

CHIMIE

Un concentré de formules qui vous donne la forme et vous rend saint
*« Prenez intérêt, je vous en conjure, à ces demeures sacrées que l'on désigne sous le nom expressif de LABORATOIRE...
C'est là que l'humanité se fortifie et devient meilleure »*

- LES ALCOOLS
- LES AMINES et DERIVES D'ACIDES CARBOXYLIQUES
 - ACIDES α – AMINES
 - ACIDE – BASE
- CINETIQUE CHIMIQUE

LES ALCOOLS

Exercice 1 :

La combustion complète d'une mole d'un alcène A exige un volume de 134,4L de dioxygène. On donne $v_m = 22,4L/mol$.

- Déterminer la formule brute de cet alcène et donner les formules semi – développées possibles de cet alcène ainsi que leur nom.
- Par hydratation de l'alcène A, on obtient un mélange de deux composés différents B et C que l'on sépare par distillation.
 - Montrer que l'on peut éliminer une des formules semi – développées possibles de A.
 - B est oxydé par une solution acide de dichromate de potassium, il donne un composé D qui réduit la liqueur de Fehling. L'oxydation ménagée de C n'est pas possible. Quelle est la formule semi – développée possible pour l'alcène A ? Ecrire les formules semi – développées et donner les noms des composés B, C et D. Préciser leur fonction.
 - Ecrire l'équation de la réaction ayant conduit à D et l'action de D sur la liqueur de Fehling.
- On réalise maintenant une oxydation ménagée de B par un excès de solution acidifiée de dichromate de potassium. L'opération d'oxydation dure environ une heure. Pendant ce temps, il se produit une réaction parasite entre le composé B n'ayant pas réagi et le produit F formé par la réaction d'oxydation de B ; cela donne un composé G.
 - Comment appelle-t-on cette réaction ?
 - Ecrire l'équation – bilan de la réaction. Nommer le produit G.
- Lorsque 29,6g de B ont réagi, 14,4g de G sont formés. Calculer la masse du produit F préparé par ce procédé.

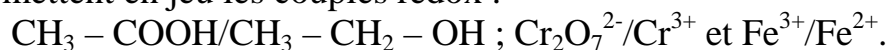
Exercice 2 :

- On veut identifier le contenu de cinq flacons dont on a perdu les étiquettes. Mais on sait qu'ils contenaient : le butanone, l'éthanal, l'éthanol, l'acide propanoïque et le 2 – méthylpropan – 2 – ol. Par quels tests simples peut – on identifier le contenu de chaque flacon ?

2. La combustion d'une certaine quantité d'un alcool aliphatique saturé a donné 35,2g de dioxyde de carbone et 18g d'eau.
- Trouver une relation entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène
 - Déterminer la formule brute de A et les formules semi – développées possibles.
 - Par déshydrogénation, A donne un composé B qui réagit avec la liqueur de Fehling. Préciser les formules semi – développées de A et B.
3. Par oxydation de l'isomère A' de A, on obtient un composé B' qui réagit avec le DNPH. 7,4g de A' donne 25,2g de précipité.
- Retrouver la formule brute de A
 - Ecrire l'équation de la réaction de formation du précipité. Quel nom donne t- on à ce précipité ?
4. On prépare un mélange contenant 0,3mol de A et 0,7 mol de A'. Déterminer le volume de dichromate de potassium de concentration $C = 0,1\text{mol/L}$ nécessaire pour oxyder complètement le mélange.

Exercice 3 :

Par distillation de 10 mL de vin et 200mL de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100mL d'un distillat qui contient tout l'éthanol contenu dans le vin étudié. Dans un erlenmeyer, on mélange 20mL d'une solution aqueuse de soude à 0,2mol/L de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10mL d'acide sulfurique concentré et 10mL du distillat précédent. Après une demi – heure, la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromates est terminée. Le mélange est alors dilué dans 100mL d'eau distillée et les ions dichromates restants sont dosés à l'aide d'une solution à 1mol/L de sulfate de fer II en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé lorsqu'on a versé 15,8mL de solution de fer II. Les deux réactions mettent en jeu les couples rédox :



- Ecrire les équations des réactions rédox.
 - Quel est le rôle de l'indicateur coloré dans la réaction de dosage avec la solution de sulfate de fer II ?
 - Déterminer la quantité d'ions dichromate introduit initialement.
- Déterminer la quantité d'éthanol présent dans l'échantillon de distillat utilisé.
 - Calculer la concentration en éthanol dans le vin étudié.
 - Calculer le degré alcoolique du vin.

