourquoi utilise-t-on comme réactif l'anhydride acétique plutôt que l'acide acétique pour synthétiser le paracétamol ?
- 4) Une boîte de "Doliprane 500 mg" pour adulte contient 16 comprimés dosés à 500 mg. Déterminer les quantités de matière (nombre de moles et les masses minimum des deux réactifs à mettre en œuvre pour synthétiser la quantité de paracétamol contenue dans une boîte.

Exercice 11 : Synthèse d'un médicament

- masse volumique de l'anhydride éthanoïque $\rho_1 = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$
- masse volumique de l'aniline $\rho_2 = 1,02 \text{ g.mL}^{-1}$

L'acétanilide est un principe actif qui a été utilisé Pour lutter contre les douleurs et la fièvre sous le nom antifébrine, de formule semi-développée : $C_6H_5 - NH - CO - CH_3$

- 1) Retrouver les formules serni-développées et nommer l'acide carboxylique et l'amine dont il est issu.
- 2) Proposer une méthode de synthèse rapide et efficace de l'acétanilide et écrire l'équation correspondante (On envisagera deux possibilités).
- 3) Dans un réacteur on introduit $V_1 = 15 \text{ mL}$ d'anhydride éthanoïque et un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'aniline $C_6H_5NH_2$ et un solvant approprié.

Après expérience la masse d'acétanilide pur isolé est de $m = 12,7 \text{ grammes}$.

- a) Rappeler l'équation de la synthèse.
- b) Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'un de ces réactifs est en excès.
- c) Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au réactif limitant. (Extrait Bac S2 98)

Exercice 12 : Synthèse d'un amide

On souhaite préparer un composé organique, la propanamide, en utilisant comme produit de départ le propan-1-ol (propanol-1). La propanamide sera par la suite appelée composé A et le propan-1-ol composé B.

- 1) Donner la formule semi-développée des deux composés A et B. A quelles familles appartiennent-ils ?
- 2) Plusieurs étapes sont nécessaires afin de réaliser la synthèse de A.
 - a) Tout d'abord, on réalise l'oxydation ménagée du composé B en le faisant réagir avec un excès de dichromate de potassium acidifié. Donner la formule semi-développée du composé C non réducteur obtenu à l'issue de cette réaction. Indiquer son nom et sa famille.
 - b) On fait ensuite réagir le composé C avec l'ammoniac. Un composé D, intermédiaire entre C et A, est alors obtenu. Indiquer le nom de D. Écrire l'équation-bilan correspondante. De quel type de réaction s'agit-il ?
 - c) Enfin, la déshydratation du composé D conduit à la formation du composé A. Écrire l'équation de cette réaction.
- 3) Dans la pratique, il est possible d'utiliser, à la place du composé C, un dérivé E de ce dernier. E est obtenu par action du pentachlorure de phosphore (PCl_5) ou du chlorure de thionyle ($SOCl_2$) sur C.

Donner la formule semi-développée et le nom de E.

Exercice 13 : Préparation de deux amides isomères (Les parties A et B sont indépendantes.)

Un chimiste réalise deux séries d'expériences aboutissant chacune à la formation d'un composé non cyclique, de formule brute C_3H_7NO , dont la molécule contient deux atomes de carbone tétraédrique.

Partie A

Le produit C_3H_7NO final obtenu dans cette première partie est noté A. L'addition d'eau sur le propène conduit à une masse $m = 240 \text{ g}$ d'un mélange de deux alcools B et C, dont l'un, B, est primaire et représente 1 % de la masse m.

- 1) Donner les noms et les formules de B et C, ainsi que la classe de C.
- 2) Après avoir été séparés l'un de l'autre, les alcools B et C sont respectivement oxydés en D et E par un excès de solution acidifiée de dichromate de potassium.

1.2. Ecrire l'équation-bilan d'une réaction qui permet d'obtenir :

- a) le composé B à partir du corps A ;
- b) le composé D à partir de l'acide propanoïque ;
- c) le composé E par une réaction rapide et totale.

PARTIE B

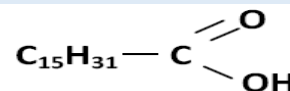
Traditionnellement, dans nos campagnes africaines les femmes recyclaient les graisses et les huiles d'origine animale ou végétale pour en faire du savon. Le savon est également fabriqué en usine.

3) Les graisses et les huiles sont des corps gras. Les corps gras sont pour la plupart des triglycérides. Rappeler ce qu'est un triglycéride.

4) Rappeler la formule semi-développée du propan-1,2,3-triol ou glycérol.

5) L'acide palmitique ou acide hexadécanoïque a pour formule :

En faisant réagir le glycérol sur l'acide hexadécanoïque on obtient un composé organique nommé palmitine.



a) Ecrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction du glycérol sur l'acide hexadécanoïque. Nommer cette réaction et dire si elle est totale ou non.

b) La palmitine est aussi présente dans l'huile de palme. Dans une usine de la place on fabrique du savon à partir de la palmitine provenant d'huile de palme. Pour cela, on y réalise la saponification de la palmitine contenue dans 1500 kg d'huile de palme renfermant, en masse, 47 % de palmitine. La base forte utilisée est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

i) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification de la palmitine par la solution d'hydroxyde de sodium et entourer la formule du produit qui correspond au savon.

ii) Calculer la masse de savon obtenue si le rendement de la réaction est de 80 %.

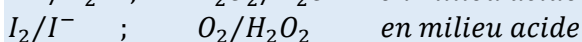
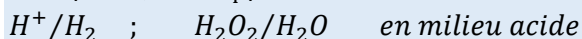
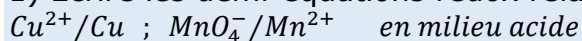
On donne les masses molaires en $g.mol^{-1}$: $M(C) = 12$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$; $M(Na) = 23$

C4 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

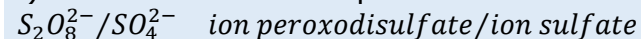
Exercice 1: Révision sur les réactions d'oxydoréduction

Les espèces en solution devraient être notées M(aq). Les espèces gazeuses devraient être notées G(g) et les espèces solides devraient être notées S(s). Pour simplifier les notations nous les noterons sans les indices respectifs (aq), (g) et (s).

1) Ecrire les demi-équations rédox relatives aux couples suivants:



2) On considère les couples suivants:



a) On verse une solution aqueuse de diiode (coloration brune) dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (incolore). Ecrire l'équation de la réaction et expliquer la décoloration observée.

b) On verse une solution de peroxydisulfate de potassium (incolore) dans une solution d'iodure de potassium (incolore). Ecrire l'équation de la réaction. Qu'observe-t-on?

Exercice 2: Oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée

A la date $t = 0$, on introduit dans un erlenmeyer 5 mL d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique en excès.

On donne les potentiels standard d'oxydoréduction : $E_1 (H_2O_2/H_2O) = 1,76 \text{ V}$ et $E_2 (I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$.

1) Etablir l'équation de la réaction.

2) Calculer les concentrations initiales en ion iodure et en eau oxygénée. Quel est le réactif limitant ?

3) Le diiode formé colore en brun la solution. Sa concentration est donnée dans le tableau suivant :

Tracer la courbe $[I_2] = f(t)$

4) Déterminer la concentration $[I_2]_\infty$ du diiode au bout d'un temps infini.

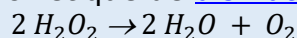
5) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

6) Calculer la vitesse volumique moyenne de formation du diiode I_2 entre les dates $t_1 = 0 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$.

7) Calculer la vitesse volumique instantanée de formation du diiode I_2 à la date $t_2 = 4 \text{ min}$. En déduire, à la même date, les vitesses de disparition $V(H_2O_2)$ et $V(I^-)$

Exercice 3: Dismutation de l'eau oxygénée

On étudie, à température constante, la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée :



1) A la date $t = 0$, la solution contient 0,060 mole d'eau oxygénée. Son volume, constant, est $V_S = 1 \text{ L}$. On mesure, à pression constante, le volume $V(O_2)$ de gaz dégagé au cours du temps.

a) Calculer, en mole, la quantité de dioxygène $N(O_2)$ formé à la date t en fonction de $V(O_2)$ et de $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ (volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience).

b) En déduire, à la même date t , la quantité de H_2O_2 disparu, puis la concentration C en eau oxygénée restante.

c) Les résultats de l'expérience sont dans le tableau suivant :

t en min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	80
V(O ₂) en L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C en mol.L ⁻¹	0,08									

Compléter la tableau et tracer le graphe $C = f(t)$.

d) Définir la vitesse volumique $v(t)$ de disparition de H_2O_2 à la date t .

➤ Calculer cette vitesse à la date $t_1 = 10 \text{ min}$ puis à la date $t_2 = 30 \text{ min}$.

➤ Quel facteur cinétique explique la variation de la vitesse de disparition de H_2O_2 ?

2) Une étude complète montre que $v(t)$ est liée à la concentration C par une relation de type : $v = k.C$ avec $k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.I.}$

a) Cette relation permet-elle de retrouver v (30 min) de la question 1.d ?

b) Prévoir d'après les résultats du cours comment évolue la constante k en fonction de la température.

c) Tracer l'allure du graphe si on opérait en présence du catalyseur Fe^{2+} ? (Définir un [catalyseur](#)).

Exercice 4: Réaction autocatalytique

A la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 14H_2O$

Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à l'équation-bilan ci-dessus.

Comparer les forces des espèces oxydantes et représenter les deux couples MnO_4^-/Mn^{2+} et O_2/H_2O_2 sur l'échelle des potentiels standard d'oxydoréduction.

2) Calculer la quantité de matière des ions MnO_4^- présents dans le mélange à la date $t = 0$, ainsi que la concentration correspondante $[MnO_4^-]$ en mol.L^{-1} .

En déduire la quantité de matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate.

En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ? Y a-t-il un réactif limitant ?

3) La courbe ci-dessous représente les variations de la concentration $[Mn^{2+}]$ en fonction du temps.

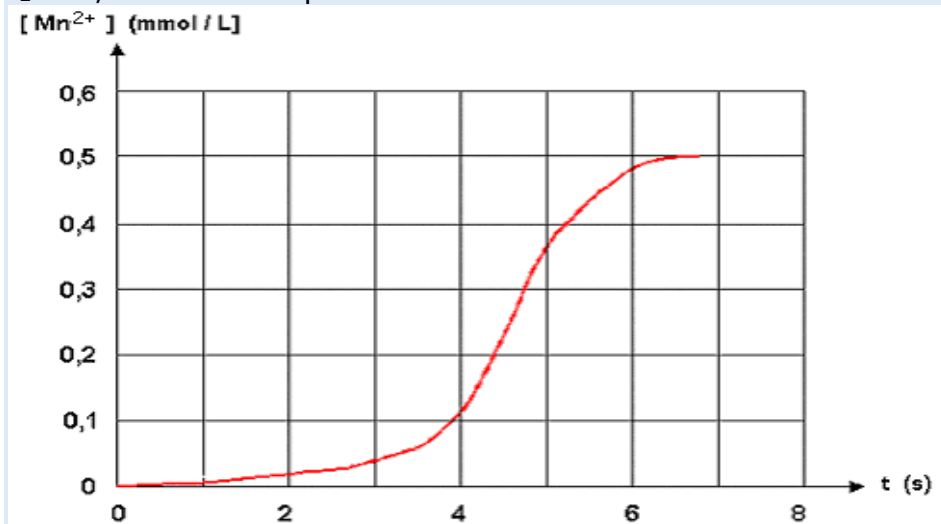
Définir la vitesse moyenne de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur entre les dates $t_0 = 0 \text{ s}$ et $t_2 = 4,5 \text{ s}$.

4) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur aux dates $t_1 = 2 \text{ s}$, $t_2 = 4,5 \text{ s}$ et $t_3 = 5,5 \text{ s}$.

Comment varie la vitesse de formation de l'ion Mn^{2+} au cours du temps ?

Quel phénomène physique met-on en évidence ? Interpréter l'allure de la courbe.

5) Définir la vitesse instantanée de disparition des molécules H_2O_2 . Calculer sa valeur à la date $t_2 = 4,5 \text{ s}$ en la comparant à la vitesse de formation de Mn^{2+}



6) Temps de demi-réaction.

Calculer, après l'avoir défini, le temps de demi-réaction. Citer deux facteurs cinétiques, autres que la catalyse, qui permettraient de diminuer ce temps de demi-réaction.

Exercice 5: Synthèse de l'iodure d'hydrogène

On se propose d'étudier la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

Pour ce faire, quatre ballons de 1 L contenant respectivement $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ de diiode et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ de dihydrogène sont maintenues à 350°C dans une étuve. A différents instants, les ballons sont retirés puis refroidis aussitôt ; on dose alors le diiode restant dans chaque ballon

par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon.

1) Pourquoi utilise-t-on dans ce dosage de l'empois d'amidon ?

2) Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Ballon	n°1	n°2	n°3	n°4
t (min)	50	100	150	200
Volume de solution de Thiosulfate versé (V) (mL)	16,6	13,7	11,4	9,4
Nombre de mole(s) d'Iodure d'hydrogène formé : (n) mol				

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate.

On donne : $E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

a) Exprimer le nombre de mole d'iodure d'hydrogène en fonction de la concentration C et du volume V de la solution de thiosulfate versée. Compléter le tableau précédent.

