

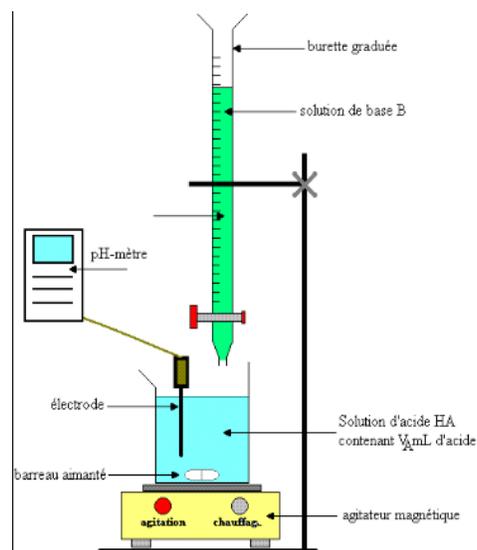
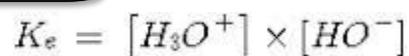


MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE
INSPECTION D'ACADEMIE DE ZIGUINCHOR
LYCEE DE KAFOUNTINE



COLLECTION HANAFIYA N°1

LA CLE DE VOUTE DE LA
REUSSITE



**FASCICULE DE CHIMIE
TERMINALE S**

Réalisé par

M. Ahmad NDIAYE

Professeur de sciences physiques au LYCEE DE KAFOUNTINE

➤ **SOMMAIRE PROGRAMME DE CHIMIE TERMINALE S1 ET S2 :**

CHAPITRE		
Numéro	Titre	Horaire
Chimie organique		
C1	Alcools	
C2	Amines	
C3	Acides carboxyliques et dérivés	
Cinétique chimique		
C4	Cinétique chimique	
Réaction Acido-Basiques en solution aqueuse		
P5	Autoprotolyse de l'eau, PH d'une solution aqueuse, Indicateurs colorés	
C6	Acide fort – Base forte, Réaction entre acide fort et base forte ; Dosage	
C7	Acides et bases faibles – couples Acide-base - constante d'acidité et classification des couples acide-base.	
C8	Réaction acide faible / base forte et (vise versa), effet tampon, Dosage	
C9	Acides α aminés (éléments de stéréochimie)	

LES ALCOOLS

Exercice 1

1-Nommer les composés suivants :

a) $\text{CH}_3\text{—CH—CH—OH}$ C_2H_5	e) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—OH}$
b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3$ OH	f) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$
c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$
d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	h) 

2-Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| a) 2-méthylbutan-1-ol | e) 2-éthyl-3-méthylbutanal |
| b) 3,4-diméthylpentan-2-ol | f) 2,2-diméthylpentan-3-one |
| c) acide 3-méthylbutanoïque | g) éthane-1,2-diol |
| d) 2,3,4-triméthylpentan-3-ol | h) 3-méthylpentanoate d'isopropyle |

Exercice 2

L'addition d'eau à un alcène A conduit à un ou plusieurs alcools noté B. ce dernier contient en masse 21 % d'élément oxygène $C_nH_{2n} + H_2O$ donne $C_nH_{2n+2}O$

- 1- Quelle est la formule brute de B ?
- 2- L'alcool B contient un carbone asymétrique. Identifier B.
- 3- Quels alcènes conduisent à B par addition d'eau ?

Exercice 3

L'hydrolyse de A ($C_9H_{10}O_2$) conduit à un acide carboxylique C et à un alcool D.

- 1- Quelle fonction chimique possède A ? La formule de C est $C_2H_4O_2$.
- 2- Donner son nom et écrire sa formule semi-développée.
- 3- Quelles sont les caractéristiques de la réaction ci-dessus ?
- 4- Quelle est la formule brute de D, Il s'agit d'alcool benzylique, écrire sa formule semi-développée.
- 5- Ecrire la formule semi-développée de A.

Exercice 4

- 1-Un mono alcool saturé A a pour masse molaire $M_A = 74g/mol$.
 - a- Quelle est sa formule brute. En déduire ses différents isomères.
 - b- L'oxydation ménagée de A par une solution de dichromate de potassium en milieu acide conduit à un composé B qui réagit avec la DNPH mais est sans action sur la liqueur de fehling. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool A.
 - c- Montrer que A est une molécule chirale
 - d- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de A en B. Donner le nom de B.
- 2- L'action d'un mono acide carboxylique saturé R-COOH sur l'alcool A conduit à un corps E de formule brute $C_5H_{10}O_2$.
 - a- De quel type de réaction s'agit-il ? Quelles sont ses caractéristiques ? Quel serait l'effet d'une élévation de température sur cette réaction ?
 - b- Ecrire l'équation bilan générale de cette réaction.
 - c- En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique utilisé.
 - d- Donner la formule semi-développée et le nom du corps E formé.
- 3- Au départ on avait mélangé 7,4g de A et 4,6g de l'acide R-COOH. Quelle masse de corps E obtient en fin de réaction.

On rappelle que la limite d'estérification pour un mélange équimolaire acide carboxylique-alcool est environ :

66% si l'alcool est primaire ; 60% s'il est secondaire ; 5% si l'alcool est tertiaire.

Exercice 5

On veut identifier un corps A dont la molécule est à chaîne carbonée saturée et ne possède qu'une seule fonction organique.

- 1- Quand on fait réagir l'acide méthanoïque sur le corps A, il se forme de l'ester et de l'eau.
 - a- Quel est le nom de cette réaction ?
 - b- Ecrire l'équation bilan de la réaction (On utilisera pour A sa formule générale) ; quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
 - c- A l'état initial, on avait mélangé $v = 150mL$ d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire $c = 5.10^{-1}mol/L$ avec $m_A = 3,70g$ du corps A.

A l'équilibre, il reste $n'_1 = 5.10^{-2}mol$ d'acide méthanoïque et $m'_A = 1,85g$ du corps A qui n'ont pas réagi.

- A partir de ces données, montrer que la masse molaire moléculaire du corps A est $M_A = 74g/mol$.
- En déduire les formules semi-développées possibles du corps A
- Une autre étude a montré que la molécule de A est chirale. Quel est le nom du corps A ?

- 2- Le dichromate de potassium en milieu acide a été utilisé pour déterminer la quantité de matière du corps A qui n'avait pas réagi. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation du corps par le dichromate

Les couples redox mis en jeu sont : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Exercice 6

1: On considère un corps pur, liquide, de nature inconnue. On se propose de déterminer sa nature. Pour cela, on réalise quelques expériences dont on note les résultats.

- Une solution aqueuse du corps peut être considéré comme un isolant.
- Le sodium peut réagir sur le corps en produisant un dégagement de dihydrogène
- Le corps peut subir une déshydratation conduisant à la formation d'un alcène.

1-1 : Donner la nature du corps considéré.

1-2 : Sachant qu'il est saturé et comporte n atomes de carbones, donner sa formule brute générale.

2: Le corps possède en masse 13,51% d'hydrogène. Déterminer :

2-1 : Sa formule brute

2-2 : Ses quatre formules semi-développées possibles et les nommer.

3: A fin d'identifier les différents isomères (a), (b), (c), (d), du composé on réalise d'autres tests supplémentaires.

- L'isomère (a) n'est pas oxydable de façon ménagée.
- Les isomères (a) et (b) dérivent d'un alcène A_1 par hydratation.
- L'oxydation ménagée de (d) par un excès d'une solution de dichromate de potassium conduit à la formation d'un composé organique A_2 qui n'a aucune action sur la D.N.P.H.

3-1 : Identifier chaque isomère.

3-2 : Donner les formules semi-développées des composés A_1 et A_2 puis les nommer

3-3 : Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de (d) sachant que les couples qui interviennent sont : A_2/d et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

4: On introduit dans un tube 3,7g de l'isomère (a) et 4,4g du composé organique A_2 Le tube est scellé et chauffé.

4-1 : Ecrire l'équation bilan de la réaction du composé A_2 sur l'isomère (a).

4-2 : Quel est le nom du produit organique A_3 obtenu ?

4-3 : Donner les principales caractéristiques de cette réaction.

4-4 : Après plusieurs jours, la quantité de A_2 restant est isolé puis dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 2\text{mol/L}$. Il faut verser un volume $V_b = 23,8\text{cm}^3$ de cette solution pour atteindre l'équivalence.

- Quel est le pourcentage de (a) transformé lors de la réaction ?

Exercice 7 :

Soit un alcool note B dont la formule brute est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

1.1 Donner les 8 formules semi-développées des différents alcools ayant la formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ et préciser leur nom.

1.2 Des analyses montrent que la molécule B est ramifiée et possède un atome de carbone lié à quatre autres atomes ou groupes d'atomes différents. Aussi l'oxydation ménagée de B par le permanganate de potassium en milieu acide donne, entre autres, un acide carboxylique.

1.2.1 Montre, en justifiant votre réponse, que B est le 2-méthylbutan-1-ol

1.2.2 Qu'appelle-t-on carbone asymétrique ? Indiquer l'atome de carbone asymétrique dans la formule semi-développée de B.

1.2.3 Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique obtenu par oxydation ménagée de B. Ecrire les demi-équations puis l'équation bilan de la réaction d'oxydation ménagée de l'alcool B par l'ion permanganate en milieu acide.

1.3 On fait réagir l'acide éthanoïque avec l'alcool B.

1.3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit organique obtenu à la fin de la réaction. Préciser les caractères de cette réaction.

1.3.2 Les masses utilisées de l'acide éthanoïque et de l'alcool B sont respectivement $m_A = 15$ g et $m_B = 22$ g. Calculer la masse du produit organique obtenu à la fin de la réaction sachant que le rendement que le rendement de la réaction est 66.7%.

1.4 Il existe des méthodes plus avantageuses pour préparer le produit organique obtenu à la question 2.3. Lesquelles ? En quoi sont-elles plus avantageuses ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondant à l'une de ces méthodes.

Exercice 8:

A. Etude préliminaire

L'hydratation d'un alcène D conduit à un produit A, renfermant en masse 21,62 % d'oxygène.

- 1) Quelle est la fonction chimique du produit A ?
- 2) Calculer la masse molaire du composé A. Déterminer sa formule brute.
- 3) Indiquer les différentes formules semi-développées possibles de A. les nommer.

On se propose d'identifier le composé A par deux méthodes différentes.

B. Première méthode

Le produit A est oxydé, en milieu acide par du dichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine mais sans action sur le réactif de Schiff.

- 1) En déduire, en le justifiant, la formule semi-développée de B et le nom du composé.
- 2) Donner les formules semi-développées et les noms des composés A et D.
- 3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A par le dichromate de potassium.
- 4) Quelle est la masse de dichromate de potassium nécessaire pour oxyder complètement 2g du composé A ? On donne : $M(K_2Cr_2O_7) = 294$ g/mol

C. Deuxième partie

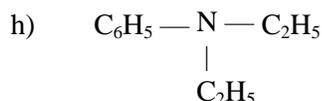
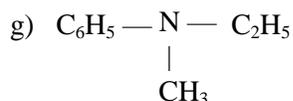
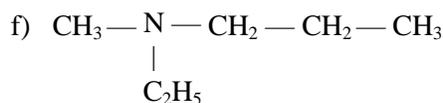
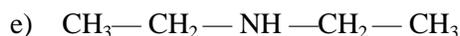
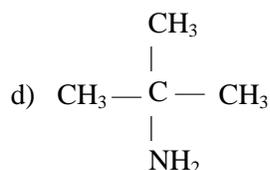
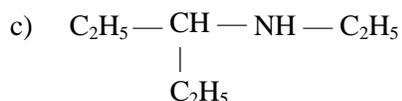
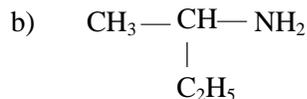
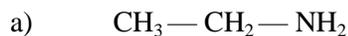
On introduit dans un tube 14,8g du produit A et 0,2 mol d'acide éthanoïque. Le tube est scellé et chauffé.