Données : masse volumique de l'éthanol : 790kg/m^3

NB : on rappelle que le degré alcoolique d'une boisson est le volume exprimé en cm^3 , d'éthanol pur contenu dans 100cm^3 de la boisson étudiée.

Exercice 4 :

- La combustion complète de 3,6g d'un composé organique B de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ donne de l'eau et un volume de 4,48L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de ce composé vaut 2,48.
 - Ecrire l'équation – bilan de cette réaction.
 - Quelles sont les valeurs de x et y ?
 - Quelle est la formule brute de ce composé ?
- Quelques expériences réalisées avec le composé B ont permis d'établir sa structure. Si on verse quelques gouttes de la substance B dans un tube à essai contenant le 2,4 – dinitrophénylhydrazine, on obtient un précipité jaune. Quelles sont les formules semi – développées possibles pour le liquide B ?
Indiquer les noms des produits correspondants à chaque formule semi – développée.
- Une solution de dichromate de potassium en milieu acide est réduite par le liquide B.
A quelle famille B appartient – il ?
Indiquer le (ou les) nom et formule semi – développée que l'on peut retenir pour le composé B
- Le corps B est en fait l'isomère à chaîne linéaire. Indiquer la formule semi – développée et le nom du corps C obtenu dans la réaction de B avec la solution de dichromate de potassium. Ecrire l'équation – bilan de la réaction.
- Le liquide B provient de l'oxydation ménagée d'un alcool A. Préciser son nom, sa classe et sa formule semi – développée.

Exercice 5 :

L'hydratation complète de 16,8g de propène conduit à un mélange de deux alcools isomères A et B.

- Donner le nom et la classe des alcools. On désignera par A primaire. Lequel est majoritaire ?
- A et B mélangés sont oxydés par une solution de permanganate de potassium en excès en milieu acide. On obtient par une réaction totale un mélange de deux composés organiques C et D que l'on sépare par des méthodes appropriées. Et que l'on dissout dans l'eau. On constate que la solution contenant D donne un précipité jaune avec le 2,4 dinitrophénylhydrazine et ne

conduit pas le courant électrique. La solution contenant C ne donne rien avec le 2,4 – dinitrophénylhydrazine mais elle conduit le courant électrique.

a) Identifier C et D en justifiant la réponse.

b) On fait réagir la solution C avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,25 \text{ mol/L}$. C est complètement neutralisé lorsqu'on a versé $V_b = 200 \text{ mL}$ de la solution de soude.

Déduire de cette expérience le rapport $\frac{n_A}{n_A+n_B}$, proportion de l'espèce A dans le mélange.

Exercice 6 :

1. La molécule d'un composé organique A, de formule $C_nH_{2n}O$, contient 27,58% en masse d'oxygène. Donner la formule brute de A.
2. On fait réagir A avec le 2,4 – DNPH et le réactif de SCHIFF. On obtient un précipité jaune pour le premier test, une solution à coloration rose pour le second test.
 - a) Quelle est la fonction du composé A ? Donner sa formule semi – développée.
 - b) Comment appelle t – on le produit de la réaction A sur le DNPH ?
3. Par action du dichromate de potassium en milieu acide sur le composé A on obtient un corps B.
 - a) Donner la formule semi – développée et le nom de B.
 - b) Ecrire l'équation – bilan de la réaction.
4. B réagit sur un alcool C pour donner un corps D et de l'eau. D a une masse molaire de 116g. le produit de l'oxydation de C par le dichromate de potassium en milieu acide ne réagit pas avec le réactif de Tollens ni avec les indicateurs colorés usuels. Donner les formules semi – développées et les noms de C et D.

Exercice 7 :

On considère un composé organique A de formule $C_xH_yO_z$. L'analyse du composé A montre que pour 10,4g de A on a 6g de carbone ; 1,2g d'hydrogène et 3,2g d'oxygène.

1. a/ Exprimer x et y en fonction de z.
b/ Trouver la formule la plus simple de A.