3.a) Tracer la courbe donnant les variations du nombre de mole d'iodure d'hydrogène formé en fonction du temps. On donne 2,5 cm pour 50 min et 2 cm pour 10^{-4} mol.

b) Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène

➤ A la date $t = 100 \text{ min}$

➤ Au temps de demi réaction : $\tau_{1/2}$

➤ Comparer les valeurs trouvées. Interpréter. (Bac S1 S3 98)

Exercice 6

1) A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

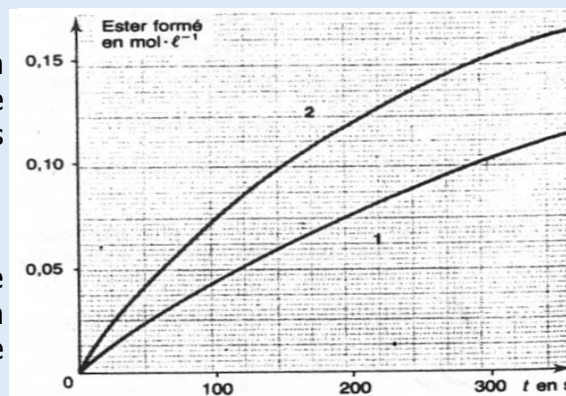
2) Préciser les caractères de cette réaction.

3) Pour réaliser l'étude cinétique de ce type de réaction on part d'éthanol et d'acide méthanoïque de même concentration : $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. On en mélange des volumes égaux et l'on fait deux parts égales A et B :

- à A on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- à B on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

A différentes dates (t) on détermine la concentration de l'ester formé. Les courbes (1) et (2) représentent, en fonction du temps, les variations de la concentration de l'ester formé respectivement pour A et B.



a) Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$. On expliquera la méthode utilisée.

b) Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique.

c) Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1} de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas.

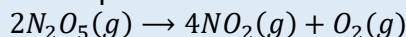
d) Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse.

NB : Le volume de l'acide sulfurique ajouté est négligeable par rapport à celui des échantillons A et B. (Extrait Bac S2 1998)

Exercice 7:

On donne : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Le pentoxyde de diazote N_2O_5 se décompose selon la réaction :



Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300 K , on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression $P = 0,732 \text{ bar}$ et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux P_t au cours du temps.

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
P_t (bar)	0,746	0,756	0,766	0,783	0,797	0,807	0,814	0,820	0,822	0,825
$[NO_2]$ (mol.L^{-1})										

1) On note n la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t.

a) Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O₂ et de dioxyde d'azote NO₂ apparues au même instant.

b) En déduire, en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.
2) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

a) Exprimer alors n en fonction de P_t et P₀ et n₀ quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.

b) Compléter le tableau.

c) Vitesse de formation de [NO₂] en fonction du temps.

- Tracer la courbe donnant les variations de la concentration [NO₂] du dioxyde d'azote formé en fonction du temps.

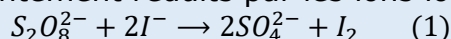
Echelles : 1 cm pour 20 s et 2 cm pour 1 mmol.L⁻¹.

- Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant t = 2 min 30 s.

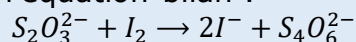
- Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date t = 240 s.
(D'après Bac S1S3 1999)

Exercice 8

Les ions peroxodisulfate sont lentement réduits par les ions iodures selon l'équation-bilan :



Si on verse à l'avance une quantité de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ dans le milieu réactionnel, il réagit avec le diiode formé selon l'équation-bilan :



Cette réaction empêche l'apparition de la couleur brune du diiode et régénère les ions iodures instantanément.

On peut déterminer, alors, le temps nécessaire pour qu'il se forme n mole(s) de diiode dans la réaction (1). On prépare pour cela une solution contenant :

- 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique 1 mol.L⁻¹
➤ Assez d'eau pour considérer le volume constant.
➤ 2 mL de thiosulfate de sodium de même concentration molaire volumique que la solution d'iodure de potassium.

A l'instant de date t = 0, on ajoute 2 mL de peroxodisulfate à 5 mol.L⁻¹ ; à l'instant de date t₁ = 52 s apparaît la coloration du diiode, on ajoute alors 2 mL de thiosulfate qui fait disparaître la coloration brune ; elle réapparaît à la date t₂ = 147 s. On ajoute encore 2 mL de solution de thiosulfate ; ainsi de suite. Ce qui permet de dresser le tableau de mesures ci-dessous :

Temps t (s)	0	52	147	246	355	494	650	852	1082	1508
n (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

1) Expliquer comment cette méthode permet d'obtenir n et tracer le graphe représentant les variations de n en fonction de t.

Echelles : 1 cm ↔ 100 s ; 1 cm ↔ 10⁻³ mol.L⁻¹

2) Déterminer la vitesse de formation v du diiode au cours de la réaction (1), aux dates t = 200 s et t = 1000 s.

Comment varie la vitesse ? Quel est le facteur cinétique qui fait varier v ?

3) Quelle sera la quantité de diiode formé par la réaction au bout d'un temps infini ? (Extrait Bac S2 1999)

Exercice 9

On dissout 10⁻² mole de 2-méthylbutanoate de méthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un litre de solution.

1) Donner la formule semi-développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.

Donner les représentations spatiales des deux énantiomères.

2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du 2-méthylbutanoate de méthyle. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque produit obtenu.

3) On prélève 100 mL de la solution précédente qu'on répartit dans 10 tubes. A la date t = 0, tous les tubes contiennent le même volume de cette solution.

A une date t , on prélève un tube qu'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré.

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V_b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4

V_b est le volume d'hydroxyde versé à l'instant de date considéré.

a) Après avoir déterminé le nombre de mole d'ester restant à chaque instant, tracer la courbe représentative de la quantité d'ester restant au cours du temps $n_E = f(t)$.

Echelle : 1 cm \leftrightarrow 10 min et 1,5 cm \leftrightarrow 10^{-4} mole.

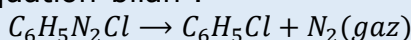
b) Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer graphiquement.

c) Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester, puis la déterminer à la date $t = 40$ min.

Exercice 10:

On donne : Masses molaires en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 Constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ SI}$

Le chlorure de benzène diazonium, en solution aqueuse, se décompose dès que la température est supérieure à 10° C selon l'équation-bilan :



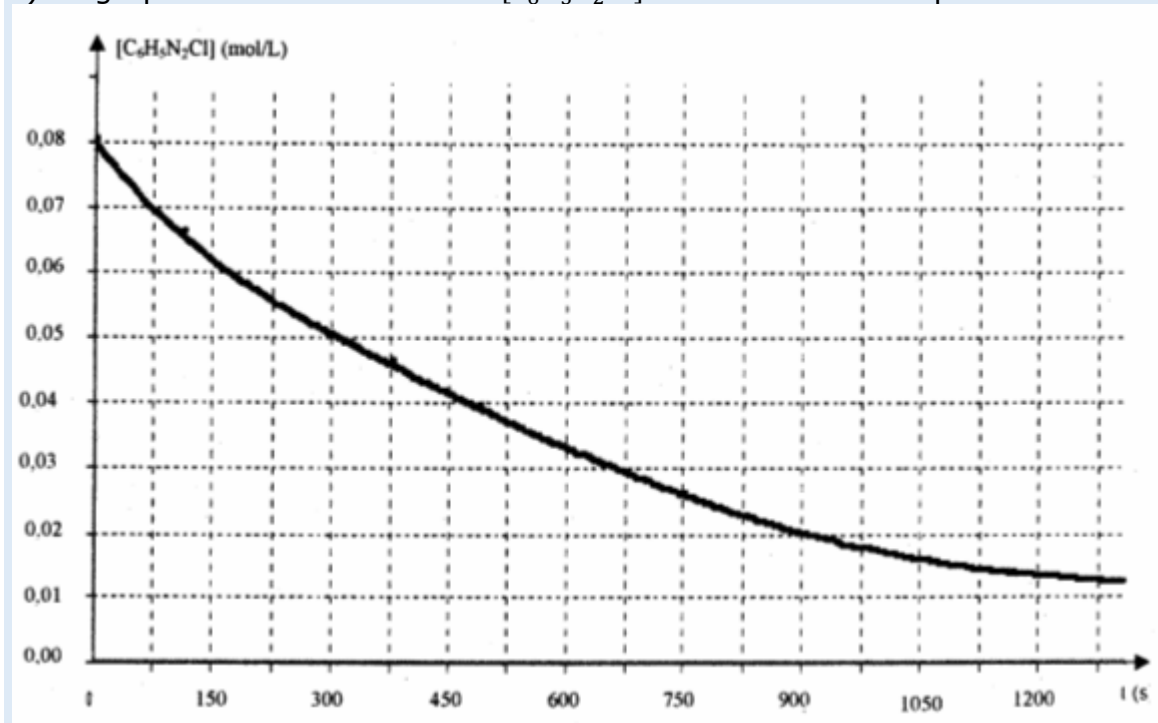
Le diazote formé, très peu soluble dans l'eau, se dégage. La mesure du volume x de diazote dégagé à température et sous pression constantes permet de suivre le déroulement de la réaction. On utilise un volume $V = 35 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de benzène diazonium à $11,25 \text{ g.L}^{-1}$ et à la température de 17° C et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$.

1) Vérifier que la concentration initiale du chlorure de benzène diazonium vaut $C_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Montrer que la concentration $[C_6H_5N_2Cl]$ de la solution de chlorure de benzène diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de C_0 et x par la relation :

$$[C_6H_5N_2Cl] = C_0(1 - 15x) \text{ avec } x \text{ en litre}$$

3) Le graphe de la concentration $[C_6H_5N_2Cl]$ en fonction du temps est donné ci-dessous.



a) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction τ .

b) Calculer le volume x de diazote dégagé à la date τ .

c) Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium puis la déterminer à $t_1 = \tau$ et à $t_2 = 0,25h$

d) Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre t_1 et t_2 ?

4) Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini. (Extrait Bac S1S3 2003)

Exercice 11

Potentiels normaux des couples redox : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_0 = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Cl : 35,5 ; H : 1 ; O : 16 ; Zn : 65,4

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre 2 couples. A $t = 0$, on introduit une masse $m = 1 \text{ g}$ de zinc en poudre dans un ballon contenant $V = 40 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume $V(\text{H}_2)$.

A chaque instant, on désigne par x le nombre de mole d'acide disparu et par C_R sa concentration molaire résiduelle.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2. a) Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation précédemment écrite, établir les relations :

$$x = \frac{V(\text{H}_2)}{12} \text{ et } C_R = 0,5 - 25x. \text{ (} x \text{ est en mol, } V(\text{H}_2) \text{ en L et } C_R \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$$

b) Compléter le tableau de mesures ci-dessous et tracer la courbe $C_R = f(t)$. Le candidat choisira une échelle judicieuse qu'il précisera.

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
V(H ₂) (mL)	0	57,6	96	124,8	144	1631,2	177,6	187,2	201,6
x (mol)									
C _R (mol.L ⁻¹)									

3. a) Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions H_3O^+ entre les dates $t_1 = 200 \text{ min}$ et $t_2 = 500 \text{ min}$. b) Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium $V(\text{H}_3\text{O}^+)$ à la date $t_1 = 200 \text{ min}$.

4.a) Déterminer la concentration C_1 de la solution en ion Zn^{2+} à $t = 300 \text{ min}$.

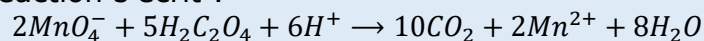
b) Déterminer la concentration C_2 de la solution en ion Zn^{2+} en fin de réaction et calculer la masse m_r de zinc restant.

5.a) Établir une relation entre les vitesses instantanées de disparition de H_3O^+ et de formation de Zn^{2+} .

b) En déduire la vitesse instantanée de formation de Zn^{2+} à $t_1 = 200 \text{ min}$. (Extrait Bac s2 2003)

Exercice 12

On considère l'oxydation lente d'une solution d'acide oxalique par les ions permanganate. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Les couples redox en jeu sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

1) Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples et retrouver l'équation de la réaction donnée ci-dessus.

2) A une date $t = 0$, on mélange un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 45 \text{ mL}$ d'acide oxalique de concentration molaire volumique $C_2 = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifié par un volume $v = 5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique concentré. On suit l'évolution de la concentration molaire volumique des ions MnO_4^- et l'on obtient la courbe jointe en annexe.

a) Calculer les quantités de matière des réactifs mis en présence et vérifier que l'acide oxalique est en excès par rapport au permanganate de potassium.

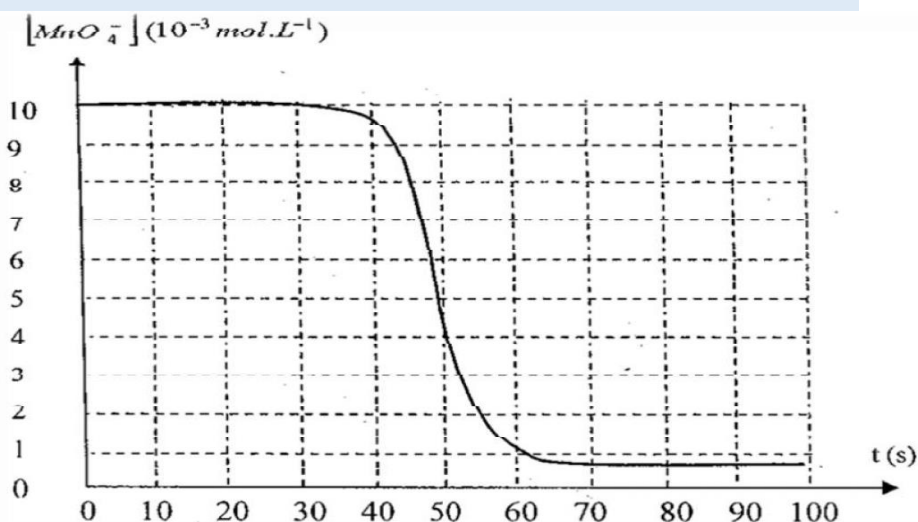
b) En déduire la concentration $[\text{Mn}^{2+}]$ des ions manganèse en fin de réaction.

c) A quelle date la concentration $[\text{Mn}^{2+}]$ des ions manganèse est-elle égale à celle des ions permanganate restant en solution ? Représenter, sur le graphe fourni en annexe [à rendre avec

la copie], l'allure de l'évolution de la concentration molaire volumique en ions manganèse au cours du temps.

3) Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions permanganate MnO_4^- à une date t quelconque. Déterminer cette vitesse aux instants de date 10 s, 40 s et 80 s.

4) Sachant que les ions manganèse sont des catalyseurs de cette réaction expliquer comment cela permet d'interpréter les variations de la vitesse de la réaction.



Exercice 13

Au laboratoire, on se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification du benzoate de 1-méthyl éthyle de formule semi-développée $C_6H_5 - CO_2 - CH(CH_3)_2$ par l'hydroxyde de sodium. Pour cela, à une date prise comme origine des temps $t = 0$, on mélange 100 mL d'une solution de benzoate de 1-méthyléthyle d concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à $50^\circ C$, sous agitation permanente. On prélève à différentes dates t , un volume $V = 10 \text{ mL}$ de ce mélange. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée et on dose la quantité d'hydroxyde de sodium restante à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'indicateur coloré étant le bleu de bromothymol.

- 1) Montrer que la concentration initiale $[OH^-]_0$ des ions OH^- dans le mélange est de $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique support du dosage. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'équivalence.
- 3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le benzoate de 1-méthyléthyle et l'hydroxyde de sodium, et préciser ses caractéristiques.
- 4) Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau suivant, V_a étant le volume d'acide versé à l'équivalence du dosage d'un prélèvement et C la concentration de l'alcool formé.

$t(\text{min})$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$V_a(\text{mL})$		22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0
$C(10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0										

a)

Montrer que la concentration de l'alcool dans le prélèvement est donnée par l'expression :

$$C = [OH^-]_0 - \frac{C_a V_a}{V}$$

b) Recopier puis compléter le tableau. Tracer le graphe $C = f(t)$ avec les échelles suivantes :

$$1 \text{ cm pour } 4 \text{ min} ; 2 \text{ cm pour } 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'alcool et déterminer sa valeur à $t_1 = 4 \text{ min}$ et à $t_2 = 32 \text{ min}$. Justifier l'évolution constatée pour cette vitesse.

d) On reprend la même étude à $30^\circ C$, les valeur du volume V_a mesurées pour les mêmes dates sont-elles plus grandes ou plus petites qu'à $50^\circ C$? justifier la réponse.

Exercice 14

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium ($Na^+ + ClO^-$) et de chlorure de sodium. A la maison, elle est surtout utilisée comme antiseptique ou comme décolorant dans le blanchissage. Elle doit être conservée en emballage opaque à l'abri de la chaleur pour éviter l'accélération de sa décomposition.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition d'une eau de Javel catalysée par des ions cobalt Co^{2+} . L'équation de cette réaction est : $2\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$

A une date $t = 0$ s, on dispose d'une eau de Javel catalysée par des ions Co^{2+} , de volume $V_1 = 100 \text{ cm}^3$, de concentration initiale en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0 = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Afin de suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes, le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène dégagé au cours du temps, en cm^3 , dans des conditions où le volume molaire est $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

1) Montrer que la réaction de décomposition de l'eau de Javel est une réaction d'oxydoréduction.

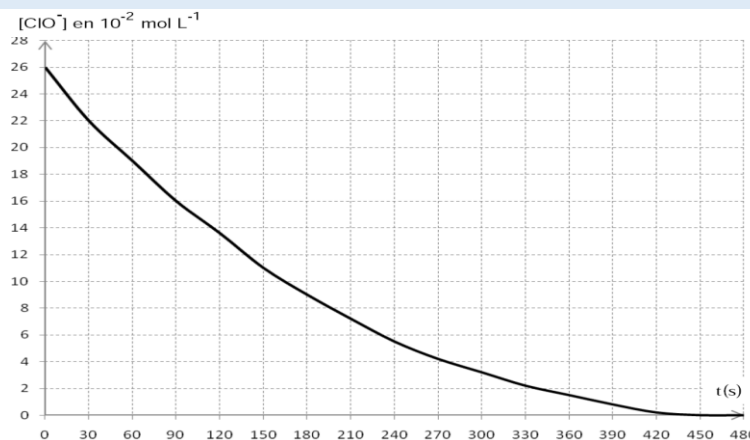
2) On détermine, à divers instants, le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène dégagé et on en déduit la concentration $[\text{ClO}^-]$ restant en fonction du temps ; on obtient la courbe $[\text{ClO}^-](t) = f(t)$

a) Etablir la relation qui permet de calculer la concentration $[\text{ClO}^-](t)$ en fonction de $[\text{ClO}^-]_0$, $V(\text{O}_2)$, V_1 et V_m .

b) Définir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'ion hypochlorite à la date t ; la calculer à $t = 240$ s.

c) A quelle date le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène est-il égal à 200 cm^3 ?

3) Sur le graphe de la figure 1 de la page 5, à rendre avec la copie, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de $[\text{ClO}^-](t) = f(t)$ en l'absence d'ions cobalt. Justifier la réponse.



Exercice 15

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'éthanol. Pour ce faire on mélange 60 g d'acide éthanoïque avec 46 g d'éthanol et 2 mL d'acide sulfurique concentré.

Ce mélange est réparti en parts égales dans dix ampoules scellées que l'on place au bain-marie à 100°C .

A intervalles de temps réguliers, on retire une ampoule du bain-marie et on la plonge dans l'eau glacée.

L'acide restant dans l'ampoule est alors dosé à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (ou soude), en présence de phénolphaléine.

Les résultats des dosages effectués permettent de calculer la quantité d'ester formé dans une ampoule au cours du temps.

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction en utilisant les formules semi-développées des réactifs et des produits. Après avoir nommé la réaction, préciser ses trois caractéristiques principales.

2) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Peut-il modifier le rendement ?

3) Pourquoi est-il nécessaire de plonger les ampoules dans l'eau glacée avant d'effectuer le dosage ?

4) Montrer que le mélange réactionnel préparé est équimolaire.

5) A l'aide des résultats des dosages on a tracé la courbe jointe en annexe (page 5 document à rendre),

a) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester à un instant de date t quelconque. Comment détermine-t-on sa valeur en pratique ?

b) A l'aide de la courbe donnée en annexe (page 5 document à rendre), déterminer les valeurs de cette vitesse aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 30$ min.

c) Justifier l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

Exercice 16

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se décompose lentement en produisant du dioxygène. Son importance réside dans l'utilisation courante qu'on en fait : teintures pour cheveux, décoloration de la pâte à papier, désinfection des plaies. Les solutions d'eau oxygénée peuvent également être utilisées, grâce au dioxygène libéré, comme désinfectant buccal et

aussi pour le nettoyage de lentilles de contact. Pour ce traitement des lentilles un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygène est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait une gâve irritation. On comprend, par ces informations, la nécessité de bien connaître les paramètres de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée.

En présence de catalyseurs appropriés, on effectue une étude cinétique de décomposition de l'eau oxygénée, à une température θ , dont l'équation-bilan s'écrit : $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$

A l'instant $t = 0$, début de l'expérience, la solution contient 1 mole d'eau oxygène et son volume est $V_0 = 2$ litres, volume considéré comme constant au cours de l'expérience.

A pression constante, on mesure le volume $V(O_2)$ de dioxygène dégagé à différents instants. Dans les conditions expérimentales, le volume molaire V_m des gaz vaut $24 L.mol^{-1}$.

1) Exprimer, en moles, la quantité de dioxygène $n(O_2)$ formée à la date t en fonction de $V(O_2)$ et du volume molaire V_m .

2) Montrer que la concentration en eau oxygénée restante, notée C_R , est donnée par l'expression :

$$C_R = \frac{1 - 2 \frac{V(O_2)}{V_m}}{V_0}$$

3) Recopier le tableau de mesures ci-dessous sur la copie, le compléter et tracer la courbe représentative de C_R en fonction de t . préciser l'échelle choisie.

$t(\text{min})$	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600
$V(O_2)(\text{litre})$	0	2,50	4,53	5,86	7,37	9,16	10,56	11,16	11,40	11,60	11,80	11,97
$C_R(\text{mol. L}^{-1})$												

4)

Définir la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée et la déterminer graphiquement à la date $t = 120 \text{ min}$ puis à $t = 360 \text{ min}$

5) Comment évolue la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée ? Pourquoi ?

6) Etablir la relation entre la vitesse de formation du dioxygène et la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée. En déduire les valeurs de la vitesse de formation du dioxygène à $t = 120 \text{ min}$ et à $t = 360 \text{ min}$

Exercice 17

Un laborantin se propose de suivre l'évolution de la réaction de saponification de l'éthanoate d'isopropyle avec la solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante (25°C), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume suppose constant dans toute la suite).

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.

2) Dans une première expérience, le suivi de la réaction, par une méthode appropriée, a permis le trace de la courbe d'évolution temporelle du nombre de moles d'éthanoate de sodium forme, note n (en μmol) (figure 1).

a) Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium a la date $t = 2 \text{ min}$ puis a $t = 5 \text{ min}$.

Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution.

b) Définir le temps de demi - réaction note $t_{1/2}$

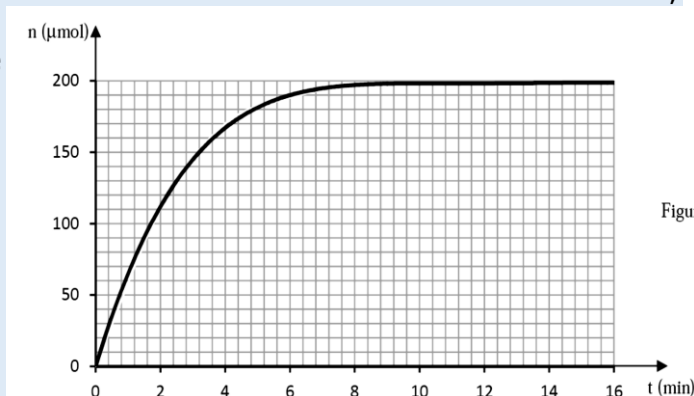
c) Déterminer graphiquement:

i) la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience;

ii) le temps de demi - réaction $t_{1/2}$

NB : Il n'est pas demandé de rendre la courbe ci-dessous avec la feuille de copie. Toutefois, on expliquera succinctement l'exploitation qui en est faite pour répondre aux questions précédentes.

3) Dans une seconde expérience, le laborantin a effectué des mesures lui permettant d'obtenir le tableau suivant :



$\ln\left(\frac{C_0}{[OH^-]}\right)$	0,0	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	5,6	6,4
t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16

Dans ce tableau, la notation \ln signifie logarithme népérien ; C_0 est la concentration des ions OH^- dans le milieu à l'instant initial $t=0$ ou les réactifs ont été mélangés et $[OH^-]$ est la concentration de ces ions à l'instant t .

a) Tracer la courbe représentative de $\ln\left(\frac{C_0}{[OH^-]}\right) = f(t)$ (à rendre avec la feuille de copie).

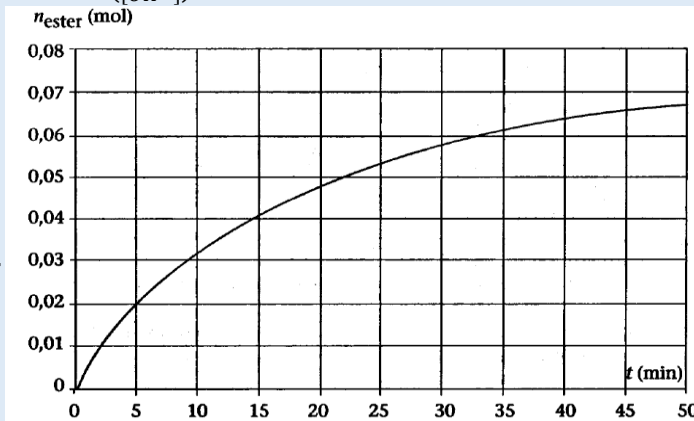
Echelles : 1cm pour 1min et 2cm pour une unité de $\ln\left(\frac{C_0}{[OH^-]}\right)$

b) En déduire la relation entre $\ln\left(\frac{C_0}{[OH^-]}\right)$ et t .

i) Exprimer la concentration en ions hydroxyde $[OH^-]_{1/2}$ à la date $t_{1/2}$ en fonction de la concentration C_0 de ces ions dans le mélange à l'instant initial.

ii) Montrer, en utilisant les résultats précédents, que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ a pour expression: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, relation où k est une constante dont on précisera la valeur.

iii) En déduire une valeur de $t_{1/2}$ et comparer à la valeur trouvée à la question 2.2.3). On prendra : $\ln 2 = 0,70$



Exercice 18 (Bac TS₂ 2015)

Donnée : Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience $V_0 = 24 L \cdot mol^{-1}$.

En travaux pratiques, un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le fer. Pour cela, ils introduisent, dans un ballon, de la poudre de fer en excès avant d'ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,1 mol \cdot L^{-1}$.

Ils mesurent ensuite le volume V de dihydrogène formé au cours du temps tout en maintenant constante la température du milieu réactionnel. Enfin ils déterminent la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ restant dans la solution dont le volume $V_s = 50 mL$ est considéré comme constant. L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $Fe + 2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O$

1) Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ; pour cela retrouver l'équation-bilan à partir de demi-équations électroniques et préciser les couples redox mis en jeu.

2) En tenant compte de l'équation-bilan, montrer que la concentration des ions H_3O^+ restant en solution à une date t , s'écrit : $[H_3O^+] = 0,1 \left(1 - \frac{V}{60}\right)$ avec V volume du dihydrogène formé, en mL, à la date considérée.