- 1) Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?
- 2) Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 2$ mol.L⁻¹. Il faut utiliser un volume $V = 40$ mL de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.
 - 2.1 Quel est le pourcentage du composé A estérifié ?
 - 2.2 Quel est le composé A sachant que la limite d'estérification, pour un mélange équimolaire acide éthanoïque-alcool, est environ 67% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire, 2 à 5% si l'alcool est tertiaire ? Justifier la réponse.

LES AMINES

Exercice 1

1°) Nommer les composés suivants :



2°) Ecrire les formules développées des amines suivants triméthylamine ; butan-2-amine ;

N, N-Diméthylpropylamine ; N-éthyl-N-méthylpropylamine ; N, N Diéthylisopropylamine

Exercice 2

Donner pour chacune des formules brutes qui suivent, les formules semi-développées des amines correspondantes.



Préciser le nom et la classe de chaque amine.

Exercice 3

L'analyse de 0,45g d'un composé organique azote donne 0,63g d'eau, 0,88g de dioxyde de carbone et 0,17g d'ammoniac.

D'autre part, 1 litre de ce composé à l'état gazeux pèse 2g dans les conditions normales. Quelles sont les formules développées que l'on peut attribuer à ce composé ?

Quelle est la formule développée de l'amine notée A s'il est primaire.

On dissout une certaine quantité de A dans de l'eau. La solution obtenue est divisée en deux parties.

Dans l'une des parties on y met quelques gouttes de phénoltaléine. Quelle teinte prend la solution ?

Dans l'autre partie on y verse une solution d'acide chlorhydrique. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

Ecrire l'équation de la réaction de la dissolution de A dans l'eau.

Exercice 4

On considère une amine aromatique de formule générale C_xH_yN ne comportant qu'un seul cycle.

- 1) Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.
- 2) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08 %.
 - 2.a- Déterminer n.
 - 2.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'iodométhane ? *On supposera que l'amine de départ est en excès.*

Indication : La réaction se poursuit jusqu'à la formation de l'amine tertiaire correspondant.

Exercice 5

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

- 1) Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- 2) Une masse $m = 15$ g d'une telle amine contient 2,9 g d'azote.
 - 2.a- Déterminer la formule brute de l'amine.
 - 2.b- Ecrire les formules développées des isomères possibles des monoamines primaires compatibles avec la formule brute trouvée.
- 3) On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée.
 - 3.a- Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.
 - 3.b- On verse quelques gouttes de phénolphthaléine dans un échantillon de la solution préparée.

Quelle est la coloration prise par la solution ?

(On rappelle que la phénolphthaléine est incolore en milieu acide et rose violacée en milieu basique)

Exercice 6

1-On considère un composé organique A essentiellement formé de carbone, d'hydrogène et d'azote de formule brute $C_xH_yN_z$.

La combustion d'une masse $m = 0,2500$ g de A, donne une masse $m' = 0,5592$ g de dioxyde de carbone.

La destruction d'une même masse de A, libère un volume $V = 0,0952$ L d'ammoniac ; volume mesuré dans les conditions normales.

Par ailleurs la densité de vapeur de A est voisine de 2,03.

- a- Déterminer la composition centésimale massique du composé
 - b- Calculer sa masse molaire.
 - c- Déterminer sa formule brute. En déduire que A est une amine aliphatique.
- 2- Pour confirmer les résultats de la question 1-c, on dissout une masse $m = 14,75$ g de A dans 500mL d'eau. On prélève 20mL de cette solution que l'on dose en présence de bleu de bromothymol, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c_a = 1$ mol/L. Le virage de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume $v_a = 10$ cm³ d'acide versé.
- a- Déterminer la concentration molaire de la solution de A.
 - b- Déterminer la masse molaire de A et en déduire sa formule brute.
- 3-a- Ecrire les différentes formules semi-développées possibles de A et les nommer. On précisera leur classe.
- 3-b- Identifier le composé A sachant qu'il est de classe tertiaire.
- 3-c- Ecrire l'équation bilan de la dissolution de A dans l'eau. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ?

- 3-d- Quelle teinte a pris la solution de A en présence du B.B.T ?
 3-e- Ecrire l'équation bilan de la réaction de A sur l'iodométhane. Donner le nom du produit obtenu. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ?

Données : Masse molaire atomique en g/mol : H= 1 ; C= 12 ; N= 14. Volume molaire : $V_0=22,4\text{L/mol}$

Exercice 7:

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.

- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution d'amine. En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.
- Quelles sont les formules semi-développées possibles de A? Les nommer.
- On sait par ailleurs que la molécule de l'amine A est chirale. Ecrire sa formule semi-développée.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine A et l'eau.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

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

I) Ecrire les formules semi-développées des noms suivants :

- a) acide 3,4-diméthylpentanoïque ; b) acide butanoïque ; c) N-éthyl N-méthyléthanamide
 d) chlorure de 3-phénylbutanoyle ; e) anhydride benzoïque ; f) N-éthyl-2-méthylpentanamide ; g) benzoate de 2-méthylpropyle ; h) pentanoate de 2-méthylbutyle ;
 i) anhydride éthanoïque et propanoïque ; j) benzoate de benzyle

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

- a) chlorure de propanoyle + A \rightarrow propanoate de méthyle + B
 b) acide benzoïque + $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{C}$
 c) éthanoate de propyle + D \rightarrow éthanoate de sodium + propan-1-ol
 d) acide éthanoïque + chlorure d'éthanoyle $\rightarrow \text{E} + \text{HCl}$
 e) chlorure d'éthanoyle + N-méthylamine $\rightarrow \text{F} + \text{G}$
 f) anhydride éthanoïque + aniline $\rightarrow \text{H} + \text{I}$
 g) chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium $\rightarrow (\text{Na}^+, \text{Cl}^-) + \text{J}$
 h) anhydride éthanoïque + méthanol \rightarrow acide éthanoïque + K
 i) acide 2-méthylpropanoïque + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{L} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
 j) acide éthanoïque + $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{M} + 2\text{HPO}_3$

Exercice 2 : A est un alcène comportant 4 atomes de carbone On effectue les réactions suivantes à partir de A :

$\text{A} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B}$, **unique** produit de la réaction ; B + solution de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique $\longrightarrow \text{C}$;

$\text{C} + \text{DNPH} \longrightarrow \text{D}$, solide cristallisé jaune (DNPH=dinitro-2,4-phénylhydrazine) ;

C ne réagit pas sur la liqueur de Fehling

A' est un isomère de A :

$\text{A} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B} + \text{B}'$

B et B' sont isomères l'un de l'autre ; B est nettement prépondérant

B' _____ → C'
C' + DNPH _____ → D solide cristallisé jaune
C' réagit avec la liqueur de Fehling

C' _____ → E, qui jaunit le bleu de bromothymol, en solution aqueuse.

Déterminer la nature et la formule développée des différents composés A, B, C, A', B', C', E.
Nommer les produits chimiques correspondants.

Exercice 3 : 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 énergétique, 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 développée de E ?
5. On peut obtenir un ester soit :
 - a) - par action de D sur A
 - b) - par action de E sur A

Ecrire les équations des réactions.

Exercice 4 : On considère un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée A de formule $R - COOH$. Afin de l'identifier, on provoque un certain nombre de réactions chimiques ayant A comme point de départ. Dans un premier temps on transforme entièrement une masse m_A de l'acide carboxylique A en son chlorure d'acyle B. On isole le composé B et on en fait deux parts de masses égales.

1°) *Première série d'expériences :*

- a) On hydrolyse complètement la première part de B. La réaction est rapide, totale et exothermique. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b) Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli puis dissout dans de l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de BBT. Le virage du BBT est observé après avoir versé un volume $V = 19,9 \text{ cm}^3$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que $m_A = 2,96 \text{ g}$ calculer la masse molaire M_A

2°) *Deuxième série d'expériences.*

On fait réagir sur la deuxième part du chlorure d'acyle B une solution concentrée d'ammoniac. La réaction est rapide et totale. On obtient un solide cristallisé blanc C insoluble dans l'eau

- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b) Quelle est la fonction chimique de C ?
- c) La détermination expérimentale de la masse molaire de C donne : $M_C = 73,0 \text{ g mol}^{-1}$, déterminer M_A . Vérifier qu'il est en accord avec la question 1°)
- d) En déduire la formule semi-développée de A ainsi que son nom.

Exercice 5 : On désigne par A un acide carboxylique à chaîne saturée.

1°) On désigne par n le nombre d'atome de carbones contenus dans le radical R fixé au groupe carboxyle. Exprimer, en fonction de n, la formule générale de cet acide.

- 2°) On désigne par B un alcool de formule brute CH_4O . Préciser la seule formule développée possible, la classe et le nom de cet alcool.
- 3°) L'acide A est estérifié par l'alcool B. A partir de la formule de l'acide A (déterminée à la question 1°), Ecrire l'équation de cette réaction. Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est 88 g. mol^{-1} , déterminer la formule exacte et le nom de A.
- 4°) On désigne par C le chlorure d'acyle correspondant à A et par D anhydride correspondant aussi à A, Quelles sont les formules semi-développées de C et D. Expliquer comment on obtient ces formules à partir de celle de l'acide A.
Préciser les différences importantes qui existent entre l'action de A sur B et celles de C sur B et D sur B. On écrira les équations des réactions.
- 5°) On fait réagir A sur une amine aliphatique E on obtient après chauffage un composé organique F de masse molaire $M = 101 \text{ g/mol}$.
- Déterminer la formule brute de F ainsi que ses différentes formules semi-développées.
 - Sachant que E est une amine de classe secondaire identifier F et le nommer en déduire la formule semi-développée et le nom de E.
- Pour toute fin utile** : Masses molaires atomiques : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; N = 14g/mol.

Exercice 6

- 1°) Un composé organique X a pour formule brute $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$ l'hydrolyse de X donne un acide carboxylique A et un alcool B. L'acide A réagit avec le pentachlorure de phosphore PCl_5 pour donner un composé organique C. Par action de l'ammoniac sur C, on obtient un composé organique D à chaîne carbonée saturée, non ramifiée, de masse molaire moléculaire $M = 59 \text{ g/mol}$.
- Préciser les fonctions chimiques de X, C et D.
 - Donner les formules semi-développées et les noms de D, C et A.
 - Ecrire les formules semi-développées possibles de X et les nommer.
- 2°) L'alcool B est oxydée par une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Il se forme un composé organique E donnant un précipité jaune avec la D.N.P.H mais ne réagit pas avec le réactif de Schiff.
- Donner la formule semi-développée et le nom de E, B et X.
 - Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de B par le permanganate. On donne les couples rédox : E / B ; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
 - Ecrire l'équation de la réaction de saponification de X.
 - Ecrire l'équation de la réaction de déshydratation de A en présence de P_4O_{10} puis donner le nom du composé obtenu.