2. Pour la suite de l'exercice, on supposera que A a la formule trouvée à la question 1.b. A renferme deux groupes hydroxyles et réagit avec le sodium.
 - a) Quelle est la fonction chimique de A ?
 - b) Ecrire les formules semi – développées possibles de A sachant que sa chaîne carbonée est linéaire.
3. On oxyde A par un excès d'une solution de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique. On obtient un corps B qui ne réagit pas avec le 2,4 – DNPH et dont la solution aqueuse fait virer au jaune la BBT.
 - a) Quelle est la nature de B ?
 - b) Ecrire la formule semi – développée de A et déduire celle de B. les nommer.

Exercice 8 :

La combustion, par le dioxygène, de 0,1mol d'un alcool saturé A a entraîné la formation de 6,72L de dioxyde de carbone, mesuré dans les conditions normales.

1. a/ Ecrire l'équation de la combustion. En déduire la formule brute de cet alcool.
b/ Donner la formule semi – développée et le nom de chacun des isomères possibles.
2. Pour chacun des isomères trouvés, écrire l'équation bilan de son oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide.
3. On dispose de deux réactifs :
 - Une solution de DNPH
 - Une solution de liqueur de Fehling.
 - a) Que permettent de tester ces réactifs ?
 - b) Ayant isolé entité chimique provenant de l'oxydation ménagée de A, peut – on, en utilisant ces réactifs, identifier sans ambiguïté l'alcool A ?
4. a/ L'alcool A a été obtenu par hydratation d'un alcène. Lequel ?
b/ Préciser si cette hydratation conduit à un ou plusieurs des isomères trouver précédemment. Donner les équations chimiques de cette hydratation. On donne $V_m = 22,4\text{L/mol}$.

Exercice 9 :

Un composé organique B, liquide, ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. L'analyse montre que cette substance contient en masse : 66,7% de carbone ; 11,1% d'hydrogène et 22,2% d'oxygène.

1. Déterminer sa formule brute sachant que sa masse molaire vaut $M = 72\text{g/mol}$. Quelques expériences réalisées sur B ont permis d'établir sa structure.
2. Si on verse quelques gouttes de la substance B dans un tube à essai contenant de la DNPH, on obtient un précipité jaune. Quelles sont les formules développées que l'on peut envisager pour B ? indiquer également les noms.
3. Une solution de dichromate de potassium en milieu acide est réduite par ce composé B. à quelle famille de produits organique, B appartient – il ? Indiquer la ou les formules semi – développées que l'on peut retenir.
4. Le corps B est en fait l'isomère à chaîne ramifiée. Indiquer la formule développée et le nom du corps organique C obtenu dans la réaction de B avec la solution de dichromate de potassium. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui conduit à C.
5. Le liquide B provient de l'oxydation ménagée d'un alcool A. Préciser son nom, sa classe et sa formule développée. Peut – on obtenir A à partir de l'hydratation d'un alcène ? Justifier la réponse.

Exercice 10 :

On souhaite préciser la structure moléculaire d'un alcène A de formule C_4H_8 .

1. Quelles sont les formules semi – développées possibles pour cette formule brute ?
2. On réalise l'hydratation de cet alcène, ce qui entraîne la formation de deux corps B et C (C est majoritaire) montrer que cette réaction permet d'éliminer l'une des hypothèses formulées au 1.
3. On oxyde B par le dichromate de potassium en milieu acide (sulfurique). Le produit D de cette oxydation donne un précipité jaune avec la DNPH et une coloration rose avec le réactif de Schiff. Quels renseignements concernant D et B peut – on déduire de ces observations ? cela suffit – il pour expliciter complètement A ?
4. On soumet C à l'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide sulfurique. Le produit E de cette oxydation donne un précipité jaune avec la DNPH mais reste sans action sur le réactif de Schiff. Que peut – on conclure sur la nature de E et C ?
5. Donner les formules semi – développées et les noms des composés A, B, C, D et E.