3.a). Recopier le tableau de mesures ci-dessous, le compléter et tracer la courbe $[H_3O^+] = f(t)$ en utilisant l'échelle : $1 cm \rightarrow 5 min$; $1 cm \rightarrow 1 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	75	90
V (mL)	0,0	15,0	22,0	26,0	28,0	29,5	30,0	31,0	32,0
$[H_3O^+]$ en $10^{-2} mol/L$									

3.b) Définir la vitesse instantanée volumique de disparition des ions $[H_3O^+]$ à une date t .

3.c) Déterminer graphiquement la vitesse instantanée volumique de disparition des ions $[H_3O^+]$ à la date $t_1 = 10 min$ puis à $t_2 = 75 min$.

3.d) Comment évolue la vitesse de disparition des ions $[H_3O^+]$ au cours du temps ? Justifier l'évolution de cette vitesse.

3.e) Déterminer les quantités de matière des ions Fe^{2+} et $[H_3O^+]$ aux dates $t_1 = 10 min$ et $t_2 = 75 min$.

Les résultats trouvés pour les ions hydroniums $[H_3O^+]$ sont-ils en accord avec la réponse à la question 3.d) ?

Exercice 19 (Bac TS₁, S₃ 2015)

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 connu sous le nom d'eau oxygénée est un agent de blanchiment et de désinfection dans l'industrie pharmaceutique.

En solution aqueuse, l'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction totale d'équation : $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 (g)$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde d'hydrogène des prélèvements de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On désigne par C la concentration molaire volumique en H_2O_2 à un instant t et C_0 sa concentration initiale..

1) La réaction support du dosage est : $2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 14H_2O$

Montrer que la concentration C en H_2O_2 à un instant t et le volume V_1 de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par : $C = \frac{5C_1V_1}{2V_0}$

2) Le graphe ci-contre donne les valeurs du volume V_1 de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence (figure 1).

a) Définir la vitesse volumique de disparition

$v(t)$ de l'eau oxygénée à l'instant t puis l'exprimer en fonction de V_0, V_1 et C_1 .

b) Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphe, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants $t_0 = 0$ et $t_1 = 25 \text{ s}$.

Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse.

c) On admet que la vitesse $v(t)$ est de la forme $v(t) = k \cdot C(t)$, relation où k est une constante positive. Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression : $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$

d) Déduire de la courbe la valeur de la constante k .

f) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

NB : le graphe n'est pas à rendre avec la feuille de copie ; toutefois on expliquera succinctement l'exploitation qui en est faite pour répondre aux questions

Exercice 20 (Bac TS₂, 2017)

L'acétone ou propanone ($CH_3-CO-CH_3$), liquide à température ordinaire, est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire. On l'utilise en particulier comme dissolvant de colles ou pour le dégraissage industriel. L'acétone permet également de fabriquer des matières plastiques et des médicaments.

Un laborantin met au point un protocole expérimental permettant de synthétiser la propanone et de suivre l'évolution de la réaction de synthèse au cours du temps.

1.1 Il réalise la synthèse de la propanone par oxydation du propan-2-ol par l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide.

1.1.1 Ecrire le groupement fonctionnel de la propanone et dire à quelle famille elle appartient.

(0,5 pt)

1.1.2 Montrer à partir des demi-équations des couples mis en jeu que l'équation-bilan de la réaction chimique s'écrit : $3 C_3H_8O + Cr_2O_7^{2-} + 8 H^+ \rightarrow 3 C_3H_6O + 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

(0,75 pt)

Couples oxydants /réducteurs mis en jeu:

- couple ion dichromate/ion chrome (III) ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)
- couple propanone/propan-2-ol (C_3H_6O/C_3H_8O)

1.2 Pour suivre l'évolution, au cours du temps, de la quantité de matière (n) de propanone formée, le laborantin introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ de solution de dichromate de potassium de concentration molaire $C_1 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_a = 49 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique concentrée et un volume $V_2 = 1 \text{ mL}$ de propan-2-ol. Le mélange est ensuite immédiatement réparti équitablement dans 10 tubes à essais.

1.2.1 Calculer les quantités de matière initiales n_{01} d'ions dichromate et n_{02} de propan-2-ol présents dans un tube à essais. En déduire le réactif limitant.

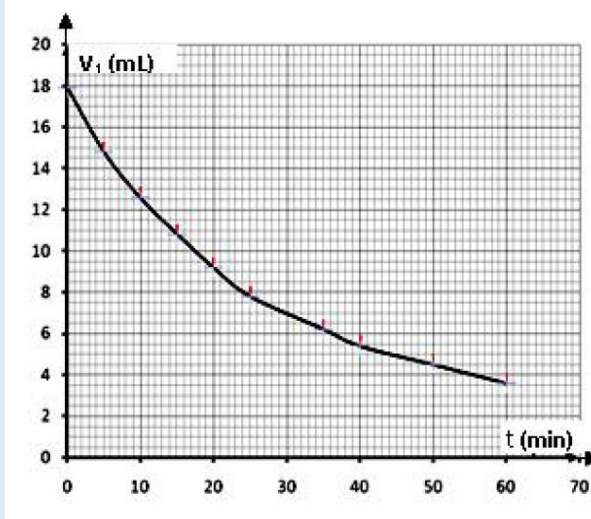
(0,75 pt)

Données : masse volumique du propan-2-ol $\rho = 0,785 \text{ g/mL}$; masse molaire $M = 60,0 \text{ g/mol}$.

1.2.2 Une méthode appropriée de dosage a permis de déterminer la quantité de matière n_r d'ions dichromate restant dans un tube à l'instant t .

Montrer que la quantité de matière, n , de propanone formée à l'instant t s'exprime par $n \text{ (mmol)} = 3(1 - n_r)$ avec n_r en mmol.

(0,5 pt)



1.2.3 Reproduire le tableau ci-après sur la copie et le compléter.

(0,25 pt)

t (min)	0	1	2	3	4	6	10	15	20	25
n_r (mmol)	1,00	0,92	0,87	0,83	0,81	0,78	0,74	0,72	0,71	0,71
n (mmol)										

1.2.4 Tracer le graphe $n = f(t)$. Echelle : 1 cm \rightarrow 2 min ; 1 cm \rightarrow 0,1 mmol

(0,50 pt)

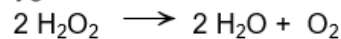
1.2.5 Déterminer les vitesses instantanées de formation aux dates $t_1 = 3$ min et $t_2 = 15$ min. Justifier brièvement l'évolution de cette vitesse.

(0,75 pt)

Exercice 21 (Bac TS, 2017)

L'eau oxygénée est un produit qui présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. Le plus souvent ce produit est utilisé comme agent de blanchiment. L'eau oxygénée a également des vertus stérilisantes et désinfectantes.

La décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente représentée par l'équation-bilan suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit de l'eau oxygénée dans un ballon avec du chlorure de fer III (qui sert de catalyseur) de façon à obtenir une solution dont la concentration molaire initiale en eau oxygénée est de 6 mmol.L⁻¹. La température est maintenue constante. On effectue des prélèvements réguliers, qui sont ensuite dosés par une solution titrée de permanganate de potassium en milieu acide. Les mesures réalisées ont permis de tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'eau oxygénée restante en fonction du temps (document 1).

2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage sachant que les couples oxydants-réducteurs mis en jeu sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

(0,5 pt)

2.2. Définir la vitesse volumique de disparition $v(t)$ de l'eau oxygénée à la date t .

Déterminer graphiquement sa valeur à l'instant $t = 0$.

(0,5 pt)

2.3 Déterminer le temps de demi-réaction et la valeur de la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée à cette date

(0,5 pt).

2.4 Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier cette évolution. **(0,5 pt)**

2.5. On cherche à déterminer une relation simple entre la vitesse instantanée volumique de disparition de l'eau oxygénée et sa concentration molaire dans le milieu réactionnel.

2.5.1. Dans les conditions de l'expérience la concentration instantanée C_t en eau oxygénée évolue conformément à la relation $C_t = C_0 e^{-Kt}$ où C_0 est la concentration d'eau oxygénée à la date $t = 0$ et K une constante.

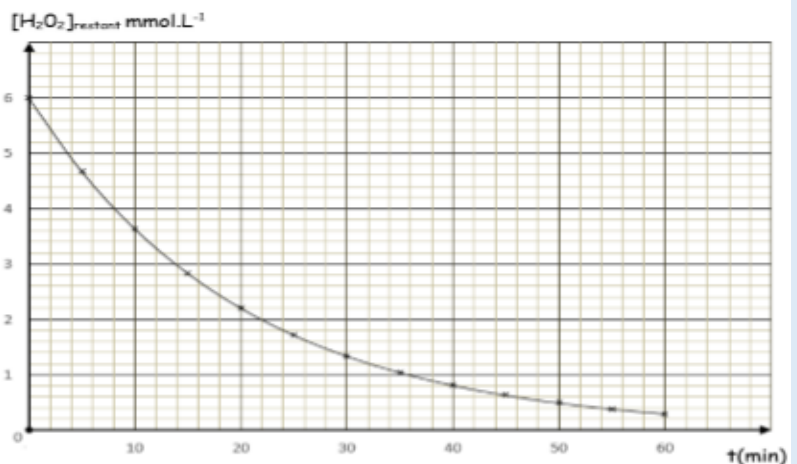
Etablir la loi de variation $v(t)$ de la vitesse de disparition en fonction du temps t .

(0,5 pt)

2.5.2. Tenant compte de la valeur trouvée à la question 2.2, calculer K . En déduire une relation simple entre la vitesse de disparition $v(t)$ et la concentration C_t de l'eau oxygénée à l'instant t .

En utilisant ce résultat, calculer la valeur de $v(t)$ à $t = 14$ min.

(0,5 pt)



C5 : SOLUTION AQUEUSE-PH D'UNE SOLUTION

Exercice 1 : Les questions sont indépendantes

1. A la température de 37 °C, le pK_e est égal à 13,72.

a) Quel est le pH d'une solution neutre à cette température ?

b) Un sang de pH égal à 7,39 est-il neutre ?

2. A 10cm^3 d'une solution de chlorure d'hydrogène, on ajoute 40cm^3 d'eau et on obtient alors une solution de pH=2,7. Quelle est la concentration de la solution de chlorure d'hydrogène initiale ?

3. on mélange 20cm^3 d'une solution chlorhydrique de pH=3,1 avec 10cm^3 de solution chlorhydrique de pH=2,3. Déterminer le pH du mélange obtenu

Exercice 2 : Les questions 1 et 2 sont indépendantes :

1. A 60°C le pH de l'eau pure est 6,5. Calculer les concentrations des ions hydroniums, hydroxyde et le produit ionique de l'eau à cette température.

2. A 50°C le produit ionique de l'eau est $5,6 \cdot 10^{-14}$. Trouver à cette température le pH de l'eau pure.

Exercice 3 :

L'iodure d'hydrogène(HI) est un acide fort. On dispose d'une solution commerciale titrant 28% en masse, de densité $d=1,26$ et dénommée solution d'acide iodhydrique.

1. Quel volume de la solution commerciale faut-il utiliser pour obtenir 1,0L d'une solution d'acide iodhydrique de concentration $c_a=5,0 \cdot 10^{-2}$ mol./L ? Quel est le pH de la solution ainsi préparée ?

2. On ajoute 25mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L à 20mL de la solution d'acide iodhydrique préparée. La solution obtenue est-elle acide, neutre ou basique ? Justifier. On donne $M(\text{HI})=128\text{g/mol}$

Exercice4 :

On dispose d'une bouteille d'acide méthanoïque titrant 98 % en masse. La masse volumique de l'acide est $1,22 \text{ g.cm}^{-3}$. Avec une pipette, on prélève $11,5 \text{ cm}^3$ de l'acide que l'on verse dans une fiole jaugée de 1 L. On verse ensuite de l'eau pure pour obtenir 1 L de solution que l'on note S_3 .

1) Déterminer la masse m d'acide méthanoïque prélevée.

2) Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 .

3) Quel volume d'eau pure faut-il verser sur les 20 mL de la solution S_1 pour avoir une solution S_2 de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$?

4) On dilue 10 fois la solution S_2 . Calculer le volume d'eau pure nécessaire à cette dilution et la concentration C_3 de la solution S_3 obtenue.

Exercice5:

Pour évaluer le pH d'une solution aqueuse (S), on effectue divers prélèvements à l'aide de béchers.

On ajoute ensuite dans chacun des béchers un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

	Hélianthine	Bleu de bromocrésol	Bleu de bromothymol	rouge de méthyle
couleur de la solution	orange	vert	jaune	orange

1) Evaluer le pH de la solution (S) en utilisant les résultats ci-dessus et le tableau suivant :

Indicateur	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
Bleu de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune

2) L'utilisation de l'un des indicateurs colorés est superflue. Quel est cet indicateur ? Expliquer.

3) Après détermination du pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre, on calcule la valeur de la concentration en ions hydroxyde. On trouve $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelle est la valeur mesurée du pH de la solution (S). Cette valeur est-elle en accord avec le résultat obtenu à l'aide des indicateurs colorés ?

Exercice 6 :

Le sulfate de sodium du commerce est un solide ionique hydraté de formule $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

1) Quelle masse de ce composé faut-il placer dans une fiole jaugée de 250 mL pour que la solution aqueuse obtenue après la dilution ait une concentration $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$?

2) Quelles sont alors les concentrations des ions Na^+ et SO_4^{2-} qu'elle contient, sachant que la dissolution du sulfate de sodium s'accompagne d'une dispersion totale de ces ions ?

3) La solution de sulfate de sodium est-elle électriquement neutre ?

4) Quelle masse de chlorure de sodium pur faudrait-il peser pour obtenir 100 mL d'une solution aqueuse de même concentration en ion Na^+ ?