Données : masses molaires atomiques : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; N = 14

Exercice 7

- 1°) a) Donner la formule générale d'un anhydride d'acide A.
b) Sachant que le radical alkyle est à chaîne carbonée saturée à n atomes de carbone, en déduire la formule générale en fonction de n.
- 2°) Un tel anhydride a pour pourcentage en masse en oxygène 47,05%.
a) Déterminer sa formule semi-développée et son nom.
b) L'hydrolyse de A donne un composé organique B : Ecrire l'équation de la réaction puis donner la formule semi-développée et le nom de B.
- 3°) a) On fait agir sur B le chlorure de thionyle on obtient entre autre un produit organique C. Ecrire l'équation de la réaction puis donner la formule semi-développée et le nom de C.
b) On fait agir sur B de l'aniline par chauffage prolongé, on obtient un composé organique D. Ecrire l'équation de la réaction puis donner la formule semi-développée et le nom de D.
c) Par décarboxylation de B on obtient un composé organique E. Ecrire l'équation de la réaction puis donner la formule semi-développée et le nom de E.
d) On fait agir sur B un alcool A' : le propan-2-ol. Donner la formule semi-développée et le nom du composé organique F obtenu.
e) Comparer l'action de B sur A' et les actions de A et C sur A'. On écrira les équations des réactions.
- 4°) On fait agir sur F un excès d'hydroxyde de sodium à chaud.
a) Ecrire l'équation de la réaction. Comment appelle-t-on ce type de réaction
b) Donner le nom des produits obtenus.

Données : H= 1 ; C= 12 ; O= 16 ;

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

2.b - En déduire la masse molaire de l'anhydride d'acide, préciser sa formule développée et le nommer.

Exercice 8 :

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.

3.a- Écrire l'équation générale de cette réaction.

Quel est le nom général donné au produit S ?

3.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 $m = 2.10^3$ 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 9:

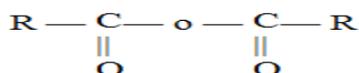
- 1) On considère un acide carboxylique à chaîne saturée (A) et un alcool saturé B. n étant le nombre d'atomes de carbone dans le radical R fixé au groupement fonctionnel carboxylique et n' le nombre d'atomes de carbone dans le radical R' fixé au groupement de la fonction alcool. Exprimer, respectivement, 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 $M = 130 g.mol^{-1}$. 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.

Exercice 10: 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.

Exercice 11: Le paracétamol $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_3$, 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.

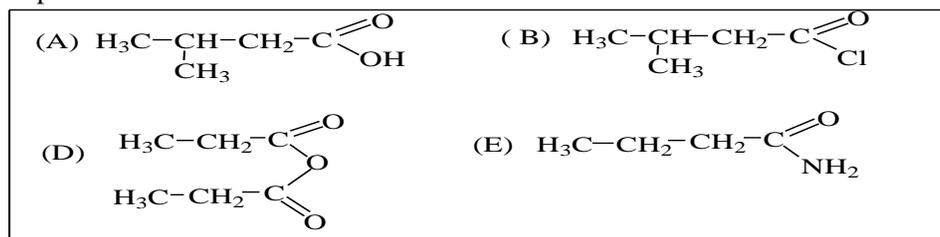
3) Pourquoi utilise-t-on comme réactif l'anhydride acétique plutôt que l'acide acétique pour synthétiser le paracétamol ?

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 12 : Les parties A et B sont indépendantes.

Partie A

1.1 Nommer les composés organiques A, B, D, E dont les formules suivent et préciser la famille chimique de chaque composé.



1.2 Écrire 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

1.3 Un alcool a pour formule brute générale $C_nH_{2n+2}O$. On réalise l'oxydation ménagée de **1,48g** de l'un des isomères, de classe primaire, par une solution de dichromate de potassium en excès. Le produit X de la réaction est intégralement recueilli dans une fiole jaugée. On obtient ainsi une quantité de matière $n_X = 0,02\text{mol}$ du produit X.

1.3.1 Donner la fonction chimique du composé X et écrire sa formule brute générale.

1.3.2 Montrer que l'alcool étudié contient 4 atomes de carbone.

1.3.3 Ecrire les formules semi-développées possibles de l'alcool traité par la solution de dichromate de potassium.

1.3.4 Ecrire les formules semi-développées possibles et les noms des autres isomères de l'alcool. Préciser leur classe.

1.4 La déshydratation des différents isomères notés A, B, C et D obtenus dans les questions précédentes en présence d'alumine (Al_2O_3) à $350^\circ C$ a donné les résultats suivants :

Alcool	A	B	C	D
Produit(s) obtenu(s) par déshydratation	E	F	F+G	E

De plus une solution acidifiée de dichromate de potassium est sans action sur A.

1.4.1 Quelle est la fonction chimique d'un produit obtenu à la suite d'une déshydratation intramoléculaire d'un alcool en présence de l'alumine à $350^\circ C$?

1.4.2 Identifier les composés A, B, C, D, E, F et G en précisant leur formule semi-développée et leur nom.

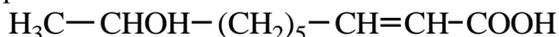
1.4.3 On réalise l'oxydation ménagée de D par un excès de dichromate de potassium en milieu acide. D s'oxyde pour donner le composé X. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue entre D et le dichromate de potassium.

Données : $M(O) = 16\text{g/mol}$; $M(H) = 1\text{g/mol}$; $M(C) = 12\text{g/mol}$; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

Exercice 13 : Activités d'intégration

La communication, c'est-à-dire le transfert d'informations chez les insectes se fait principalement par voie chimique grâce à des substances appelées phéromones. On se propose d'étudier deux exemples de phéromones.

I. Première phéromone : acide 9-hydroxydéc-2-énoïque. L'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque est une phéromone de rassemblement de l'abeille domestique. Sa formule semi-développée est :



1. Cette molécule présente une isomérisation de configuration due à la présence de la double liaison. Représenter les deux isomères correspondant et les nommer.

2. La molécule renferme un carbone asymétrique. Reproduire la formule de la molécule et y indiquer par un astérisque le carbone asymétrique. Justifier la réponse.

3. Représenter un couple d'énantiomères associés à cette molécule.

II. Deuxième phéromone : acétate d'isoamyle.

L'acétate d'isoamyle est une phéromone d'alarme de l'abeille domestique qui commande une attitude agressive de l'abeille qui la reçoit. C'est un ester qu'on peut préparer à partir d'un alcool noté A et de l'acide éthanóïque.

1. Le pourcentage en masse d'oxygène dans un échantillon de l'alcool A est 18,18%. En déduire la formule brute de A

2. Donner les formules semi-développées des alcools ayant cette formule brute et dont la chaîne principale contient quatre atomes de carbone.

3. A est un alcool primaire, sa molécule ne contient pas de carbone asymétrique et la chaîne principale de sa molécule contient quatre atomes de carbone. Quel est le nom de A ?

4. Ecrire l'équation-bilan traduisant l'obtention de l'acétate d'isoamyle à partir de A et de l'acide

éthanoïque. Quel est le nom officiel de l'acétate d'isoamyle ?

5. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

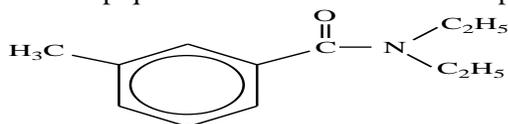
6. A partir de 10,0 g de A et 10,0 g d'acide éthanoïque, on obtient 10,7 g d'acétate d'isoamyle. Calculer le rendement de la réaction.

7. On peut obtenir l'acétate d'isoamyle par une réaction rapide et totale. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer les réactifs utilisés.

Exercice 14 : bac s1 2014

Pour nous, les moustiques ne sont parfois qu'un désagrément. Mais leur prolifération peut avoir des conséquences dramatiques. Depuis fort longtemps, on utilise des molécules chimiques pour lutter contre les moustiques.

1.1 Le DEET est un liquide légèrement jaune à la température ambiante destiné à être appliqué sur la peau ou les vêtements. Il offre une protection contre les moustiques, puces et de nombreux autres insectes piqueurs. La formule semi-développée de sa molécule est représentée ci-contre.



1.1.1 Recopier la formule. Entourer le(s) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s) et le(s) nommer.

1.1.2 Le DEET peut être préparé en utilisant l'acide 3-méthylbenzoïque, le chlorure de thionyle et une amine.

a) Donner la formule, le nom et la classe de l'amine.

b) Ecrire les équations-bilans des réactions correspondant à cette préparation.

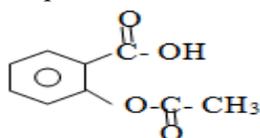
1.1.3 Donner le nom du DEET en nomenclature officielle.

1.2 Le DEET est très efficace contre les moustiques et autres insectes piqueurs mais il est toxique à forte concentration. Son utilisation à forte dose est déconseillée. Le produit IR3535 est utilisé aussi contre les moustiques ; il est légèrement moins efficace que le DEET mais moins nocif. Parmi les informations indiquées sur ce produit, on relève : nom : ester d'éthyle de l'acide 3-(N-acétyl-N-butyl)aminopropanoïque ; formule : $C_{11}H_{21}NO_3$

Ecrire, à l'aide de ces données, la formule semi-développée de la molécule de IR3535.

Exercice 15:

L'aspirine ou acide acétylsalicylique a pour formule demi-développée :



Sa masse molaire est $M = 180$ g/mol.

1-) Encadrer et nommer les fonctions oxygénées présentes dans la molécule.

2-) L'aspirine réagit à chaud sur la soude.

L'action des ions OH^- sur l'aspirine met en jeu deux types de réactions.

Lesquelles ?

Préciser pour chaque réaction la fonction concernée.

3-) Un comprimé d'aspirine dosé à 500 mg est broyé puis mélangé à 10mL de solution de soude **molaire**. L'ensemble est chauffé pendant quelques minutes (**réaction 1**).

Après refroidissement ; on verse l'ensemble dans une fiole jaugée 200mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution (S).

Pour déterminer l'excès d'ions hydroxyde, on dose 10 mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,02 mol/L.

L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 10 mL

a) Calculer la quantité d'ions OH^- initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine.

b) Ecrire l'équation bilan support du dosage qu'on notera **réaction 2**.

Calculer la quantité d'ions OH^- dans la prise d'essai.

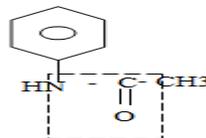
c) En déduire la quantité d'ions OH^- consommée par la réaction 1.

Calculer la masse d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé.

L'indication « aspirine dosée à 500mg » est-elle exacte.

Exercice 15 : bac s1 s3 2011-2012

L'acétanilide est anciennement utilisé comme antipyrétique sous le nom d'antifébrine (calme la fièvre). La



formule semi-développée de l'acétanilide est écrite ci-contre :

1.1 Nommer le groupe fonctionnel encadré dans cette formule.

1.2 Ecrire les formules semi-développées de l'amine et de l'acide carboxylique dont est issu, formellement, l'acétanilide.

1.3. Dans la pratique, la synthèse de l'acétanilide se fait en chauffant à reflux un mélange de l'amine et de l'anhydride éthanóïque (au lieu d'acide éthanóïque).

1.3.1 Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanóïque plutôt que l'acide éthanóïque pour synthétiser l'acétanilide ?

1.3.2 Au cours d'une expérience, on introduit dans un ballon sec, un volume $V_1 = 10,0$ mL d'aniline pure ($C_6H_5NH_2$) dans un solvant approprié et on ajoute un volume $V_2 = 15,0$ mL d'anhydride éthanóïque. On chauffe à reflux pendant quelques minutes. Après refroidissement, on verse dans l'eau froide ; des cristaux blancs d'acétanilide apparaissent progressivement. Après filtration, lavage à l'eau et séchage, le solide obtenu a une masse de 12,7 g.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'acétanilide (on considère que le second produit organique obtenu en même temps que l'acétanilide ne réagit pas avec l'aniline dans les conditions de l'expérience).

b) Calculer les quantités de réactifs utilisées. Préciser le réactif limitant.

c) Calculer le rendement de la synthèse de l'acétanilide. Données : Densité de l'aniline : $d_1 = 1,02$; densité de l'anhydride éthanóïque : $d_2 = 1,08$ Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: $M(C) = 12$; $M(N) = 14$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$

Exercice 17 : bac S2 2016 SENEGAL

On donne : Densité de l'anhydride éthanóïque : $d = 1,082$ Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: $M(C) = 12$; $M(O) = 16$; $M(H) = 1$. La chimie organique de synthèse est utilisée comme palliatif à celle de l'extraction des composés naturels qui est souvent plus onéreuse. L'anhydride éthanóïque, composé organique de formule semi-développée

$CH_3 - CO - O - CO - CH_3$, est utilisé pour la synthèse de l'aspirine, du paracétamol et des esters.