Exercice 11 :

On considère deux isomères A et B de formule générale $C_xH_yO_z$ ayant la composition suivante :

$$\%C = 66,67 ; \%H = 11,11 ; \%O = 22,22.$$

- a/ Exprimer x et y en fonction de z.
- b/ Quelle est la formule brute la plus simple que l'on peut attribuer à A et B ?
2. pour établir la fonction chimique de A et B, on réalise les tests suivants :
 - A ne réagit pas avec la DNPH tandis que B donne avec elle un précipité jaune.
 - Lorsqu'on verse une solution acide de dichromate de potassium, en défaut sur A et B, le mélange réactionnel passe de la couleur orange à la couleur verte. Après extraction des corps organiques obtenus A' et B'. on réalise à nouveau un test à la DNPH : A' donne un précipité jaune tandis que B' ne donne aucun précipité. Si on utilise un excès de la solution acide de dichromate de potassium, les observations sont les mêmes. Etablir les fonctions chimiques de A et B.
3. A peut être obtenu par hydratation du cyclobutène. B peut être obtenu en trois étapes :
 - 1^{ère} étape* : En présence de la lumière, le 2 – méthylpropane réagit sur le dichlore pour donner un composé X de l'acide chlorhydrique.
 - 2^{ème} étape* : X réagit sur l'eau pour donner Y et de l'acide chlorhydrique.
 - 3^{ème} étape* : après une oxydation douce Y donne B.
 - a) Comment appelle – t – on une réaction qui nécessite de la lumière pour se produire ?
 - b) Identifier X, Y, A, B, A' et B'. donner leur nom et établir leur formule semi – développée.
4. On dispose d'un mélange de A et Y. on procède à son oxydation ménagée en milieu acide par la solution de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 0,5\text{mol/L}$. pour oxyder totalement le mélange, il faut un volume $V_0 = 500\text{mL}$ de la solution de dichromate de potassium. On sépare les produits A' et B' obtenus et l'on dissout B' dans l'eau pour avoir un volume $V = 100\text{mL}$ de solution. On prélève $V_a = 10\text{mL}$ que l'on dose par une solution de concentration $C_b = 0,5\text{mol/L}$. L'équivalence acido – basique est obtenue pour $V_b = 40\text{ml}$ de base versée. Calculer les masses de A et Y.

Exercice 12 :

1. Afin de réaliser un dépôt d'argent sur les parois d'un ballon, on commence par préparer le réactif de Tollens : dans une solution de nitrate

d'argent, on ajoute lentement une solution concentrée d'ammoniac. Le réactif est prêt dès que la solution est limpide. Sous quelle forme se trouve l'élément argent ? par quel type de réaction passera-t-il dans son autre état ?

2. Le ballon contient 120cm^3 d'une solution de méthanal à $0,08\text{mol/L}$. le réactif de Tollens est ajouté en excès.

a) En quoi le méthanal est-il transformé.

b) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

3. a/ Quelle est la masse maximale du dépôt d'argent que l'on peut obtenir ? la surface S argentée est 350cm^2

b/ Quelle est l'épaisseur moyenne du dépôt métallique ?

A combien de couches d'atomes d'argent cela correspond-t-il ?

Données : La masse volumique de l'argent : $10,5 \cdot 10^3\text{kg/m}^3$.

Rayon atomique de l'argent : 144 picomètres (144pm)

Masse molaire : 108g/mol.

Exercice 13 :

On réalise l'oxydation ménagée de $0,5\text{mol}$ d'éthanol, par l'oxygène en présence du platine catalyseur. La réaction effectuée dans un récipient fermé et l'analyse du mélange obtenu prouve que l'oxydation est partielle : le liquide obtenu contient de l'éthanal, de l'acide éthanoïque et de l'éthanol non oxydé. On constate que :

- La moitié du liquide donne avec la liqueur de Fehling un précipité rouge d'oxyde de cuivre II (Cu_2O) dont la masse après lavage et séchage est de $21,45\text{g}$;

- L'autre moitié du liquide est dosée par la soude à 1mol/L ; l'équivalence est obtenue pour 50cm^3 de soude versée.

1. Ecrire les équations des réactions d'oxydation de l'éthanol.

2. Sur quel corps C réagit la liqueur de Fehling ? De quelle réaction s'agit-il ?

3. En admettant que la réaction de C sur la liqueur de Fehling est une réaction totale, calculer le nombre de moles de chacun des trois corps présents dans le liquide après l'oxydation ménagée.

4. Quelle masse minimale de dichromate de potassium aurait-il fallu introduire dans le liquide restant après oxydation ménagée dûment acidifiée par l'acide sulfurique pour l'oxyder complètement.

Données : (en g/mol) $O = 16$; $Cu = 63,5$; $K = 39,1$; $Cr = 52$. Couples rédox : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Exercice 14 :

On considère un composé organique A contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le composé A est monoxygéné et a pour formule C_xH_yO .