Exercice 7 (extrait concours d'entrée à la FASTEF ex ENS – 2013 – niveau bac)

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit successivement les composés suivants:

- une solution d'acide chlorhydrique de volume $V_1 = 40 \text{ mL}$ et de concentration $C_1 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$;
- une solution d'acide chlorhydrique de volume $V_2 = 25 \text{ mL}$ et de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$;
- une masse $m_3 = 1 \text{ g}$ de chlorure de calcium solide CaCl_2 ;
- une masse $m_4 = 2 \text{ g}$ de nitrate de calcium solide $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

On complète le tout à 250 mL avec de l'eau distillée, à 25°C .

1. Ecrire les équations de dissolution des 4 composés ci-dessus cités et celle de l'autoprotolyse de l'eau.
2. Faites le bilan des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
3. Déterminer la quantité de matière de chacun des ions présents dans cette solution sachant qu'aucune réaction chimique n'a lieu.
4. En déduire leur concentration.
5. Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.
6. Déterminer le pH de la solution. On donne en g.mol^{-1} : H = 1; O = 16; Cl = 35,5; N = 14; Ca = 40.

Exercice 8 :

1) On donne le pH de l'eau pure pour différentes températures exprimées en kelvin (K).

T (K)	273	288	298	303	333
pH	7,5	7,2	7,0	6,9	6,5

a) Tracer la courbe $\text{pH} = f(1/T)$ et déterminer son équation.

La réaction de dissociation de l'eau est-elle exothermique ou endothermique ?

b) Pour quelle valeur de la température le pH est-il égal 7,3 ? Calculer le produit ionique de l'eau K_e puis $\text{p}K_e$ à cette température.

c) Déterminer le pH de l'eau pure à 80°C .

2) A 37°C , le produit ionique de l'eau pure est tel que $\text{p}K_e = 13,6$.

a) Définir à cette température ce qu'est une solution neutre, acide et basique.

b) La salive a un pH de 6,85 à 37°C . Est-elle acide, basique ou neutre ?

Exercice 9 :

On veut déterminer le pH d'une solution (S). Pour cela, on fait les tests suivants : (S) + phénophtaléine : solution incolore ; (S) + bleu de bromothymol : solution jaune ; (S) + hélianthine : solution jaune. Trouver les limites qu'on peut attribuer au pH de la solution. Peut-on arriver au même résultat avec deux tests seulement ? Si oui, lesquels ?

On donne les zones de virages et les couleurs des indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Phénophtaléine	Incolore	8-10	Rouge
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2-7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1-4,4	Jaune

Exercice 10 :

1) On dispose d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire

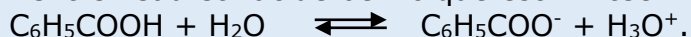
$C=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, son pH est égal à 2. La réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau est totale :

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$

Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution et calculer leur concentration.

2) On dispose d'une solution d'acide benzoïque de concentration $C=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, son pH est 3,1.

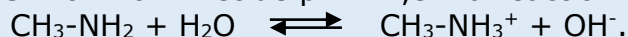
La réaction entre l'eau et l'acide benzoïque est limitée :



Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution et calculer leur concentration. Calculer le degré d'ionisation (ou coefficient d'ionisation) de l'acide.

Exercice 11 :

1) On dispose d'une solution aqueuse de méthylamine de concentration molaire $C=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH}=11,3$. La réaction entre la méthylamine et l'eau est limitée :



Faire l'inventaire des espèces en solution et calculer leur concentration.

2) On dispose d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $C=6,7 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH}=2$. On considérera que l'acide sulfurique a réagi totalement avec l'eau. Sachant que la solution renferme, entre autres espèces chimiques, des ions sulfate SO_4^{2-} et hydrogénosulfate HSO_4^- , calculer la concentration de toutes les espèces chimiques en solution. Ecrire l'équation-bilan de la réaction avec l'eau de H_2SO_4 puis celle de HSO_4^- .

Exercice 12 :

On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à $C_1=0,5\text{mol.L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $C_2=0,8\text{mol.L}^{-1}$, d'une solution de chlorure de potassium KCl à $C_3=1\text{mol.L}^{-1}$ et de chlorure de magnésium cristallisé, de formule : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- et Cl^- tels que $[\text{Mg}^{2+}]=0,2\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-]=0,25\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]=0,1\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{K}^+]=0,25\text{mol.L}^{-1}$.

- 1) Déterminer les volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à 1 L avec de l'eau distillée.
- 2) Calculer directement la concentration $[\text{Cl}^-]$.
- 3) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : H : 1 ; O : 16 ; Mg : 24,3 ; Cl : 35,5.

Exercice 13 :

1) Par analogie avec le pH d'une solution, on peut définir le pOH d'une solution.

- a) Définir le pOH d'une solution.
 - b) Trouver la relation entre pH, pOH et pK_e .
 - c) Quel serait, à 25°C , le pOH d'une solution pour laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$?
- 2) Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau. En vous inspirant de cette équation, écrire celles des réactions d'autoprotolyse de l'ammoniac NH_3 et de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ purs.

C6- ACIDES FORTS - BASES FORTES

REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE -

DOSAGE

Exercice 1 :

On considère, à 25°C, une solution aqueuse d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$), de volume $V=50\text{mL}$ et de concentration $C=6,3 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$. Le pH est 3,2.

- 1) Montrer que l'acide nitrique est un acide fort. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.
- 2) On prélève $V_1=20\text{mL}$ de cette solution et complète avec de l'eau pure pour obtenir un volume final $V_2=100\text{mL}$. Préciser la verrerie nécessaire.
- 3) Calculer le pH de la solution finale.

Exercice 2 :

Une solution aqueuse S d'acide perchlorique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$) qui est un acide fort, a un pH de 3 à 25°C.

- 1) On veut préparer, à partir de cette solution S, 1L de solution S' de pH=3,3. Indiquer comment procéder (en précisant notamment la verrerie utilisée).
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide perchlorique.
- 3) Pour obtenir 1L de solution de même pH que S', quel volume de chlorure d'hydrogène, pris à 1bar, faut-il dissoudre dans 1L d'eau pure ?

Exercice 3 :

1) On considère 30mL d'une solution A dans laquelle on a mélangé des volumes égaux d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide bromhydrique, de concentration identique C. On ajoute à cette solution $V'=50\text{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C'=0,01\text{mol.L}^{-1}$. Le nitrate d'argent est alors largement en excès. On obtient un précipité blanc de masse $m=14,34\text{mg}$.

- a) Déterminer la quantité de matière d'ions Cl^- présents dans la solution A.
- b) Quelle était la concentration C des solutions d'acides avant le mélange ?
- c) Quel est le pH de la solution A ?

2) On mélange $V'_1=150\text{mL}$ d'acide chlorhydrique de pH égal à 3 et $V_4=50\text{mL}$ de chlorure de potassium de concentration $C''=2 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. On ajoute à cette solution $V'=50\text{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C'=0,01\text{mol.L}^{-1}$. Quelle est la quantité de matière de chlorure d'argent formé ainsi que la concentration de tous les ions restant en solution ? En déduire le pH.

Données : $M(\text{Ag})=107,9\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl})=35,5\text{g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 :

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré, lorsque sa concentration est faible comme un diacide fort libérant en solution aqueuse des ions hydronium H_3O^+ et sulfate SO_4^{2-} .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau pure.
- 2) On veut préparer 10L d'une solution A de H_2SO_4 de pH égal à 3,2. Pour cela, on part d'une solution commerciale de H_2SO_4 de densité (par rapport à l'eau) $d=1,815$ et contenant 90% d'acide pur H_2SO_4 (pourcentage en masse). Quel volume de cette solution commerciale doit-on utiliser ?
- 3) On mélange 200mL de cette solution A avec 550mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $3 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$.

Déterminer les quantités de matière des différentes espèces en solution ainsi que le pH de la solution finale.

Données : $M(\text{S})=32\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{H})=1\text{g.mol}^{-1}$

Exercice 5 :

On part d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C=10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$. On mesure expérimentalement le pH et on trouve pH=6,8.

- 1) En utilisant le fait que dans une solution, il y a autant d'ions positifs que d'ions négatifs et que l'élément Cl est susceptible de se trouver sous la forme d'ions Cl^- uniquement, calculer les

concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. En déduire la valeur du produit ionique de l'eau. Commenter le résultat.

2) Comment expliquer le fait que le pH soit de 6,8 et non de 7 comme le donnerait la formule $\text{pH} = \text{p}C = -\log C$?

Exercice 6 :

On dispose d'une solution d'éthanolate de sodium, de volume 25mL et de concentration $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH mesuré est de 11,8.

1) L'ion éthanolate est-il une base forte ? Si oui, écrire l'équation de sa réaction avec l'eau pure.

2) On prélève 10mL de la solution et on complète avec 90mL d'eau pure. Quel est le pH de la solution finale ?

Exercice 7 :

1) On dissout 0,1g d'hydroxyde de sodium dans 200mL d'eau pure. A cette solution, on ajoute 800mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution obtenue ? On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H:1 ; O:16 ; Na:23.

2) On mélange 180mL d'une solution d'éthanolate de sodium de pH inconnu et 20mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH égal à 10. Le pH de la solution obtenue est 9,3. Quel est le pH inconnu ?

Exercice 8 :

1) On mesure le pH d'une solution d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , de concentration $C = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient : $\text{pH} = 10,7$. Sachant que la réaction de dissociation dans l'eau est totale, dire s'il s'agit d'une monobase ou non. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation.

2) On dissout 100mg de Ca(OH)_2 solide dans 800mL d'eau pure. Quel est le pH de la solution ?

3) On prélève 20mL de cette solution et on lui ajoute 20mL d'hydroxyde de potassium à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 20mL d'éthanolate de sodium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 40mL de chlorure de sodium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution. En déduire le pH.

4) Pour obtenir directement 1L de solution de même pH, quelle quantité d'hydroxyde de calcium faut-il dissoudre dans 1L d'eau pure ? Données : $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 9 :

On peut lire sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique les données suivantes : « masse volumique : 1190 kg.m^{-3} ; pourcentage en masse d'acide pur : 37% ».

1) On extrait de cette bouteille 3,23mL de solution, qu'on complète à 400mL avec de l'eau pure. Calculer la concentration C_A de la solution ainsi préparée.

2) Afin de vérifier ce titre, on dose par cet acide 200mL d'éthanolate de sodium de concentration $C_B = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Exceptionnellement la solution à titrer est placée dans la burette. Pour chaque volume V_A d'acide versé, on relève la valeur du pH et on obtient le tableau suivant :

$V_A(\text{mL})$	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6	6,2
pH	11,5	11,4	11,3	11,2	11	10,9	10,7	10,6	10,5	10,3	10	7	4,0

$V_A(\text{mL})$	6,4	6,6	6,8	7	7,5	8	9	10	11	12
pH	3,7	3,5	3,4	3,3	3,1	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5

a) Construire la courbe $\text{pH} = f(V_A)$.

b) Déterminer le volume d'acide $V_{A\text{éq}}$ à l'équivalence ainsi que la concentration C_A de la solution d'acide. Conclure.

3) On remplace l'acide chlorhydrique initial par un même volume d'acide nitrique, de même concentration. La courbe précédente est-elle modifiée ? Justifier la réponse.

4) Parmi les trois indicateurs colorés ci-dessous, quels sont ceux qui pourraient servir à un dosage colorimétrique ? Comment repérerait-on l'équivalence ?

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	(rouge) 3,1-4,4 (jaune)
Bleu de bromothymol	(jaune) 6,0-7,6 (bleu)
Thymolphthaléine	(incolore) 9,4-10,6 (bleu)

Exercice 10 :

La solution commerciale Destop, vendue pour déboucher les canalisations, contient essentiellement de l'hydroxyde de sodium. Sa densité (par rapport à l'eau) est 1,23 et le pourcentage en masse de soude est 29%.

1) Quelle est la concentration C_B en soude de la solution de Destop ?

2) On veut doser cette solution commerciale par une solution d'acide sulfurique de concentration $C_A=0,05\text{mol.L}^{-1}$ (l'acide sulfurique est considéré ici comme un diacide fort). On prélève 20mL de Destop.

Quel doit être le volume d'acide sulfurique à verser pour doser la solution ?

3) On veut que le volume d'acide sulfurique nécessaire soit de l'ordre de 20mL.

a) Proposer un mode opératoire précis sachant que l'on dispose de pipettes de 5, 10, 20mL et de fioles jaugées de 50, 100, 250, 1000mL. Quelles précautions doit-on prendre ?

b) Calculer les concentrations des espèces en solution lorsqu'on a versé 15mL d'acide sulfurique. En déduire le pH de ce mélange.

Exercice11 : Dosage de l'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ par la soude

Un détartrant pour cafetière contient de l'acide sulfamique de formule brute $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$, monoacide que l'on pourra noter HA.

On se propose de déterminer le degré de pureté en acide sulfamique du détartrant. Pour cela, on introduit dans un bêcher contenant de l'eau distillée, $m = 0,26$ g de détartrant et on suit au pH-mètre l'évolution du pH lors de l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Les résultats obtenus ont donné la courbe ci-après, V_B étant le volume de soude versé.

1) La solution de soude, utilisée pour le dosage, a été préparée à partir d'une solution commerciale de concentration $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Décrire les différentes opérations à réaliser pour préparer 500 mL de solution de concentration $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose du matériel suivant :

- pipettes jaugées diverses (5 mL, 10 mL, 20 mL)
- fioles jaugées diverses (50 mL, 100 mL, 500 mL)
- béchers divers (50 mL, 100 mL, 250 mL)
- burettes (25 mL).

2) Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.

3) Ecrire l'équation de la réaction de dosage, sachant que l'acide sulfamique se comporte comme un monoacide que l'on notera HA.