1.1 Cet anhydride peut se préparer par déshydratation intermoléculaire de l'acide éthanóïque en présence d'un déshydratant.

Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation et préciser le déshydratant.

1.2 Proposer une autre méthode de synthèse de l'anhydride éthanóïque.

Ecrire l'équation bilan de cette réaction de synthèse.

1.3 Un technicien d'une industrie agroalimentaire se propose de préparer l'éthanoate de 3 - méthylbutyle, appelé aussi ester de banane, à partir de l'anhydride éthanóïque.

1.3.1 Ecrire la formule semi-développée de l'éthanoate de 3 - méthylbutyle.

1.3.2 Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool que le technicien doit faire réagir avec l'anhydride éthanóïque pour la préparation de cet ester de banane.

1.3.3 Ecrire l'équation bilan de cette réaction de synthèse.

1.3.4 Le technicien aurait pu utiliser l'acide éthanóïque à la place de l'anhydride éthanóïque.

Indiquer les différences de caractéristiques entre les deux types de réactions de synthèses de l'ester de banane.

1.3.5 Pour la préparation de l'ester de banane, le technicien a introduit dans un erlenmeyer, 5,0 mL d'anhydride éthanoïque et une masse $m_A = 3,0 \text{ g}$ d'alcool. La réaction terminée, il a obtenu une masse $m_E = 3,3 \text{ g}$ (4,3 g) d'éthanoate de 3 - méthylbutyle après séparation et purification. Déterminer le rendement de la réaction de synthèse de l'ester de banane.

C4: CINETIQUE CHIMIQUE

Exercice N°1 : Un certain nombre d'exercices de cinétique renferme une relation à établir avant de tracer une courbe. Nous avons sélectionné quelques exercices relatifs à ce type de questions.

A. Le chlorure de benzène diazonium en solution aqueuse, se décompose dès que la température est supérieur à 10°C suivant l'équation-bilan : $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_{2(gaz)}$ 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 $11,25 \text{ g/L}$ et à la température 17°C et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$.

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

2. Montrer que la concentration $[C_6H_5N_2Cl] = C_0(1 - 15x)$ On donne : constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ SI}$.

B. On donne l'équation de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. A la date 0, le mélange réactionnel contient $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de chacun des réactifs. Il est maintenu à 30°C et des prises d'essai de $V_B = 10 \text{ mL}$ sont effectuées de temps en temps et les ions HO^- restants de concentration molaire C_B sont dosés et neutralisés quantitativement par un volume x d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Montrer que la concentration molaire volumique de l'éthanol peut s'exprimer par la relation :

$$[C_2H_5OH] = 10^{-3}(50 - 1000x)$$

C. L'ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxyde l'ion iodure I^- suivant la réaction : $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$

On mélange à la date 0 une solution de peroxydisulfate de potassium et une solution d'iodure de potassium de concentrations molaires connues. On effectue à différentes dates un prélèvement de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel. Chaque prélèvement est immédiatement refroidi. Pour déterminer la quantité d'ions triiodure I_3^- formés, on dose le prélèvement par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C = 10 \text{ mol/L}$. L'équation-bilan de la réaction de dosage s'écrit : $2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_2O_6^{2-} + 3I^-$ Le volume de thiosulfate qu'il a fallu verser pour chaque dosage pour avoir l'équivalence est noté V_E . Etablir la relation : $[I_3^-] = \frac{CV_E}{2V_0}$.

Exercice N°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 $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 :

t en min	1	2	3	4	5	6	7
$[I_2]$ en mmol.L ⁻¹	0,28	0,51	0,70	0,82	0,93	1,00	1,05

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 $t_1 = 0$ min et $t_2 = 4$ min.
- 7) Calculer la vitesse volumique instantanée de formation du diiode I_2 à la date $t_2 = 4$ min. En déduire, à la même date, les vitesses de disparition $V(H_2O_2)$ et $V(I^-)$

Exercice N°3 : On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium qui réagissent totalement suivant l'équation-bilan : $Mg + 2H_3O^+ \rightarrow H_2 + Mg^{2+} + 2H_2O$. Dans un ballon on introduit un volume $V = 10,0$ mL d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C = 8,0$ mol.L⁻¹. A l'instant $t = 0$, on plonge dans le ballon un ruban de magnésium de longueur $L = 5,1$ cm ; puis très rapidement on ferme le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau le contenu du ballon à un dispositif permettant de mesurer le volume de dihydrogène dégagé au cours du temps. Le ruban de magnésium est complètement immergé dans la solution d'acide chlorhydrique.

3.1 Préciser les couples redox mis en jeu dans la réaction et écrire les demi-équations électroniques correspondantes.

3.2 Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs à l'état initial et vérifier que l'acide chlorhydrique est en excès.

3.3 Les volumes de dihydrogène V_{H_2} mesurés à différentes dates dans des conditions expérimentales où le volume molaire est $V_m = 22,13$ L.mol⁻¹, sont consignés dans le tableau suivant :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
V_{H_2} (mL)	0	2,45	8,41	14,16	25,36	31,09	36,00	40,91	45,00
n_{Mg} (10 ⁻³ mol)									

3.3.1 Montrer que la quantité de matière de magnésium présent dans le milieu réactionnel à chaque instant est donnée par la relation : $n_{Mg} = (2,1 - \frac{V_{H_2}}{V_m})10^{-3}$ relation où V_{H_2} est en mL.

3.3.2 Recopier puis compléter le tableau précédent. Tracer la courbe donnant les variations de la quantité de matière de magnésium restant n_{Mg} en fonction du temps. Echelles : 1 cm pour 5 s ;

1 cm pour 0,2. 10⁻³ mol.

3.3.3 Définir la vitesse instantanée de disparition du magnésium, puis déterminer sa valeur aux dates $t_0 = 0$ et $t_1 = 50$ s. En déduire le sens de l'évolution de la vitesse de disparition du magnésium au cours du temps. Justifier cette évolution.

3.3.4 Pour une réaction totale, définir le temps de demi-réaction qu'on notera t_d , puis le déterminer pour cette réaction. Peut-on dire que la réaction est terminée à la date $t = 80$ s ? Justifier la réponse.

3.4 On recommence l'expérience avec les mêmes quantités de matière que précédemment mais en abaissant cette fois-ci la température du milieu réactionnel. La nouvelle valeur t_d du temps de demi-réaction est-elle plus grande ou plus petite ? Justifier la réponse. Données : masse linéique du ruban de magnésium : $\mu = 1,0$ g.m⁻¹ ; $M(Mg) = 24,3$ g.mol⁻¹.

Exercice N°4:

Potentils 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 $t_1 = 200 \text{ min}$.

Exercice N°5: Réaction autocatalytique

A la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$), de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

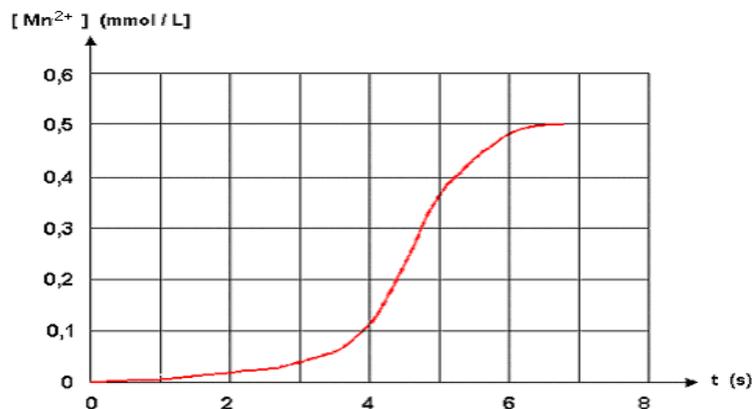
1) L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$

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

Comparer les forces des espèces oxydantes et représenter les deux couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $[\text{MnO}_4^-]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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 $t_0 = 0$ s et $t_2 = 4,5$ s.

4) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur aux dates $t_1 = 2$ s, $t_2 = 4,5$ s et $t_3 = 5,5$ 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 $t_2 = 4,5$ 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 (BAC TS1 20221 R)

Le dihydrogène est considéré comme un combustible possédant une haute énergie non polluante. Il peut être synthétisé au laboratoire par action des acides sur quelques métaux. Le but de cet exercice est le suivi de l'action de l'acide sulfurique sur le zinc par mesure de la pression.

Données :

- Tous les gaz sont considérés comme parfaits ;

- Toutes les mesures ont été faites à la température $t = 25^\circ C$;

- On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits : $P.V = nRT$ où P est la pression du gaz, V son volume, n la quantité de matière et T la température absolue et $R=8,31$ (SI)

- La masse molaire atomique du zinc : $M(Zn) = 65,4$ g.mol⁻¹.

On modélise la réaction du zinc (Zn) avec une solution d'acide sulfurique ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) par l'équation chimique suivante : $Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$ Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un ballon de volume constant $V = 1$ L, de la poudre de zinc de masse $m = 0,6$ g. On y verse à l'instant $t_0 = 0$, un volume $V_a = 75$ mL de la solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire en ions hydronium $[H_3O^+] = 0,4$ mol.L⁻¹. A l'aide d'un capteur de pression, on mesure la pression P à l'intérieur du ballon, à chaque instant t .

2.1- Soient $n_i(H_3O^+)$ et $n_i(Zn)$ les quantités de matière initiales respectivement des ions hydronium (H_3O^+) et du Zinc (Zn) . Calculer $n_i(H_3O^+)$ et $n_i(Zn)$.

2.2- Déterminer le réactif limitant et en déduire la quantité de matière maximale x_{max} de dihydrogène produit par la réaction.

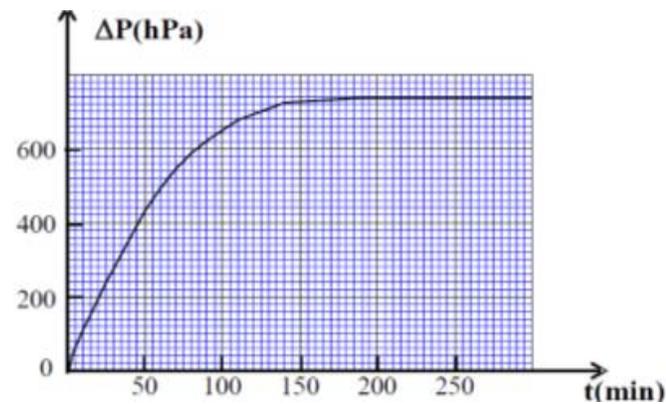
2.3- Par application de la loi des gaz parfaits, établir l'expression de la quantité de matière $x(t)$ de dihydrogène produit par la réaction à un instant t en fonction de R , T , V et ΔP , où $\Delta P = P - P_0$, avec P_0 la pression initiale mesurée à l'instant $t_0 = 0$ et P la pression mesurée à l'instant t .