1. Afin de déterminer la formule brute de ce composé A, on procède à l'analyse élémentaire et on trouve :

- Le pourcentage en masse d'oxygène est 21,6%
- La masse de carbone est 4,8 fois la masse de dihydrogène.

Déterminer alors la formule brute du composé A.

2. Le composé A est issu de l'hydratation d'un alcène C et on obtient deux produits A et A'. le composé A est traité avec du dichromate de potassium acidifié et donne un produit B qui jaunit le BBT. Le composé A' est traité avec du dichromate de potassium acidifié et donne un produit B' qui donne précipité jaune avec la 2,4 – DNPH et B' ne donne rien avec le réactif de Schiff.

a) Dédire de la question 1 la formule brute de l'alcène C ainsi que les formules semi – développées et les noms des isomères de constitution de l'alcène C.

b) Quelle est la fonction chimique du composé A ?

c) Déterminer les formules semi – développées et les noms des composés A, A', C, B et B'.

3. Le composé A' est – il donné d'activité optique ? si oui préciser le centre de chiralité et écrire les stéréo – isomères.

4. Le composé A' peut – être aussi l'unique produit de l'hydratation d'un alcène C', isomère de position de C. identifier C'. admet – il des stéréo – isomères ? si oui les écrire.

5. Il a été traité 1,48g de A par une solution molaire de dichromate de potassium acidifié.

a) Ecrire les demi – équations électroniques d'oxydation et de réduction et en déduire l'équation – bilan d'oxydo – réduction.

b) Calculer le volume minimal de dichromate de potassium acidifié utilisé pour obtenir le produit B. on donne le couple rédox : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

Exercice 15 :

1. a/ Décrire et interprète l'expérience d'oxydation ménagée de l'éthanol par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur que vous préciserez.

b/ Expliquer comment on peut caractériser les produits formés. Indiquer leur formule semi – développée.

2. M. NOUVOUVOU dispose de deux flacons notés A et B et il sait que chacun contient un seul alcool pur de formule C_3H_8O .

a/ Quels sont les deux alcools isomères correspondant à cette formule ? Préciser leur formule semi – développée, leur nom et leur classe.

b/ pour savoir quel est l’isomère que contient chaque flacon, M. NOUVOUVOU réalise une série de trois essais sur une portion prise dans A, puis sur une portion prise dans B.

1^{er} essai : action d’une solution de dichromate de potassium en milieu acide. On obtient deux solutions de coloration verte. Interpréter cet essai.

2nd essai : sur chaque solution de couleur verte obtenue à l’essai précédent, on effectue un prélèvement de quelques gouttes que l’on introduit dans un échantillon d’une solution acide de 2,4 dinitrophénylhydrazine. Dans les deux cas on observe un précipité jaune. Interpréter ce résultat.

3^{ème} essai : on chauffe légèrement les portions restantes des deux solutions vertes obtenues au premier essai. De celle qui provient de A se dégage une vapeur qui rosit le réactif de Schiff. La vapeur provenant de la portion issue de B ne rosit pas le réactif de Schiff. Interpréter ce résultat.

Conclure : quels sont les composés A et b ?

Donner les équations des réactions chimiques réalisées au cours de ces trois tests.

Exercice 16 :

Polyol et explosion

1. a/ Rappeler la formule brute générale d’un polyol à chaîne carbonée saturée non cyclique.

b/ le polyol contient le même nombre d’atome de carbone et d’oxygène. Sa densité de vapeur par rapport à l’air est $d = 3,172$. En déduire sa formule brute, sa formule semi – développée et son nom.

c/on oxyde ce polyol avec une solution de bichromate de potassium en excès.

- Ecrire l’équation bilan de la réaction. Quels sont les changements de couleurs observés ?
- Le produit obtenu peut réagir avec la DNPH. Ecrire l’équation bilan de la réaction.

2. La nitroglycérine ou trinitrate de propane 1,2,3 – triyle découverte par Sobrero en 1847, est un liquide très instable obtenu à partir du propane 1,2,3 – triol. La nitroglycérine, incorporée à un support absorbant (gel de silice), constitue la dynamite inventée par Nobel en 1866.