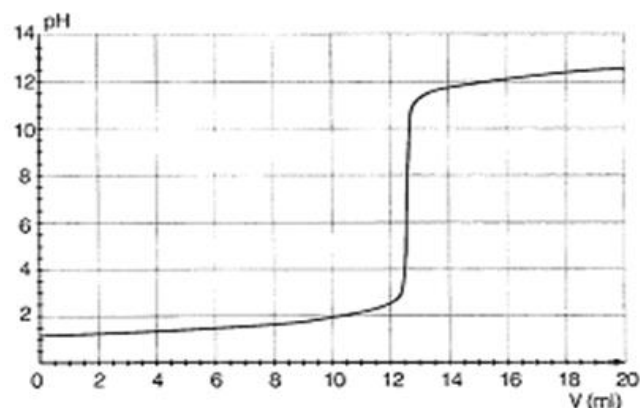
3.a- Définir l'équivalence de la réaction.

3.b- Déterminer, à partir de la courbe, les coordonnées du point d'équivalence.

3.c- Déduire du résultat précédent et de l'allure de la courbe le caractère fort ou faible de l'acide sulfamique.

5) On donne les zones de virage de quelques indicateurs :

Hélianthine	3,3 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
phénolphaléine	8,0 - 10,0



Lequel faudrait-il choisir si on effectuait le dosage sans pH-mètre ?

6) Déterminer la quantité d'acide sulfamique contenu dans l'échantillon et la masse correspondante.

En déduire, exprimé en pourcentage, le degré de pureté en acide sulfamique du détartrant étudié.

Exercice 12

On se propose d'effectuer le dosage d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire volumique inconnue C_a et de volume $V_a = 50 \text{ cm}^3$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b également inconnue. On relève le pH du mélange pour différentes valeurs du volume V de solution basique versée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

V (cm^3)	5	10	25	35	45	50	60
Ph	2,04	2,12	2,42	2,67	3,16	4,03	10,77
N (H_3O^+)							

1) Ecrire l'équation de la réaction et exprimer les concentrations molaires volumiques $[\text{Na}^+]$; $[\text{SO}_4^{2-}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ du mélange en fonction de C_a, C_b, V et V_a . On se limitera à la partie du dosage avant l'équivalence.

2) Définir l'équivalence acido-basique ; exprimer le volume à l'équivalence V_E en fonction de C_a, C_b et V_a . Déduire des résultats précédents la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+](V_a + V) = C_b(V_E - V)$$

3) On pose $N(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+](V_a + V) = 10^{-\text{pH}}(V_a + V)$

a) Compléter le tableau ci-dessus et tracer la courbe $N(\text{H}_3\text{O}^+) = f(V)$

Echelle : abscisse : $5 \text{ cm}^3 \leftrightarrow 2 \text{ cm}$; ordonnée : $0,041 \text{ mole} \leftrightarrow 1 \text{ cm}$

b) Déterminer graphiquement la concentration C_b de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée et le volume à l'équivalence V_E .

Calculer la concentration molaire volumique C_a de la solution sulfurique. (Extrait Bac S1S3 1999)

Exercice 13

Masses molaires en g.mol^{-1} : Na : 23 ; O : 16 ; H : 1. Dans un laboratoire on dispose des produits suivants :

- Une solution S d'hydroxyde de sodium de masse volumique $\rho = 1,2 \text{ kg.L}^{-1}$ et pourcentage massique d'hydroxyde de sodium pur 16,7 %.
- Une solution d'acide sulfurique de concentration molaire volumique C_a .
- De l'eau distillée.

1) Montrer que la concentration molaire volumique, C_b de la solution S d'hydroxyde de sodium peut s'écrire : $C_b = \frac{167}{40} \rho$ (ρ étant exprimée en kg.L^{-1})

2) On prélève 10 mL de la solution S qu'on dilue pour obtenir une solution S' de concentration molaire volumique $C'_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le volume d'eau distillée nécessaire à la préparation de S'.

3) Afin de déterminer la concentration C_a de la solution d'acide sulfurique, on dose 10 mL de celle-ci par la solution diluée S' d'hydroxyde de sodium.

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

A l'équivalence, le volume de la solution S' d'hydroxyde de sodium utilisé est de 20 mL.

b) Définir l'équivalence acido-basique et évaluer, justification à l'appui, le pH du mélange à l'équivalence.

c) Calculer la concentration C_a de la solution sulfurique.

d) Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu, à l'équivalence. (Extrait Bac D 1996)

C7 : ACIDES FAIBLES-BASES FAIBLES- CONSTANCE

D'ACIDITE

Exercice1:

1) Quelle est la base conjuguée de chacun des acides suivants : HS^- ; H_3O^+ ; H_2O ; HClO ; H_3PO_4 ; HPO_4^{2-} ; NH_3 ; $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

2) Quel est l'acide conjugué de chacune des bases suivantes : OH^- ; F^- ; PO_4^{3-} ; NH_3 ; NH_2^- ; HS^- ; $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Exercice2:

1) Le pH d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_b=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ est égal à 7,9.

a) Montrer que l'ion méthanoate est une base faible.

b) calculer la concentration des espèces chimiques en solution. En déduire la constante d'acidité K_a du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ ainsi que son $\text{p}K_a$.

2) Une solution d'acide éthanoïque de concentration C_a a un $\text{pH}=3,9$. Calculer la concentration C_a de cette solution. On donne $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Exercice3:

On mélange $V_a=20\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_b=30\text{mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium obtenue en dissolvant $m=656\text{mg}$ d'éthanoate de sodium dans un volume $V=100\text{mL}$ d'eau pure. Quel est le pH de la solution ainsi préparée. $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Exercice4: Données : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$.

1) On considère une solution S_1 d'acide éthanoïque de concentration $C_a=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

a) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_a-\log C_a)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

b) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanoïque dans cette solution.

2) On considère une solution S_2 d'ammoniac de concentration $C_b=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

a) Montrer que le pH de cette solution peut s'écrire $\text{pH}=7+\frac{1}{2}(\text{p}K_a+\log C_b)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

b) calculer le coefficient d'ionisation β de l'ammoniac dans cette solution.

3) On mélange un volume V de S_1 et un égal volume V de S_2 ; la réaction spontanée qui se réalise est-elle totale ? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

Exercice5:

On prélève $V_0=10\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_0=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; On ajoute un volume variable V d'eau distillée.

1) Proposer un montage pour réaliser cette expérience.

2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3) Soit C la nouvelle concentration de la solution. Etablir la relation entre C , C_0 , V_0 et V .

4) on mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de V .

V (mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,80	3,87
C						
pC=-logC						

Compléter le tableau. Tracer la courbe $\text{pH}=f(-\log C)$ et en déduire l'équation de la courbe obtenue.

a) Mettre cette équation sous la forme $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{constante}+\text{pC})$. En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et la constante d'acidité K_a .

Exercice6:

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration molaire volumique $C_a=5,0.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. (On posera $\text{p}C_a=-\log C_a$ et $C_a=10^{-\text{p}C_a}$). La constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est $K_a=6,31.10^{-5}$.

1) Donner les valeurs du $\text{p}K_a$ du couple et de $\text{p}C_a$.

- 2) En considérant que la quantité de matière d'ions OH^- présents est négligeable devant celle des ions H_3O^+ d'une part et puis d'autre part C_a très grande devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$, montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C_a)^{1/2}$; en déduire l'expression du pH de la solution et le calculer.
- 3) Définir le degré d'ionisation α d'un acide. Le calculer pour l'acide benzoïque dans la solution.
- 4) On considère, de façon plus générale, un acide de formule HA, de concentration molaire volumique C_a . La constante d'acidité du couple HA/A^- est K_a .
- En posant $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, établir l'équation $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$.
 - Dans le cas où la concentration est très inférieure à K_a $\{(C_a/K_a) \ll 1\}$, montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?
 - Dans le cas inverse $\{(C_a/K_a) \gg 1\}$, montrer que $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C_a)$. Conclure.

Exercice7:

Une solution aqueuse d'acide 2-bromopropanoïque noté HA_1 de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,2$. Une solution aqueuse d'acide 3-bromopropanoïque noté HA_2 de même concentration molaire que la solution précédente a un $\text{pH} = 2,7$.

- Ecrire les équations-bilan relatives aux actions des deux acides sur l'eau.
- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque solution.
- Calculer les coefficients de dissociation α_1 et α_2 des deux acides HA_1 et HA_2 dans les solutions étudiées.

La comparaison des valeurs de α_1 et α_2 suffit-elle pour classer les acides HA_1 et HA_2 suivant leur force ?

Justifier la réponse.

- Calculer $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$ relatifs aux deux couples.
- On donne le tableau suivant à compléter :

Acide	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA_1	HA_2
$\text{p}K_A$	4,9	1,5	2,2

Classer, par force croissante, les cinq acides. En déduire l'influence sur leur force :
 - du nombre d'atomes de brome dans la molécule ;
 - de la position des atomes de brome dans la molécule.

Exercice8:

On donne le tableau suivant :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rose	3-4,5	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6-7,6	bleu

- Déterminer le $\text{p}K_a$ des couples acide-base formant les indicateurs colorés.
- A partir de quelle concentration l'acide formique fait-il virer l'hélianthine au rose ? $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$.

C8 : Réactions acide faible-base forte et base faible-acide fort. Solution-tampon

Exercice1:

Soit une solution d'acide éthanoïque.

- 1) Etablir la relation qui lie α , C et K_a , où α représente le coefficient d'ionisation de l'acide éthanoïque dans la solution, K_a la constante d'acidité du couple acide acétique/ion éthanoate et C la concentration molaire volumique de la solution.
- 2) Montrer que pour un acide faible, α étant négligeable devant 1, le pH de la solution peut s'écrire : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$. Calculer pH pour $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ et $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3) On mélange un volume $V_1 = 3 \text{ L}$ de solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 2 \text{ L}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Montrer que la réaction qui a lieu est totale.
 - b) Calculer le pH de la solution obtenue.

Exercice2:

On introduit 4,83g d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1 litre de solution. Dans un bécher contenant 30mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. A chaque volume d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau ci-dessous :

$V_b(\text{mL})$	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

- 1) Tracer

la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_b de base versé.

Echelles : 1cm pour 5mL d'hydroxyde de sodium versé et 1cm pour 1 unité de pH.

- 2) Déduire graphiquement :
 - a) Une valeur approchée de la concentration molaire volumique C_a de la solution aqueuse d'acide. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide.
 - b) Le $\text{p}K_a$ du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.
- 3) Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté un volume $V_b = 28 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium.
- 4) On désire réaliser une solution-tampon de $\text{pH} = 4$ et de volume $V = 266 \text{ mL}$ à partir de l'acide considéré et de la solution de soude de concentration molaire volumique $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.
 - b) Proposer une méthode pour obtenir cette solution-tampon.

Exercice3:

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique

$C_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2,4$.

- 1) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.
- 2) Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.
- 3) Donner la définition selon Brönsted d'un acide.
- 4) Dans un bécher, on introduit un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution. On y ajoute un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,250 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - b) Calculer le volume V_E d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence acido-basique. Le pH de la solution est alors 8,3. Justifier, simplement, le caractère basique de la solution.
- 5) A la demi-équivalence le pH vaut 3,8. Montrer, en utilisant les approximations habituelles que cette valeur du pH est égale à celle du $\text{p}K_a$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.
- 6) Quand V_b devient très grand, largement supérieur à V_a , quelle est, alors, la valeur limite du pH de la solution ?

7) En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher.

Exercice 4: bac S2 2014

L'acide lactique, de formule $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ est souvent désigné comme le principal responsable des crampes musculaires des sportifs lors de leurs sprints. On le retrouve dans le lait, le vin....

Dans le lait, les bactéries présentes provoquent, au cours du temps, la transformation d'une partie du lactose en acide lactique.

Dans le vin l'acide lactique se forme lors de la fermentation malolactique au cours de laquelle s'opère la décarboxylation de l'acide malique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$.

1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation d'acide lactique dans le vin. **(0,5 pt)**

1.2. La présence d'acide lactique dans un lait est un indice de l'état de fraîcheur de ce lait. Plus la concentration d'acide lactique est élevée, moins le lait est frais. Par convention, dans l'industrie agro-alimentaire, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic ($^{\circ}\text{D}$). Un lait bien conservé (lait frais) présente une acidité Dornic inférieure à 18°D , ce qui correspond à une concentration massique de $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide lactique dans le lait.

Un laborantin du service d'hygiène se propose de déterminer l'état de fraîcheur d'un lait retrouvé sur le marché. Il dose $20,0 \text{ mL}$ du lait, additionnés de 100 mL d'eau distillée, par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire volumique $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphtaléine.

Le virage de l'indicateur est obtenu après addition d'un volume $V_{\text{bE}} = 8,4 \text{ mL}$ de base.

1.2.1 Faire le schéma annoté du dispositif de dosage. **(0,5 pt)**

1.2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction support de dosage du lait. Montrer, par un calcul, que cette réaction est totale. **(0,5 pt)**

1.2.3 Définir l'équivalence acido-basique puis en déduire la concentration massique C_m en acide lactique du lait étudié. Conclure sur l'état de fraîcheur du lait dosé. **(01,5 pt)**

1.2.4 Etant donnée la transformation, au cours du temps, d'une partie du lactose en acide lactique, sur quel facteur cinétique peut-on agir et comment afin d'avoir un lait frais? **(0,25 pt)**

1.2.5 En fait le lait étudié a un pH initial égal à $4,9$. Dresser un diagramme de prédominance puis dire quelle est la forme acide ou basique du couple acide lactique / ion lactate qui prédomine dans ce lait. **(0,75 pt)**

Données : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

$\text{pK}_a(\text{acide lactique/ion lactate}) = 3,9$; $K_a(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 10^{-14}$; $K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1$

Exercice 5 : bac 2013 S1

2.1 L'acide méthanoïque a pour formule semi-développé HCO_2H et pour masse molaire moléculaire $M(\text{HCO}_2\text{H}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Dans ce qui suit, la solution commerciale S_0 d'acide méthanoïque utilisée a une masse volumique $\rho = 1,15 \text{ kg.L}^{-1}$ et contient en masse $80,0 \%$ d'acide méthanoïque pur.