2.4- Soit $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ la variation maximale de la pression et P_{max} la pression maximale mesurée. Etablir la relation : $x(t) = x_{max} \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$

2.5- Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre, traduisant les variations de ΔP en fonction du temps.

2.5.1-Trouver graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.5.2-Déterminer la vitesse moyenne d'apparition du dihydrogène entre les dates $t = 0$ et $t = 100$ min.



Exercice N°6

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

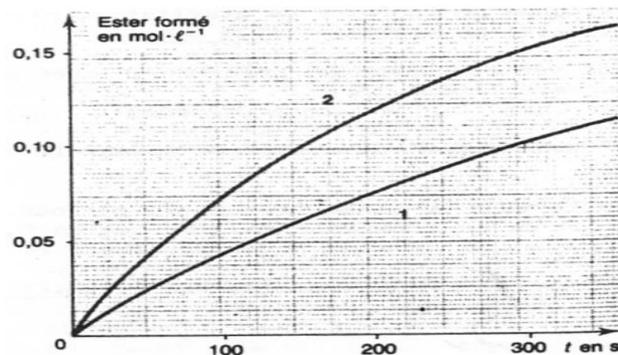
2) Préciser les caractères de cette réaction.

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

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

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

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 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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.

Exercice N°7

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 grave 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 $V_0 = 2 \text{ litres}$, 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 $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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(min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600
V(O ₂)(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 (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 8 : On étudie la réaction d'estérification entre l'acide méthanoïque et l'éthanol à température constante selon l'équation-bilan : $H - COOH + C_2H_5 - OH \rightarrow H - COO(C_2H_5) + H_2O$

Pour étudier l'influence des ions H^+ sur cette réaction, on réalise deux expériences avec la même concentration des réactifs mais en doublant la quantité d'ions H^+ dans la seconde expérience.

On obtient les résultats suivants où c représente la concentration de l'ester formé en fonction de t .

t(s)	50	100	150	200	300	400	500
c ₁ (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	20	41	58	74	100	121	137
c ₂ (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	40	74	100	120	151	169	181

1.1 Tracer sur une même feuille de papier millimétré les courbes $c_1 = f(t)$ et $c_2 = g(t)$.

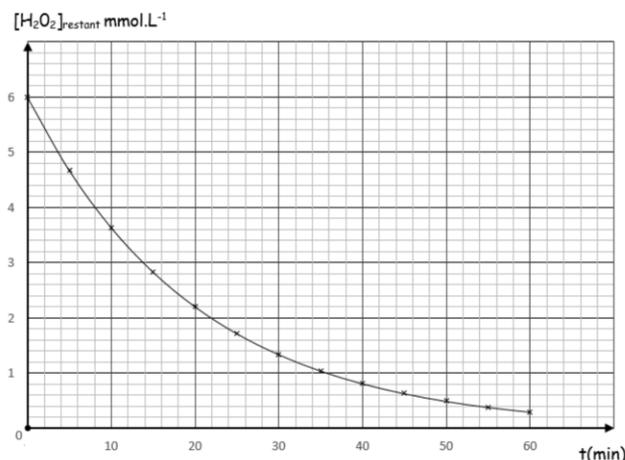
1.2 Déterminer pour chacune des expériences, la vitesse de formation de l'ester à $t = 150 \text{ s}$. Conclure sur le rôle des ions H^+ .

1.3 Comment évolue la vitesse de formation de l'ester au cours de la réaction ? Justifier cette observation.

Exercice N°9 : bac S1 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 : $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

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 : MnO_4^-/Mn^{2+} et O_2/H_2O_2 .

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 $t = 0$.

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

2.4 Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier cette évolution.

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 .

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 $t = 14 \text{ min}$.

Exercice N°10: bac S2 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 appartient.

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

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 $C_1 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 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.

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 .

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

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

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

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

AUTOPROTOLYSE DE L'EAU, PRODUIT IONIQUE, PH DES SOLUTIONS AQUEUSES ET INDICATEURS COLORES

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 10cm³ d'une solution de chlorure d'hydrogène, on ajoute 40cm³ 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 20cm³ d'une solution chlorhydrique de pH=3,1 avec 10cm³ 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 :

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 $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?

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 C_2H_5OH purs.

Exercice 4 :

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 $c_a=5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol./L}$? Quel est le pH de la solution ainsi préparée ?

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

Exercice 5 :

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.

Exercice 6:

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	de	Bleu de bromothymol	de	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 7 : (extrait concours FASTEF ex ENS- 2003- 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 et 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 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 $[\text{Cl}^-]$.

acide fort base forte reaction entre un acide fort et une base forte dosage

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.

Masses molaires en g.mol^{-1} : M(H)=1; M(C)=12; M(N)=14; M(O)=16; M(S)=32; M(Ag) = 107,9

Le volume molaire sera pris égal à 24,8 L à 25°C sous la pression de 1 bar. Les mesures de pH se font toutes à 25°C.

Exercice 1 : Questions de cours

a) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution en solution aqueuse d'un acide fort.

b) Donner la relation entre le pH d'une solution aqueuse d'acide fort et la concentration C_A de cet acide pour $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_A < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

c) Dans quel domaine de concentration C_B d'une solution de monobase forte la relation, à 25°C, $\text{pH} = 14 + \log C_B$ est-elle valable ?

d) Définir un acide fort. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre un monoacide fort AH et l'eau.

Le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort AH est égal à 2,7 ; Calculer sa concentration C_A . Quel est le pH d'une solution de monobase forte de même concentration ?

e) Quelles sont les mesures de sécurité à prendre lors de la manipulation d'acides forts et de bases fortes de concentration supérieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$?

f) On verse progressivement n_B moles d'une base forte dans une solution aqueuse contenant n_A moles d'un acide fort et quelques gouttes de bleu de bromothymol. Quand observe-t-on le virage de l'indicateur ?

g) Qu'est-ce que l'équivalence ? Comment détermine-t-on pratiquement le point équivalent ?

h) Donner les caractéristiques de la courbe de dosage d'une base forte par un acide fort.

En changeant la soude par de la potasse lors d'un dosage par de l'acide chlorhydrique et en gardant les autres conditions expérimentales, la courbe de dosage se trouve-t-elle modifiée ? Justifier.

Exercice 2 : Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

On dissout un volume $V = 336 \text{ L}$ de chlorure d'hydrogène, pris à la pression de 1 bar et à la température de 25°C, dans $V = 50 \text{ mL}$ d'eau pure. On assimile le gaz à un gaz parfait. La dissolution n'entraîne pas de changement de volume.

1) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.

2) Déterminer la quantité de matière de HCl dissoute.

3) En déduire le pH de la solution.

Exercice 3 : Dilution et pH

On considère une solution aqueuse d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) de volume $V_A = 50 \text{ mL}$ et de concentration $C_A = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 on complète avec de l'eau pure afin d'obtenir un volume final $V = 100 \text{ mL}$. Préciser la verrerie nécessaire.
- 3) Calculer le pH de la solution finale.

Exercice 4

1. On dissout de l'hydroxyde de potassium KOH dans l'eau pure pour obtenir une solution S_B de concentration $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, tel que son $\text{pH} = 12.7$ à 25°C . on donne $M(\text{KOH}) = 40 \text{ g/mol}$
 - 1.1. Montrer l'hydroxyde de potassium est une base forte.
 - 1.2. Quelle masse de KOH faut-il dissoudre dans l'eau pure pour obtenir un litre de la solution S_B
2. A l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution S_B dans un bécher contenant 20 mL d'une solution aqueuse S_A d'acide perchlorique (HClO_4) (acide fort). L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé un volume $V_{BE} = 18 \text{ mL}$ de la solution S_B
 - 2.1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Quel est le pH à l'équivalence ?
 - 2.2. Déterminer la concentration C_A de l'acide perchlorique
 - 2.3. Quel est le pH de la solution S_A ?
 - 2.4. Vers quelle valeur tend le pH du mélange lorsqu'on continue à verser de la solution d'hydroxyde de potassium ?
 - 2.5. tracer l'allure de la courbe de variation de pH en fonction du volume V_B versé
 - 2.6. Quel volume V_B de S_B faut-il ajouter à la solution S_A pour que le pH du mélange soit égal à 3,1 ?
 - 2.7. l'hélianthine dont la zone de virage est comprise entre 3.4– 4.4. convient-elle à ce dosage ?

Exercice 5:

1. On mélange un volume $V_A = 200 \text{ mL}$ d'une solution centriolaire S_A d'acide nitrique (HNO_3) et un volume $V_B = 500 \text{ mL}$ d'une solution S_B d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol/L}$
 - 1.1. Ecrire les équations bilans des réactions de l'acide et de la base avec l'eau
 - 1.2. Donner l'équation bilan de la réaction qui a eu lieu dans le mélange
 - 1.3. Calculer les quantités de matières apportées par les ions oxonium et les ions hydroxydes dans le mélange
 - 1.4. Vérifier que le mélange est acide, neutre ou basique. En déduire alors le pH du mélange
2. On verse S_A dans S_B . On suit l'évolution du pH grâce à une électrode plongeant dans le mélange
 - 2.1. Ebaucher l'allure de la courbe. On précisera les points caractéristiques.

- 2.2. Quel est le nom et la nature de la solution obtenue à l'équivalence ?
- 2.3. Déterminer le pH du mélange après avoir versé un volume $V_A=0.6L$ de la solution S_A
- 2.4. Au cours du dosage, le pH du mélange prend la valeur 5,5 pour un volume V'_A (mL) versé. Calculer V'_A .

Exercice 6

1. Soit une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 , de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de volume $V = 50 \text{ cm}^3$. L'acide nitreux est un acide faible.
 - 1.1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide nitreux dans l'eau.
 - 1.2. Ecrire les relations traduisant l'électro neutralité de la solution et la conservation de la matière.
 - 1.3. Quelle est l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide nitreux/ ion nitrite ? L'exprimer en fonction de $[H_3O^+]$ et C . Quelle(s) approximation(s) est-il légitime de faire ?
 - 1.4. Le pK_a du couple HNO_2/NO_2^- vaut 3,4. Quel est le pH de la solution ?
2. On dissout sans que le volume en soit affecté, $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol de chlorure d'hydrogène HCl dans la solution aqueuse d'acide nitreux.
 - 2.1. Ecrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydrogène.
 - 2.2. Quelle influence cette dissolution a-t-elle sur la dissociation de l'acide nitreux ?
 - 2.3. Le pH de la solution vaut 2,3 après dissolution du chlorure d'hydrogène. Vérifier, en calculant les concentrations molaires en acide nitreux HNO_2 et en ions nitrite NO_2^- , la réponse à la question précédente.

Exercice 7 :

- 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 8 :

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

Exercice 9 :

- 1) On mesure le pH d'une solution d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , de concentration $C=0,25\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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 $2\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20mL d'éthanolate de sodium à $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 40mL de chlorure de sodium à $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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 : $M(\text{Ca})=40\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 10 :

On peut lire sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique les données suivantes : « masse volumique : $1190\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; 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 $C_B=3\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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	(incolor) 9,4-10,6 (bleu)

Exercice 13 :

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 $C_A=0,05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (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 15 mL d'acide sulfurique. En déduire le pH de ce mélange.

Exercice 14 : 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.