2.1.1 Montrer que la concentration C_0 de la solution commerciale S_0 est de l'ordre de 20 mol.L^{-1} . **(0,25 point)**

2.1.2 Un professeur propose, en TP, à un groupe d'élèves de préparer un volume. $V = 1,00 \text{ L}$ d'une solution S d'acide méthanoïque de concentration $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1.2.1 Déterminer le volume V_0 de la solution commerciale à prélever pour préparer la solution S . **(0,25 point)**

2.1.2.2 Décrire le protocole expérimental de préparation de la solution S **(0,5 point)**

2.1.2.3 La mesure du pH de la solution S obtenue montre que la concentration des ions hydronium est $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer que l'acide méthanoïque réagit partiellement avec l'eau. **(0,25 point)**

2.2 Pour réaliser le dosage de 10 mL de la solution S , on dispose au laboratoire de solutions aqueuses de soude (ou d'hydroxyde de sodium).

2.2.1 Ecrire l'équation chimique de la réaction support du dosage de l'acide méthanoïque par la soude. **(0,25 point)**

2.2.2 Calculer la constante de réaction K pour cette réaction support du dosage. Pourrait-on en déduire que cette réaction peut être utilisée pour doser l'acide ? **(0,5 point)**

2.2.3. Définir l'équivalence acido-basique. **(0,5 point)**

2.2.4. Pour réaliser le dosage le groupe d'élèves dispose sur la paillasse de deux solutions aqueuses de soude S_1 et S_2 de concentrations molaires respectives : $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est parmi les deux solutions de soude proposées, celle qui semble la plus adaptée au dosage ? Justifier votre réponse. **(0,5 point)**

Données : $\text{pK}_e = 14,0$; $\text{pK}_a(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,8$.

Exercice6 : bac S2 2012

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit un volume $V_0 = 20$ mL d'une solution S_0 d'un monoacide de concentration C_0 inconnue. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On dose la solution S ainsi obtenue à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage suivi au pH-mètre a permis d'obtenir le tableau de valeurs suivant :

V_b (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10,1	11,0	12,0	14,0	16,0
pH	2,2	2,6	2,8	3,1	3,4	4,4	9,6	10,6	10,9	11,2	11,4

- 1.1** Faire le schéma annoté du dispositif de dosage. (0,5 pt)
- 1.2** Tracer la courbe du pH du milieu en fonction du volume V_b d'hydroxyde de sodium versé (la courbe est à rendre avec la copie). (01 pt)
- 1.3** Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence. L'acide dosé est-il un acide faible ? Justifier. (01 pt)
- 1.4** Déterminer la concentration C_0 de la solution S_0 . (0,5 pt)
- 1.5** Au lieu de suivre le dosage au moyen d'un pH-mètre on utilise un indicateur coloré, l'hélianthine. Le début du virage de l'indicateur se produit pour un pH voisin de 3,3. Quelle erreur relative commet-on sur la concentration de S_0 si on arrête l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium dès le début du virage de l'hélianthine ? (0,5 pt)
- 1.6** Si on avait dosé 50 mL de la solution S avec la solution de soude à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ quel serait le volume équivalent ? Commenter le résultat. (0,5 pt)

Exercice7 : bac S1 2012

2.1 Une solution aqueuse d'un monoacide noté AH de concentration molaire $C = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH = 2,1.

2.1.1 Le monoacide AH est-il un acide fort ou faible? Justifier la réponse. (0,5 point)

2.1.2 Ecrire alors l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau. (0,25 point)

2.2 On prépare une solution en dissolvant une masse m d'un monoacide fort de masse molaire M dans un volume V d'eau pure. On négligera la variation de volume consécutive à la dissolution de l'acide.

2.2.1 Exprimer le pH de la solution en fonction de m , M et V . (0,25 point)

2.2.2 On mesure les pH de plusieurs solutions obtenues chacune par dissolution d'une masse m de cet acide dans un volume $V = 1\text{L}$ d'eau. Le graphe $\text{pH} = f(\log m)$ est reproduit en annexe [courbe (I)].

a) Montrer, à partir du graphe, que le pH peut se mettre sous la forme : $\text{pH} = a \log m + b$ où a et b sont des constantes dont on déterminera les valeurs. (0,5 point)

NB : il n'est pas demandé de rendre la courbe(I) avec la copie, on expliquera seulement l'exploitation qui en est faite pour répondre à la question posée.

b) Déduire des résultats précédents la masse molaire M de l'acide et l'identifier parmi les acides de formules : HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; HClO_3 (0,5 point)

Données : masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{S}) = 32$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{Cl}) = 35,5$

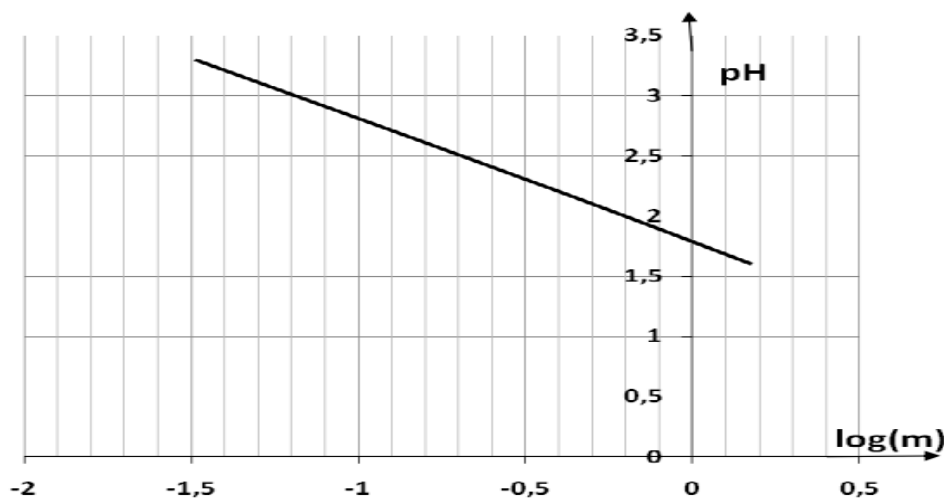
2.3 On prélève un volume $V_a = 20$ mL d'une des solutions de l'acide de pH = 2,1 et on y ajoute un volume

$V_b = 30$ mL d'une solution d'hydroxyde sodium de concentration molaire $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.3.1 Le mélange obtenu est-il acide, basique, ou neutre ? Justifier la réponse. (0,5 point)

2.3.2 Calculer le pH de ce mélange. (0,25 point)

2.3.3 Quel volume de la solution d'hydroxyde sodium devrait-on ajouter pour neutraliser exactement le volume d'acide prélevé? (0,25 point)



Exercice8: bac S2 2011

On dissout une certaine masse d'un acide carboxylique noté AH dans de l'eau distillée pour obtenir une solution S_A de volume $V_A = 50,0$ mL que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à $4,17 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange en fonction du volume V de la solution d'hydroxyde de sodium versé dans la solution S_A . On obtient la courbe jointe en annexe à la page 4 (figure 1). La température est supposée constante et égale à 25°C.

2.1 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence (Il n'est pas demandé de rendre la courbe avec la feuille de copie; on expliquera simplement la méthode utilisée). **(0,75 point)**

2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage. **(0,5 point)**

2.3 Déterminer la concentration molaire volumique de la solution S_A . **(0,5 point)**

2.4 Pour déterminer le pK_A du couple AH/A^- deux élèves utilisent des méthodes différentes.

2.4.1 L'un des élèves étudie la composition de la solution obtenue à la demi-équivalence.

Il en déduit une relation simple entre le pH et le pK_A et détermine alors le pK_A par méthode graphique.

a) Etablir la relation entre le pK_A et le pH de la solution à la demi-équivalence. **(0,5 point)**

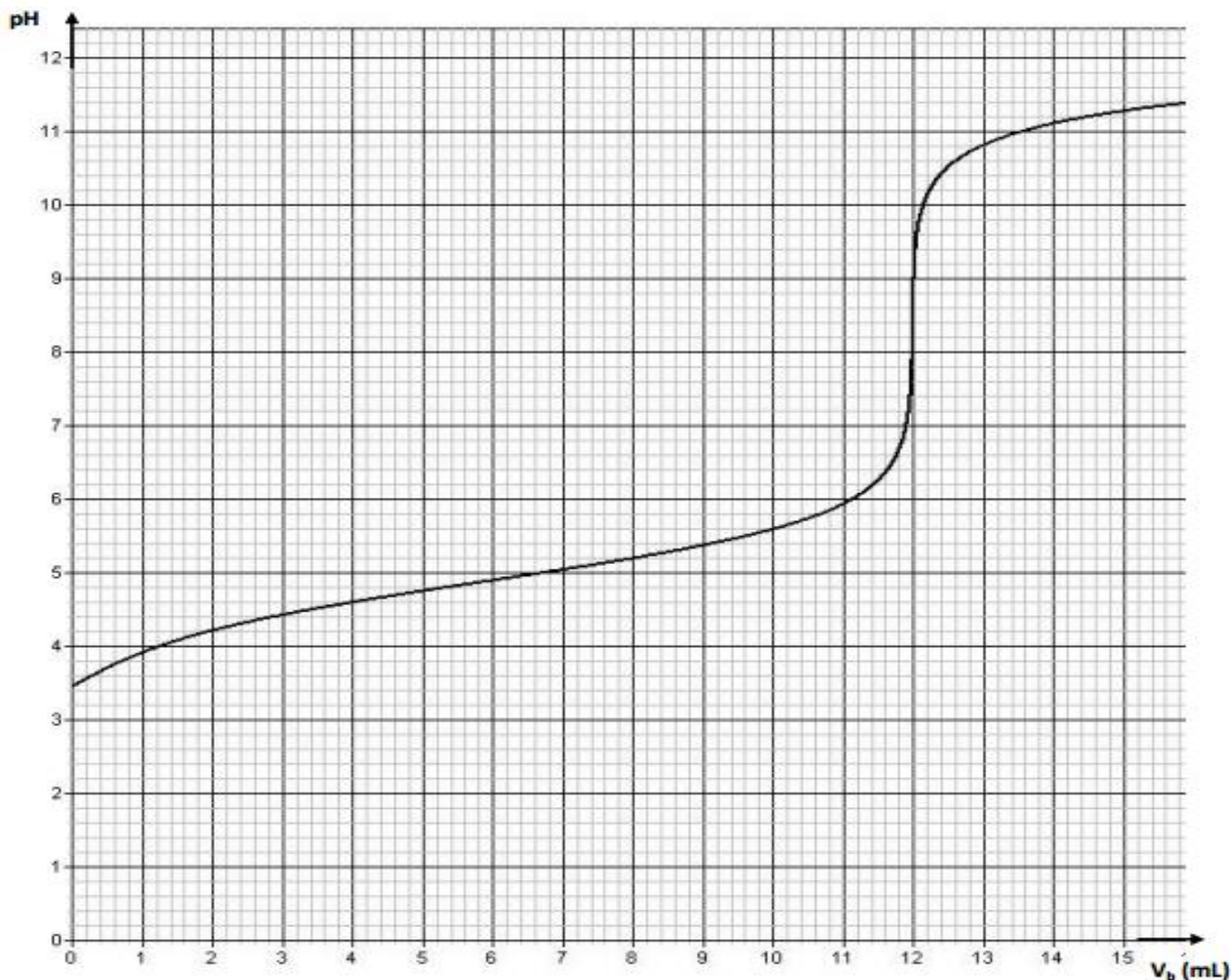
b) Retrouver la valeur du pK_A trouvée par cet élève (la courbe n'est pas à rendre). **(0,25 point)**

2.4.2 L'autre élève considère la solution obtenue à l'équivalence. Il explique le caractère basique de cette solution en considérant la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau. Il montre alors, en négligeant la concentration de l'acide formé par ladite réaction devant celle de l'ion carboxylate,

que la constante d'acidité peut s'exprimer par : $K_A = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot C_A V_A}{K_e (V_A + V_{BE})}$, relation où V_{BE} représente le volume de la solution d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et K_e le produit ionique de l'eau.

a) Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau. **(0,5 point)**

b) Retrouver l'expression de la constante d'acidité établie par l'élève. En déduire la valeur du pK_A que cet élève a pu trouver. Comparer avec la valeur trouvée en 2.4.1.b. Commenter **(01point)**



Exercice9: bac S2 2010

Un professeur de lycée cherche à faire identifier un acide carboxylique par un groupe d'élèves de son établissement. Pour cela il fait dissoudre 7,43 g de l'acide, noté AH, dans 1 L d'eau pure. De la solution ainsi préparée, les élèves prélèvent un volume $V = 20$ mL, qu'ils dosent avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. En notant V_b le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé dans la solution d'acide, ils obtiennent le tableau de mesures suivant, dans les conditions standard :

V_b (mL)	0	1	2	3	6	10	12	15	17	19
pH	3,0	3,7	4,0	4,2	4,5	4,9	5,1	5,3	5,6	6,2

V_b (mL)	19,5	20	20,5	21	23	25	27	30
pH	6,5	8,7	11,0	11,3	11,8	12,0	12,1	12,2

- 1.1** Faire le schéma annoté du dispositif expérimental permettant de réaliser le dosage de la solution d'acide. **(0,75 pt)**
- 1.2** Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide AH et la solution d'hydroxyde de sodium. **(0,25 pt)**
- 1.3** Tracez la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ (à rendre avec la feuille de copie).
Echelles : en abscisses 1cm pour 2 mL ; en ordonnées 1cm pour 1 unité de pH. **(0,75 pt)**
- 1.4** Déterminer la concentration de la solution de l'acide carboxylique AH et le pKa du couple AH/A^- . **(0,5 pt)**
- 1.5** En déduire la masse molaire et la formule brute de l'acide AH **(01 pt)**
- 1.6** Le professeur donne aux élèves un extrait d'une liste d'acides avec les pKa des couples correspondants.