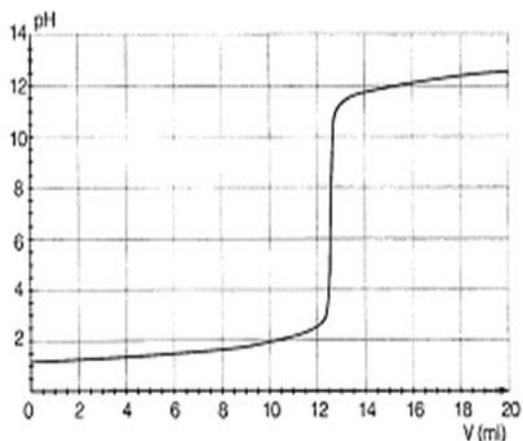
1) La solution de soude, utilisée pour le dosage, a été préparée à partir d'une solution commerciale de concentration $C_B = 1,0 \text{ mol}$. Décrire les différentes opérations à réaliser pour préparer 500 mL de solution de concentration $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

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
phénolphtaléine	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 15

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 :

$$[H_3O^+](V_a + V) = C_b(V_E - V)$$

$$3) \text{ On pose } N(H_3O^+) = [H_3O^+](V_a + V) = 10^{-pH}(V_a + V)$$

a) Compléter le tableau ci-dessus et tracer la courbe $N(H_3O^+) = f(V)$

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 16

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 sa 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**)

Acides et bases faibles, couples Acide-Base, Constante d'acidité et classification des couples

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 ; $Al(H_2O)_6^{3+}$.

2) Quel est l'acide conjugué de chacune des bases suivantes : OH^- ; F^- ; PO_4^{3-} ; NH_3 ; NH_2^- ; HS^- ; $[Zn(OH)(H_2O)]^+$.

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 $HCOOH/HCOO^-$ ainsi que son pK_a .

2) Une solution d'acide éthanoïque de concentration C_a a un $pH=3,9$. Calculer la concentration C_a de cette solution. On donne $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)=4,8$.

Exercice 3:

On mélange $V_a=20\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanóique 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. $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Exercice 4: 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 éthanóique 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 éthanóique 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.

Exercice 5: On prélève $V_o=10\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanóique de concentration $C_o=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; 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_o , V_o 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]=(\text{K}_a.C_a)^{\frac{1}{2}}$; 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 .

a) En posant $x=[\text{H}_3\text{O}^+]$, établir l'équation $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$.

b) 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 ?

c) 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 $C=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ 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 $\text{pH}=2,7$.

1) Ecrire les équations-bilan relatives aux actions des deux acides sur l'eau.

2) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque solution.

3) 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.

4) Calculer pK_{A1} et pK_{A2} relatifs aux deux couples.

5) On donne le tableau suivant à compléter :

Acide	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA_1	HA_2
pK_{A1}	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 considère trois solutions aqueuses de même $pH = 2,7$. La première est une solution d'acide mono chloroéthanoïque de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, la seconde une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,25 \text{ mol/L}$ et la troisième une solution d'acide chlorhydrique de concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

1. Ecrire les formules semi développées de l'acide mono chloroéthanoïque et de l'acide éthanoïque.
2. Calculer la concentration molaire volumique des ions H_3O^+ dans chacune des trois solutions acides.
3. A partir des résultats précédents et en justifiant votre réponse, classer par force croissante ces trois acides.
4. Calculer le pK_a du couple correspondant à l'acide mono chloroéthanoïque.
5. Le pK_a du couple correspondant à l'acide méthanoïque a pour valeur 4,8.
- Le classement effectué en 3/ est-il en accord avec les valeurs des pK_a des couples acide/base ? Justifier la réponse.

- Donner la formule développée de l'acide mono chloroéthanoïque et préciser l'influence de la présence de l'atome de chlore dans la molécule sur les propriétés acides de cette molécule.

EXERCICE 2 : (BAC S1 2022)

Toutes les solutions sont à $25^\circ C$; $K_e = 10^{-14}$. $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

Un laborantin s'intéresse à une amine se présentant à la pression atmosphérique et au-dessus de $16,6^\circ C$ sous forme d'un gaz incolore toxique et corrosif ayant une forte odeur ammoniacale pénétrante et désagréable. Elle est soluble dans l'eau et comme la majorité des amines, elle est une base faible. Le laborantin dissout dans 500 mL d'eau une masse $m = 2,25 \text{ g}$ de l'amine dont la formule est : $C_nH_{2n+1}NH_2$ avec n un entier non nul. Il obtient ainsi une solution aqueuse d'amine de concentration molaire volumique C_b . Il en prélève un échantillon de volume $V_b = 20 \text{ mL}$ qu'il dose en ajoutant progressivement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume d'acide chlorhydrique versé est noté V_a et celui nécessaire pour atteindre l'équivalence est noté V_a^E .

2.1. Ecrire la formule de l'acide conjugué de l'amine $C_nH_{2n+1}NH_2$ puis donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide/base auquel appartient l'amine.

2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine $C_nH_{2n+1}NH_2$ et la solution d'acide chlorhydrique.

2.3. Lors du dosage, le volume V_a d'acide versé par le laborantin ne permet pas d'atteindre l'équivalence : $V_a < V_a^E$.

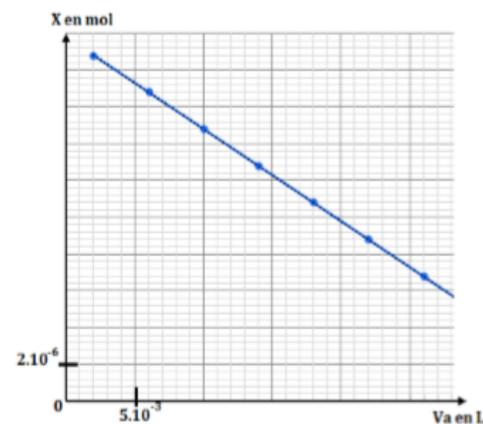


Figure 1

- 2.3.1. Etablir la relation liant à l'équivalence C_a , C_b , V_a^E et V_b .
- 2.3.2 En faisant les approximations nécessaires, exprimer K_a en fonction de $[H_3O^+]$, C_a , C_b , V_a , V_b . En déduire la relation entre K_a , $[H_3O^+]$, V_a^E et V_a .
- 2.3.3. On pose $X = [OH^-].V_a$: Montrer, en utilisant le résultat de la question 2.3.2, que X peut se mettre sous la forme $X = A.V_a + B$. On exprimera la constante A en fonction de K_a , K_e et la constante B en fonction de K_a , K_e et V_a^E .
- 2.3.4. La figure 1 représente la courbe $X = f(V_a)$. En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les valeurs de V_a^E et de pK_a .
- 2.3.5. Déterminer la valeur de C_b . Trouver la formule semi-développée de l'amine.

Exercice9 : (Bac S2 2018)

L'éthanamine ou éthylamine, de formule $C_2H_5NH_2$, est un composé organique azoté. Elle est utilisée comme solvant et comme matière première dans la synthèse de colorants et d'insecticides.

On se propose de vérifier que l'éthanamine est une base faible et de réaliser le dosage acido-basique d'une solution d'éthanamine.

2.1. Basicité de l'éthanamine.

Dans une première expérience, on mesure le pH d'une solution aqueuse d'éthanamine de concentration molaire volumique $C_b = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $pH = 11,4$.

2.1.1 Ces données prouvent-elles que l'éthanamine est une base faible? Justifier la réponse.

2.1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'éthanamine avec l'eau.

2.1.3. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse d'éthanamine et déterminer leurs concentrations molaires volumiques. En déduire le pK_a du couple $C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$

Le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$

2.2. Etude du dosage de l'éthanamine.

Dans une deuxième expérience, on effectue le dosage pH-métrique d'un volume $V_b' = 50 \text{ cm}^3$ de la solution d'éthanamine précédente par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient le tableau de mesures suivant :

$V_a (\text{cm}^3)$	0	4	8	12	16	20	24	26	27	28	29	30	31
pH	11,4	11,20	11,05	10,90	10,75	10,55	10,30	10,15	10,05	9,95	9,85	9,65	9,45

32	32,2	32,5	32,7	33	34	35	36	38	40	44	48
8,95	8,75	6,45	4,30	3,90	3,45	3,20	3,10	2,90	2,80	2,60	2,50

2.2.1. Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.

2.2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage.

2.2.3. Tracer la courbe $pH = f(V_a)$. Echelles : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 cm^3 .

2.2.4. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E (V_{aE} , pH_E).

2.2.5. Quelle valeur de la concentration molaire volumique de la solution d'éthanamine peut-on déduire de cette expérience ? Comparer avec la valeur indiquée en 2.1

Exercice 10

A. Détermination de l'ester E : L'ester E provient de l'action d'un acide carboxylique A sur un mono alcool saturé B.

1. Identification de l'alcool B 3,7 g de l'alcool B est obtenue par hydratation de 2,8 g d'alcène.

a)) Déterminer la formule brute de l'alcène et celle de l'alcool B.

b)) L'oxydation ménagée de l'alcool B donne un composé qui réagit avec la 2,4 DNPH et avec le réactif de Schiff. Sachant que l'alcool B est à chaîne linéaire, déterminer sa formule semi-développée et son nom.

2. Identification et étude de l'acide A

a)) Un volume $V_A = 50 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse contient 402,5 mg d'acide A. On dose cette solution avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient

l'équivalence acido-basique après avoir versé un volume $V_B = 17,5\text{mL}$ de cette solution basique. Déduire de cette expérience la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'acide A.

b)) On mélange un volume $V_2 = 70\text{cm}^3$ d'une solution de méthanoate de sodium, de concentration $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ et un volume V_1 de la solution d'acide A. On obtient une solution de $\text{pH} = 3,5$. La concentration molaire de l'acide A est $C_1 = 0,175\text{mol.L}^{-1}$. En négligeant les concentrations molaires des ions H_3O^+ et OH^- par rapport à celles des autres espèces chimiques dans ce mélange, calculer V_1 .

Le pK_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égal à 3,8.

B. Etude de l'ester E. Pour préparer l'ester E, on introduit 3,7 g de l'alcool B et 2,3 g de l'acide A dans un tube, puis on chauffe le mélange. Après quelques heures, on isole et on dose l'acide restant avec la solution de soude de concentration $C_B = 0,5\text{mol.L}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue après avoir versé un volume $V_B = 40\text{cm}^3$ de la solution basique.

1. Ecrire l'équation traduisant la réaction de A avec B. Donner le nom de l'ester E formé.
2. Montrer que le mélange initial introduit dans le tube est équimoléculaire.
3. Calculer le pourcentage d'alcool estérifié.

EXERCICE 11:

1. On considère une solution aqueuse Sa d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ de $\text{pH} = 3,1$ et de concentration volumique molaire $C = 10^{-2}\text{mol/L}$.
 - 1.1. Montrer que cet acide est un acide faible et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.(0,5pt)
 - 1.2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide benzoïque-ion benzoate et calculer sa valeur.(0,5pt)
 - 1.3. Définir le coefficient d'ionisation φ de l'acide et calculer sa valeur.(0,5pt)
 - 1.4. Montrer que l'expression du pK_a de cet acide peut s'écrire sous la forme $\text{PK}_a = \text{PH} - \log \frac{\varphi}{1-\varphi}$

Calculer la valeur du pK_a .

2. On prépare une solution S'a en diluant un volume $V_a=10\text{mL}$ de cet acide ; en lui ajoutant un volume $V_e=30\text{mL}$ d'eau. Préciser le matériel et les produits utilisés, décrire le mode opératoire lors de la dilution et calculer la nouvelle concentration de la solution diluée.(0,5pt)
3. On dose la solution d'acide diluée S'a obtenue par une solution aqueuse Sb préparée par dissolution d'une masse $m = 10\text{mg}$ d'hydroxyde de sodium dans un volume de 50mL d'eau.
 - 3.1. Ecrire l'équation de la réaction entre les solutions S'a et Sb. (0,5pt)
 - 3.2. Déterminer le volume d'hydroxyde de sodium à verser pour atteindre l'équivalence.(0,5pt) $C = 12\text{g/mol}$; $\text{H} = 1\text{g/mol}$; $\text{O} = 16\text{g/mol}$; $\text{Na} = 23\text{g/mol}$.

REACTIONS ACIDE FAIBLE-BASE FORTE ET ACIDE FORT-BASE FAIBLE; DOSAGES , EFFET TAMPON

EXERCICE1

1-Le pH d'une solution S1 d'hydroxyde de sodium est 12. Combien de moles de soude a-t-on dissout dans un litre d'eau pour préparer cette solution ?

2-L'acide éthanoïque est un acide faible de constante d'acidité $k_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$. La mesure du pH d'une solution S₂ de cet acide donne 3,4.

2.1 Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution et en déduire la concentration initiale de la solution S₂.

2.2 Calculer le coefficient d'ionisation α de cet acide.

3. On mélange le volume $v_1 = 20\text{cm}^3$ de la solution S₁ avec un volume $v_2 = 40\text{cm}^3$ de la solution S₂.

3.1 Quel est le pH de ce mélange? Comment appelle-t-on ce genre de solution? Quelle propriété remarquable possède ce mélange ?

3.2 On ajoute une masse m de soude au mélange précédent le pH dévient alors 4,9

Déterminer la valeur de cette masse si on néglige la variation du volume.

On donne: Na = 23g/mol ; O = 16g/mol ; H = 1g/mol.

EXERCICE 2 : On donne : $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

On introduit 4,83 g d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1 litre de solution.

Dans un bécher contenant 30 mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_B = 10 \text{ moles}$. A chaque volume d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau de mesures ci-dessous.

V_B (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

1.1 - Tracer la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_B de base versé. Echelle : 1 cm pour 5 mL d'hydroxyde de sodium versé 1 cm pour 1 unité pH

1.2 - Déduire graphiquement :

1.2.1- Une valeur approchée de la concentration molaire volumique C de la solution aqueuse d'acide. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide.

1.2.2- Le pKa du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.

1.3 - 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.

1.4 - On désire réaliser une solution tampon de pH = 4 et de volume V à partir de l'acide considéré.

1.4.1- Rappeler les caractéristiques d'une solution tampon.

1.4.2- Proposer une méthode pour obtenir cette solution tampon.

EXERCICE3:

On dissout 3,45g d'un acide carboxylique dans de l'eau pour obtenir 0,75L de solution S_a . On dispose dans un bêcher 30cm^3 de cette solution que l'on neutralise progressivement par une solution S_b d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique

$$C_b = 0,1\text{mol/L}.$$

Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH en fonction du volume V_b de base versé.

On obtient les résultats suivants :

$V_b(\text{cm}^3)$	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 $\text{pH} = f(V_b)$. On donne $1\text{cm} \rightarrow 2\text{cm}^3$ et $1\text{cm} \rightarrow 1$ unité de pH

2 Dédire de la courbe :

2.1 Les coordonnées du point d'équivalence.

2.2 La concentration initiale de l'acide carboxylique, en déduire sa masse molaire puis sa formule brute.

2.3 Le pK_a du couple acide base étudié.

3 Pour un volume versé $V_b = 28\text{cm}^3$ calculer les molarités des diverses espèces chimiques présentes dans le bêcher, calculer le pK_a . (0,75pt)

4 Calculer les volumes V_a de la solution S_a et V_b de la solution S_b nécessaires à la préparation d'un volume de 75cm^3 de solution dont le $\text{pH} = \text{pK}_a$, (0,5pt)

EXERCICE 4:

1/ On fabrique 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique $0,05\text{mol.L}^{-1}$ par dilution d'un volume V_1 de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 1mol.L^{-1} . Déterminer le volume V_1 , et expliquer brièvement comment on réalise pratiquement cette opération.

2/ La solution d'acide chlorhydrique $0,05\text{mol.L}^{-1}$ est ajoutée progressivement à 20mL d'une solution aqueuse de monoéthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) dans le but de doser celle-ci.

Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de cette manipulation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après où V_a représente le volume d'acide versé:

$V_a(\text{mL})$	0	5	10	15	20	25	30	35	36	38	40	43	45	50
pH	11,8	11,4	11,1	10,9	10,7	10,5	10,2	9,8	9,7	9,3	6,1	2,7	2,4	2,1

a/ Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

b/ Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_a)$. On prendra comme échelles: en abscisses 1cm pour 4mL, en ordonnées 1cm pour une unité de pH.

c/ Déterminer les coordonnées du point équivalent par une méthode que l'on précisera.

d/ En déduire:

► La concentration molaire C_b de la solution de monoéthylamine.

► Le pK_a du couple associé à la monoéthylamine.

3/ Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces présentes dans le mélange lorsque le volume d'acide versé est de 30mL. Retrouver la valeur du pK_a à l'aide des valeurs trouvées.

4/ On désire préparer une solution tampon.

a/ Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés caractéristiques ?

b/ Préciser la manière d'obtenir 100mL d'une solution tampon à partir de la solution de monoéthylamine précédente et de la solution d'acide chlorhydrique $0,05\text{mol.L}^{-1}$.

Exercice 5: (Bac S1&S3 2018)

Une acidité très élevée affaiblit les systèmes d'auto-défense de notre corps. Pour lutter contre la surproduction d'acide chlorhydrique par le suc gastrique qui peut provoquer des remontées acides ou brûlures d'estomac, on peut utiliser des antiacides. Ces derniers sont des bases qui permettent de neutraliser le surplus d'acide.

1.1 Utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Un groupe d'élèves prépare une solution S_S d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_S afin de l'utiliser comme antiacide. Pour neutraliser 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même pH que le suc gastrique que l'on prendra égal à 2, il a fallu que le groupe ajoute 50 mL de la solution S_S

1.1.1 Montrer que la concentration molaire C_S de la solution S_S d'hydroxyde de sodium vaut $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1.2 Les 50 mL de la solution S_S d'hydroxyde de sodium ont été préparés à partir d'une solution commerciale S_0 d'hydroxyde de sodium dont l'étiquette porte les indications suivantes : hydroxyde de sodium ; densité 1,25 ; pourcentage massique 8% ; masse molaire 40 g.mol^{-1} .

1.1.2.1 Calculer la concentration molaire C_0 de la solution commerciale S_0 .

1.1.2.2 Décrire la préparation de la solution S_S à partir de la solution commerciale S_0 en indiquant le volume V_0 à prélever et le matériel à utiliser.

1.2 Utilisation d'une solution de benzoate de sodium.

Le benzoate de sodium est retrouvé dans de nombreux produits alimentaires comme conservateur.

Un autre groupe d'élèves choisissent de l'utiliser comme antiacide. Ces élèves dissolvent une masse $m = 72 \text{ mg}$ de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ dans 100 mL d'eau pour obtenir une solution notée S_B .

1.2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre une solution de benzoate de sodium et une solution d'acide chlorhydrique. Calculer la constante de réaction.

1.2.2 L'utilisation comme antiacide du benzoate de sodium par les élèves est-elle justifiée ? pourquoi ?

1.2.3 Le groupe d'élèves ajoute un volume V_A d'une solution S_A d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à la solution S_B précédente. Il obtient une solution S dans laquelle les concentrations molaires en acide benzoïque et en ion benzoate sont égales.

1.2.3.1 Calculer le volume V_A .

1.2.3.2 Quel est le pH de la solution S ? justifier la réponse. Donner les propriétés de la solution S .

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{C})= 12$; $M(\text{H})= 1$; $M(\text{O})= 16$; $M(\text{Na})= 23$.

$\text{pKa} (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2$; $\text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})= 0$ et $\text{pKa} (\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-)=14$.

EXERCICE 6: 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 phénolphthaléine.

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

pK_a (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 7 : BAC S1 2013

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 $C = 5,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,50.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 : $pK_e = 14,0$; $pK_a (\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,8$.

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ 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)**

Exercice 8

1-On réalise différentes solutions en mélangeant à chaque opération; une solution aqueuse S_1 d'un acide carboxylique R-COOH de volume V_A et une solution aqueuse S_2 de Carboxylate de sodium (R-COO^- , Na^+) de volume V_B . Les concentrations molaires des solutions utilisées pour ces mélanges sont les mêmes pour S_1 et S_2 et égales à C . Les valeurs du pH de ces solutions pour les couples de valeur (V_A, V_B) sont indiquées dans le tableau suivant:

V_B (mL)	10	10	10	10	10	20	30	40	50
V_A (mL)	50	40	30	20	10	10	10	10	10
pH	3,1	3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,4	4,5

1.1 Représenter graphiquement $\text{pH} = f(x)$ avec $x = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ On prendra comme échelle

10cm sur l'axe horizontal correspondant à l'unité de x et 2cm sur l'axe vertical correspondant à l'unité du pH. (1pt)

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

2 L'acide R-COOH étant supposé faible, montrer que dans le mélange obtenu on a :

$$2.1 \quad \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]}{[\text{R}-\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V_A}$$

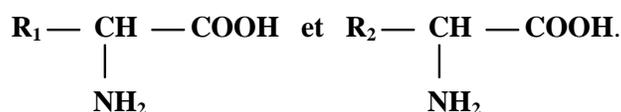
2.2 Etablir l'expression du pH du mélange obtenu en fonction du pK_a et du rapport $\frac{[\text{R}-\text{COO}^-]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$ (0,5pt)

2.3 En déduire le pK_a de l'acide.

LES ACIDES ALPHA AMINES

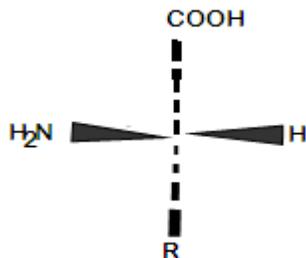
Exercice 1 Questions de cours

- Ecrire la formule semi-développée de l'alanine ou acide 2-amino propanoïque.
- Les acides α-aminés, à une exception près, sont des molécules chirales. Justifier cette affirmation. Quelle est l'exception ?
- Donner la projection de Fischer des deux énantiomères de l'alanine, en précisant leurs noms respectifs.
- Qu'ont en commun tous les acides α-aminés naturels ?
- Donner la formule générale et le nom de l'ion dipolaire contenu dans les solutions aqueuses d'acide α-aminé. Ecrire les deux couples acide/base caractérisant cet ion dipolaire et préciser dans chaque cas, le rôle joué par celui-ci (acide ou base).
- Ecrire la formule de l'espèce chimique majoritaire de la glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ en solution aqueuse, dans les trois cas suivants : pH = 1,8 ; pH = 8 ; pH = 11.
On donne : pK₁ = 2,3 pour le couple : acide conjugué du zwitterion/zwitterion et pK₂ = 9,7 pour le couple : zwitterion/base conjuguée du zwitterion.
- Ecrire les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir à partir des deux acides α-aminés :



- Qu'appelle-t-on liaison peptidique ? Par quels groupes d'atomes est-elle représentée ? A quelle fonction chimique correspond-elle ?
- Ecrire la formule semi-développée du dipeptide Gly → Ala.
Comment doit-on procéder pour l'obtenir, à partir de la glycine et de l'alanine ? Si l'on ne prend pas de précautions, quel autre dipeptide se forme-t-il ?

Exercice 2: 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}-.



- Donner la représentation de Fischer de l'acide α-aminé A. A quelle série, D ou L, A appartient-il ?
- Déterminer R- sachant que la masse molaire du dipeptide est M=188g.
- 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 $C_xH_yO_zN$ 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 : Les protéines participent au fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques d'importance capitale. Ce sont des macromolécules de natures diverses ; et pourtant elles ne sont constituées qu'à partir d'une vingtaine de maillons élémentaires: les acides α -aminés. Le nombre et l'ordre dans lesquels ces maillons sont liés caractérisent ces protéines.