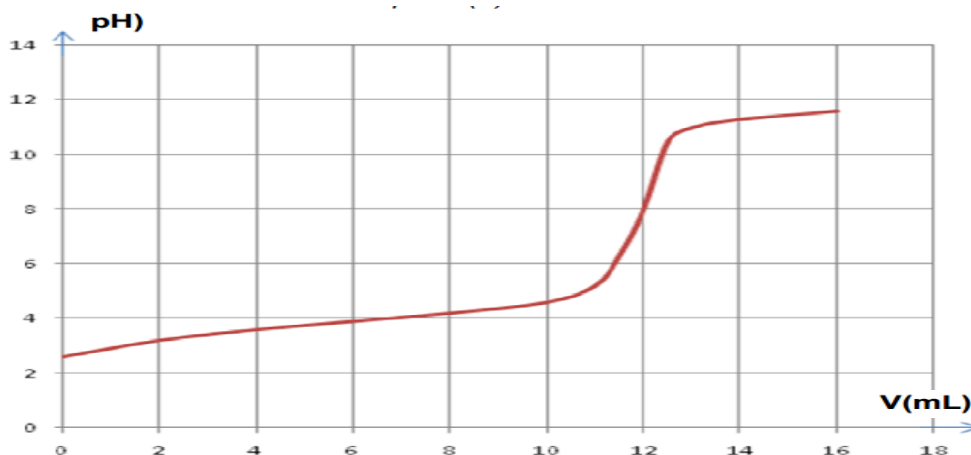
Noms	pKa du couple
Acide chloroéthanoïque	2,87
Acide benzoïque	4,20
Acide propanoïque	4,90
Acide méthanoïque	3,80

Identifier l'acide AH à partir des informations du tableau. Ce résultat est-il en accord avec la formule brute trouvée à la question 1.5 ? **(0,75 pt)**

Exercice10: bac S1 2010

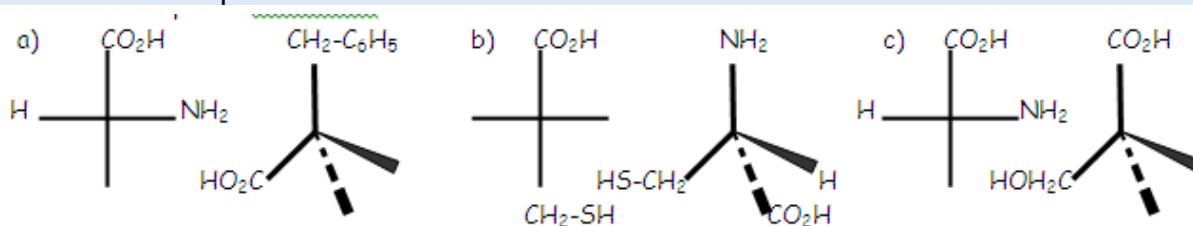
Sous l'action de ferments lactiques, le lactose contenu dans le lait se transforme en acide lactique. A 25°C , si la teneur en acide lactique dépasse 5 g.L^{-1} , le lait se caille (la caséine coagule, le lait se sépare en caillé et sérum, l'acide lactique se retrouve dans le sérum). Le dosage de l'acidité du lait permet d'apprécier son état de conservation. On admettra que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$.

- 2.1** Expliquer pourquoi la molécule d'acide lactique est chirale. Donner la représentation des deux énantiomères de l'acide lactique. **(0,75 pt)**
- 2.2** On se propose de doser l'acide lactique présent dans un lait non pasteurisé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; mais on dispose d'une solution S_0 d'hydroxyde de sodium de concentration bien connue $C_0 = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.
A partir de la solution S_0 , décrire le protocole expérimental permettant de préparer 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium S de concentration molaire $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ qui servira pour le dosage. **(0,75 pt)**
- 2.3** Dans un bécher, on verse 20 mL de lait. On remplit une burette de la solution S d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ puis on verse progressivement cette solution dans le bécher. Les mesures de pH ont permis de tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ où V est le volume de soude ajouté (voir courbe à la page 5).
- 2.3.1** Déterminer les coordonnées du point équivalent. On explicitera la méthode utilisée. **(0,75 pt)**
- 2.3.2** Déterminer la concentration de l'acide lactique dans le lait étudié. En déduire la masse d'acide lactique par litre de lait. Le lait étudié est-il caillé ? Justifier. **(0,75 pt)**

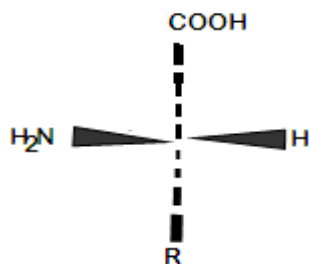


C9 LES ACIDES α -AMINES

Exercice1: A chaque formule en perspective est associée sa représentation de Fischer. Compléter les formules incomplètes suivantes :



Exercice2: On forme un dipeptide en faisant agir la valine sur un acide α -aminé A de formule où R- est de la forme C_nH_{2n+1} -.



- 1) Donner la représentation de Fischer de l'acide α -aminé A. A quelle série, D ou L, A appartient-il ?
- 2) Déterminer R- sachant que la masse molaire du dipeptide est $M=188g$.
- 3) Ecrire la formule semi-développée du dipeptide, sachant que pour l'obtenir, on a réalisé la synthèse en bloquant la fonction amine de A et la fonction acide carboxylique de la valine. Comment procéder pour bloquer cette fonction acide ?

Exercice3:

L'analyse d'un composé organique $C_xH_yO_2N$ donne les pourcentages massiques suivants : C :32% ; H :6,67% et N :18,67%.

- 1) Déterminer la formule brute de ce composé. Ecrire les formules semi-développées.
- 2) Le composé est en fait un acide α -aminé, donner son nom dans la nomenclature officielle.
- 3) A cet acide α -aminé correspond-il des antipodes ou inverses optiques ? Pourquoi ?
- 4) Dans la solution aqueuse de l'acide α -aminé, quel ion particulier trouve-t-on ? Donner les deux couples acide-base correspondant à cet ion et écrire les demi-équations protoniques.
- 5) On dispose de solutions aqueuses de l'acide α -aminé, d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium de même concentration $C=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) On prélève 5mL de la solution d'acide α -aminé que l'on mélange avec 2,5mL de solution chlorhydrique, le pH du mélange est 2,4. Sachant que le pH isoélectrique de l'acide α -aminé est 6, on demande les valeurs pK_{A1} et pK_{A2} des deux couples acide-base de la question précédente.
 - b) Quel est le pH d'un mélange de 5mL de la solution d'acide α -aminé avec 2,5mL de la solution de soude ?
 - c) Préciser l'espèce majoritaire dans la solution d'acide α -aminé lorsque son pH prend les valeurs 1,5 ; 6,0 ; 11. Justifier sans calculs.

Exercice4:

La leucine est un composé organique de formule semi-développée : $(CH_3)_2CH - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$.

- 1) Préciser la nature de composé et donner son nom systématique.
- 2) La molécule de la leucine est-elle chirale ? Si oui, donner et nommer les représentations de Fischer de la leucine.
- 3) On fait réagir la leucine avec un acide α -aminé $R - CH(NH_2) - COOH$. On obtient un dipeptide dont la masse molaire est égale à $202g.mol^{-1}$.
 - a) Déterminer la formule semi-développée et donner le nom systématique de cet acide α -aminé.
 - b) Préciser, en justifiant, le nombre de dipeptides que le mélange des acides, ci-dessus cités, permet d'obtenir (les formules ne sont pas demandées).
- 4) On veut synthétiser uniquement le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide N-terminal. Préciser les différentes étapes de cette synthèse et nommer le dipeptide obtenu. Donner la définition d'une liaison peptidique. A quelle fonction chimique appartient-elle ? Représenter la liaison peptidique du dipeptide précédent.

Exercice 5 Bac TS_{1,2,3} 2015)

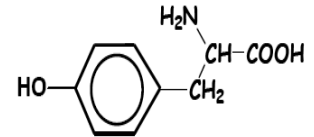
La tyrosine est l'un des composés organiques participant à la biosynthèse des protéines. Elle intervient dans la synthèse de la mélanine, le pigment naturel de la peau et des cheveux. Elle est considérée comme un antioxydant et a aussi une action sur la dépression ou l'anxiété. Dans ce qui suit, on se propose de retrouver la formule brute de la tyrosine que l'on peut noter $C_xH_yO_zN_t$ et d'étudier quelques unes de ses propriétés chimiques.

1) La combustion de 648 mg de tyrosine donne 1,42 g de dioxyde de carbone et 354 mg d'eau. On suppose que l'hydrogène du composé est complètement oxydé en eau et le carbone en dioxyde de carbone.

A partir des résultats de cette combustion, calculer les pourcentages massiques de carbone et d'hydrogène dans la tyrosine. En déduire la formule brute de la tyrosine sachant que sa molécule contient un seul atome d'azote et que sa masse molaire est de 181 g.mol^{-1} .

2) La formule semi-développée de la tyrosine est écrite ci-contre :

Recopier la formule et encadrer le groupe fonctionnel caractéristique des acides α -aminés présent dans la molécule de tyrosine.



3) Dans la suite on adopte pour la formule semi-développée de la tyrosine l'écriture simplifiée

$\mathcal{R} - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ et on suppose que le groupement \mathcal{R} ne participe à aucune réaction.

a) Montrer que la molécule de tyrosine est chirale puis donner les représentations de Fischer des configurations L et D de la tyrosine.

b) En solution aqueuse, la tyrosine existe sous la forme d'un amphion.

Ecrire la formule semi-développée de l'amphion et indiquer les couples acide/base qui lui correspondent.

c) En solution aqueuse, il existe une valeur de pH appelé pH du point isoélectrique, notée pH_i , où la concentration de l'amphion est maximale. Les pK_a des couples acide/base associés à l'amphion ont les valeurs $pK_{a1} = 2,2$ et $pK_2 = 9,1$.

Etablir la relation entre pH_i , pK_{a1} et pK_{a2} . En déduire la valeur de pH_i pour la tyrosine.

4) On désire synthétiser un dipeptide à partir de la tyrosine et de l'alanine de formule $\text{CH}_3 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$.

a) Indiquer le nombre de dipeptides qu'on peut théoriquement obtenir à partir d'un mélange de tyrosine et d'alanine.

b) Indiquer les différentes étapes de la synthèse du dipeptide tyrosine-alanine où la tyrosine est N-terminal.

On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : $M(O) = 16$; $M(N) = 14$; $M(C) = 12$; $M(H) = 1$.

Exercice 6 (Bac TS_{1,2,3} 2017)

Plus on est âgé, moins les protéines sont assimilées et bien utilisées par le corps.

En ajoutant de la leucine à l'alimentation et aux protéines, le corps retrouve sa capacité d'assimilation et d'utilisation des protéines. On peut trouver la leucine en quantité notable dans les arachides, le riz, le thon, le filet de bœuf...

Dans ce qui suit on se propose d'étudier la structure de la leucine et quelques-unes de ses propriétés.

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

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$$

1.1.1. Donner le nom de la leucine dans la nomenclature officielle. La molécule de leucine est-elle chirale ? Justifier la réponse. **(0,5 pt)**

1.1.2. La D-leucine présente des propriétés antalgiques utilisées en médecine dans le traitement de la douleur. La L-leucine a une saveur sucrée et elle est utilisée comme additif alimentaire. Ecrire les représentations de Fischer de la L-leucine et de la D-Leucine. **(0,5 pt)**

1.2. Dans une solution aqueuse de leucine il existe, entre autres espèces chimiques, un ion dipolaire appelé amphion ou zwitterion.

1.2.1 Ecrire la formule semi-développée de cet amphion. **(0,25 pt)**

1.2.2 L'amphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base. **(0,5 pt)**

1.2.3 On considère la solution particulière de leucine dans laquelle la concentration de l'acide conjugué de l'amphion est égale à celle de la base conjuguée de l'amphion. Le pH de cette solution est appelé pH isoélectrique, noté pHi.

1.2.3.1 Etablir l'expression de pHi en fonction des pka des deux couples acide/base associés à l'amphion que l'on notera pka₁ et pka₂. La valeur de pHi dépend-elle de la concentration totale en acide aminé ? **(0,25 pt)**

1.2.3.2 Sachant que pour la leucine pHi = 6,0 et que le pka de l'un des couples est 9,6, en déduire le pka de l'autre couple acide/base. **(0,25 point)**

1.3. On fait réagir la leucine avec un acide α-aminé A de formule R-CH(NH₂)-COOH où R est un radical alkyle. On obtient un dipeptide de masse molaire 202 g.mol⁻¹.

1.3.1. Déterminer la formule semi-développée de l'acide α-aminé A. **(0,25 pt)**

1.3.2. On considère le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide α aminé N-terminal. Ecrire la formule semi-développée de ce dipeptide. Préciser les différentes étapes de la synthèse de ce dipeptide (il n'est pas demandé d'écrire les équations de réaction de ces étapes). **(0,5 pt)**

M(C)= 12 g.mol⁻¹ ; M(O)= 16 g.mol⁻¹ ; M(H)= 1 g.mol⁻¹ ; M(N)= 14 g.mol⁻¹.