- 1/ Dans ce qui suit on considère les acides α -aminés de formule brute $C_6H_{13}O_2N$.
L'un de ces acides α -aminés, l'acide 2-amino-3-méthylpentanoïque, usuellement appelé isoleucine, possède deux carbones asymétriques.
 - a/ Ecrire la formule semi-développée de l'isoleucine et marquer d'une croix chaque carbone asymétrique.
 - b/ Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de trois acides α -aminés isomères de l'isoleucine.
- 2/ En solution aqueuse, l'isoleucine donne un ion dipolaire appelé zwitterion qui coexiste avec un cation et un anion en des proportions différentes selon le pH de la solution.
Ecrire les équations des deux réactions du zwitterion sur l'eau. Attribuer aux couples acide-base du zwitterion les valeurs de pK_A : $pK_1 = 2,2$ et $pK_2 = 9,6$. Quelle est l'espèce prépondérante dans le duodénum où le pH est voisin de 7,4 ?
- 3/ On réalise une réaction de condensation entre l'isoleucine et la glycine de formule $H_2N - CH_2 - CO_2H$.
 - a/ Montrer que cette réaction de condensation conduit à deux dipeptides isomères P_1 et P_2 .
Donner leur formule semi-développée en mettant en évidence la liaison peptidique.
 - b/ On désire synthétiser un des dipeptides P_1 ou P_2 . Décrire le principe de la synthèse

Exercice 4 Bac C Juillet 92

- 1)- Un acide aminé a pour formule $C_3H_7O_2N$. Ecrire les deux formules développées Planes possibles et donner les noms des corps correspondants .L'un d'eux est un Acide α -aminé ; préciser lequel (0,5 pt)
- 2)- A partir de cet acide α -aminé pris comme exemple et en utilisant la représentation de Fisher, définir les notions suivantes : carbone asymétrique, chiralité, configurations D et L, composés énantiomères (1,5 pt)
- 3)- L'acide aminé étudié est l'isomère de configuration L. Quand cet acide aminé est en solution dans l'eau, l'espèce chimique prépondérante est un " Amphion " "zwitterion " ; écrire la formule de cet amphion. . Donner la formule de base conjuguée de cet Amphion et celle de son acide conjugué. Ecrire les équations des réactions avec l'eau des acides des deux couples acide-base présents dans la solution (1 pt)

EXERCICE 5: BAC SI 2022

Données: $M(C) = 12$; $M(H) = 1,0$; $M(O) = 16$; $M(N) = 14$.

Afin d'améliorer ses performances, un sportif décide de prendre des compléments alimentaires. Parmi ces derniers, il existe des molécules à chaîne carbonée ramifiée particulièrement importantes pour le sportif : la valine, la leucine et l'isoleucine.

1.1. On s'intéresse à la valine dont la formule semi-développée est ci-contre :

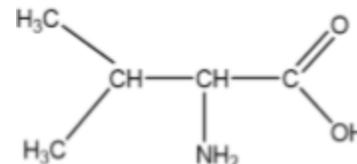
1.1.1. Recopier la formule semi-développée de la Valine en entourant et en nommant ses groupes fonctionnels caractéristiques.

1.1.2. Donner le nom de la valine dans la nomenclature systématique.

1.1.3. La molécule de valine est-elle chirale ? Justifier.

1.1.4. Faire la représentation de Fischer de la configuration (D) de la valine.

1.1.5. Ecrire les formules semi-développées des trois ions de la valine en solution aqueuse.



1.2. L'isoleucine ou acide 2-amino-3-méthylpentanoïque peut réagir avec la valine pour conduire à la formation de dipeptides.

1.2.1. Combien de dipeptides peut-on obtenir à partir d'une molécule d'isoleucine et d'une molécule de valine ?

1.2.2. Comment appelle-t-on la réaction entre l'isoleucine et la valine? Quel nom donne-t-on à la liaison formée ?

1.3. On réalise la décarboxylation d'une masse $m = 13,1$ g de la leucine, isomère de l'isoleucine.

1.3.1. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules brutes des composés.

1.3.2. Le rendement de la réaction de cette décarboxylation est $r = 70\%$. Trouver la masse du produit organique obtenu.

Exercice 6: Extrait Bac S2 2002)

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 $202 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 7 Bac TS_{1,2,3} 2015)

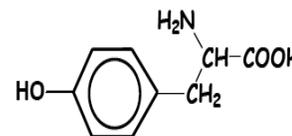
La tyrosine est l'un des composés organiques participant à la biosynthèse des protéines. Elle intervient dans la synthèse de la mélanine, le pigment naturel de la peau et des cheveux.

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 8 (Extrait Bac C 1996) Synthèse sélective d'un dipeptide

La valine (val) est un acide α -aminé de formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH}$

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$$

1) Montrer que la molécule est chirale. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la valine et les nommer.

2) En solution aqueuse la valine donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion.

2.a- Ecrire les équations de deux réactions du zwitterion sur l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de pK_A 2,4 et 9,8.

2.b- Après avoir attribué à chacun des couples le pK_A qui lui correspond, justification à l'appui, indiquer sur une échelle des pH les domaines de prédominance de chaque forme ionisée.

3) On désire synthétiser le dipeptide $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$ par

$$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{COOH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

condensation de la Valine avec un autre acide α -aminé.

3.a- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de condensation.

3.b- Donner le nom systématique de l'autre acide α -aminé

Exercice 9 (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

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

1.1.1. Donner le nom de la leucine dans la nomenclature officielle. La molécule de leucine est-elle chirale ? Justifier la réponse.

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.

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.

1.2.2 L'amphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base.

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 ?

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.

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.

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).

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

Exercice 10 : Bac D Juillet 97 C = 12 g.mol⁻¹ ; H = 1g.mol⁻¹ ; O = 16 g.mol⁻¹ ; N = 14 g.mol⁻¹

On considère un acide α aminé de formule semi-développée R-CH-COOH

|
NH₂ Où R est un groupe alkyle .

2.1 – Sachant que la masse molaire de l'acide α aminé vaut M = 89 g.mol⁻¹, on demande de préciser le groupement R et donner le nom de cet acide en nomenclature officielle.

2.2 – Dans la solution aqueuse de l'acide aminé est présent un ion mixte bipolaire.

2.2.1 – Ecrire la formule semi-développée de cet ion et donner le terme désignant cet ion

2.2.2 – Ecrire les deux couples acide-base correspondant à cet ion dipolaire ainsi que les demi équations protoniques correspondantes.

2.3 – Les valeurs des pka de ces deux couples sont : pk₁ = 2,3 et pk₂ = 9,9.

2.3.1 – Attribuer à chaque couple un pk en donnant la justification.

2.3.2 – Quelle est l'espèce chimique relative à l'acide aminé qui est prépondérante dans une solution de pH = 2 ? Dans une solution de pH = 11 ? Justifier à chaque fois la réponse.

2.4 – Deux molécules de l'acide α aminé peuvent réagir et donner un dipeptide.

Ecrire l'équation bilan de la réaction. Mettre en évidence la liaison peptidique.

2.5 – A partir de cet acide α aminé pris comme exemple préciser les notions suivantes carbone asymétrique, chiralité, composés énantiomères, configurations D et L.

EXERCICE 11 (BAC TS1 2021 R)

Masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : M(O) = 16 ; M(N)=14 ; M(C)=12 ; M(H) =1 L'arginine est l'un des 20 acides aminés qui composent nos protéines. Elle joue un rôle dans la division cellulaire, la guérison des blessures, l'élimination de l'ammoniaque par l'organisme, le bon fonctionnement du système immunitaire et la sécrétion de certaines hormones, notamment l'hormone de croissance. À partir de l'arginine, le corps fabrique de l'oxyde nitrique, une substance qui favorise la dilatation des vaisseaux sanguins, et de la créatine, un nutriment non essentiel associé au développement et au bon fonctionnement des muscles.

1.1-La composition centésimale massique de la molécule d'arginine est : %C = 41,38 ; %H = 8,05 ; %N = 32,18 et %O = 18,39.

1.1.1-En notant C_xH_yN_zO_t la formule brute de l'arginine, exprimer x, y et z en fonction de t.

1.1.2-La molécule d'arginine possède deux atomes d'oxygène, trouver sa formule brute en donnant les valeurs de x, y, z et t.

1.2-L'arginine est un acide alpha aminé de formule R-CH₂-CH(NH₂)-COOH. On suppose que le groupement alkyle R ne participe à aucune réaction. L'arginine peut donner par réaction de condensation avec l'alanine ou acide 2-aminopropanoïque deux dipeptides P₁ et P₂. Le dipeptide noté P₁ a pour formule :

R -CH₂-CH(NH₂)-CO-NH-CH(CH₃)-COOH

1.2.1-Donner la formule semi-développée de l'autre dipeptide P₂.

1.2.2-Montrer que la molécule d'arginine est chirale puis donner les représentations de Fischer des configurations L et D de l'arginine.

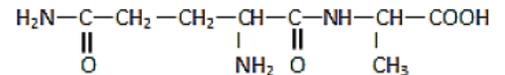
1.3-En solution aqueuse, l'arginine existe sous la forme d'un amphion. Ecrire la formule semi-développée de l'amphion et indiquer les couples acide/base qui lui correspondent.

Exercice 12 (Bac TS_{1,2,3} 2018)

La glutamylalanine, dipeptide formé à partir de la glutamine et de l'alanine, est un produit de dégradation incomplète de la digestion des protéines. Il est connu pour avoir des effets physiologiques.

2.1 La molécule du dipeptide.

La molécule de la glutamylalanine est représentée par la formule semi-développée ci-contre :



2.1.1. Recopier la formule. Encadrer les groupes fonctionnels et les nommer.

2.1.2. Indiquer la liaison peptidique.

2.1.3 Repérer par un astérisque (*) les atomes de carbone asymétriques dans la molécule.

2.2. Etude de l'acide α-aminé N-terminal du dipeptide

La glutamine, l'acide α-aminé N-terminal du dipeptide, est l'acide aminé le plus abondant dans le sang et dans les muscles. Le corps est capable de synthétiser lui-même la L-glutamine que l'on retrouve aussi dans la viande, le poisson, les produits laitiers, les céréales et les légumineuses. Parmi les rôles de la L-glutamine, on peut citer l'amélioration des performances physiques, la réduction de la sensation de la fatigue chez les joueurs de football....

2.2.1. Définir un acide α-aminé.

2.2.2. Montrer que la molécule de glutamine est chirale.

2.2.3. Donner la représentation de Fisher de la L-glutamine

2.3 Etude de l'acide α-aminé C-terminal du dipeptide

L'alanine, l'acide α-aminé C-terminal de la glutamylalanine, est aussi un acide aminé qui se retrouve dans les mêmes sources alimentaires que la glutamine. Elle fait augmenter le taux de sucre dans le sang et contribue à la formation des globules blancs, elle est donc indispensable au maintien d'une bonne santé.

2.3.1. En solution aqueuse la molécule d'alanine se présente sous forme d'un ion dipolaire entre autres espèces chimiques. Donner la formule et le nom de cet ion.

2.3.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion dipolaire en milieu très acide puis en milieu très basique. Quels sont les couples acide-base auxquels participe l'ion dipolaire?

2.3.3 Les pKa des couples précédents valent 2,3 et 9,9. Proposer un diagramme de prédominance des espèces d'une solution aqueuse d'alanine.