- Ecrire l'équation de la synthèse de la nitroglycérine.
- Calculer la masse du propane 1,2,3 – triol nécessaire pour préparer $m = 1\text{kg}$ de nitroglycérine.
- La réaction de décomposition de la nitroglycérine, provoquée par le détonateur, fournit un mélange gazeux de dioxyde de carbone, de l'eau, de diazote et de dioxygène. Equilibrer cette réaction.
- Calculer la quantité de gaz produit par l'explosion d'un bâton de dynamite contenant $m = 100\text{g}$ de nitroglycérine.
- Calculer l'ordre de grandeur de la pression maximale atteinte dans une cavité de volume $v = 0,5\text{dm}^3$, où la température juste après l'explosion est de l'ordre de 2000°C .

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ USI}$.

Exercice 17 :

Degré alcoolique d'un vin

On procède à la manipulation suivante afin de déterminer le degré alcoolique d'un vin.

- On distille 100ml de vin pendant un temps suffisant pour que le distillat recueilli contienne tout l'éthanol présent dans les 100ml de vin.
- On recueille tout le distillat et on le dilue pour obtenir 1L de solution appelée S.

Dans un erlenmeyer on introduit $V = 10\text{mL}$ de S, $V_0 = 20\text{mL}$ de la solution de bichromate de potassium de concentration C_0 telle que les ions bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ soient en excès et $v_a = 10\text{mL}$ d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir le mélange pendant 30minutes, temps suffisant pour que tout l'éthanol soit oxydé en acide éthanoïque.

- Pendant que la réaction précédente se produit, on dose $v_0 = 20\text{mL}$ de la solution de dichromate de potassium (acidifié avec 10mL d'acide sulfurique concentré) avec une solution de sel de Mohr qui contient des ions Fe^{2+} de concentration $0,684\text{mol/L}$. pour ce dosage on utilise un indicateur coloré de fin de réaction qui vire pour $v_1 = 20\text{mL}$ de solution de sel de Mohr versé.

• Les 30 minutes étant écoulées, on dose avec la même solution de sel de Mohr, le contenu de l'erenmeyer : cette fois il faut $v_2 = 7,5\text{mL}$ de la solution de sel de Mohr pour que l'indicateur vire.

Données : $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Cr}) = 52$; $M(\text{K}) = 39$; $M(\text{Fe}) = 56$; $M(\text{S}) = 32$.

Couleurs des ions en solution : Fe^{2+} : vert pâle ; Fe^{3+} : rouille ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: orange ; Cr^{3+} : vert émeraude.

Masse volumique de l'éthanol : $0,78\text{g/mL}$

Couples rédox : $\text{CH}_3 - \text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

1. Comment peut – on voir que les ions dichromates réagissent avec l'éthanol dans l'erenmeyer ? Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromates. Pourquoi a t –on ajouté de l'acide sulfurique dans l'erenmeyer ?
2. Ecrire l'équation bilan du dosage de la solution du dichromate par la solution du sel de Mohr.
3. Calculer la quantité en moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenu dans $v_0 = 20\text{mL}$ de la solution de dichromate.
4. Calculer la quantité en moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès après oxydation de l'éthanol.
5. Déduire de ces résultats la quantité d'éthanol présent dans $v = 10\text{mL}$ de la solution S, puis dans 1L de S.
6. Le degré d'un vin étant le volume en mL d'éthanol pur contenu dans 100mL de vin, calculer le degré alcoolique du vin qui a été étudié.

Exercice 18 :

Alcootest

Un conducteur absorbe 0,6L d'une boisson alcoolisée contenant de l'éthanol à 2 mol/L. il devrait attendre environ trois heures avant de reprendre la route, afin que l'alcool, qui est passé dans son sang pendant la digestion, ait été suffisamment éliminé par oxydation dans le foie et que son alcoolémie soit inférieure au taux maximal de 0,8g/L toléré par la loi.

1. Calculer le degré alcoolique de la boisson absorbée par le conducteur sachant que celui – ci est égal au nombre de litres d'éthanol pur contenu dans 100L de boisson alcoolisée.

-
-
2. Sachant que le volume moyen de sang d'un adulte est 5L et que 10% de l'alcool absorbé passe dans le sang, calculer l'alcoolémie du conducteur, environ une heure après qu'il ait bu (période d'alcoolémie maximale).
3. Le conducteur reprend la route. Lors d'un contrôle de la gendarmerie, il doit « souffler » dans un ballon. Dans l'alcootest, un tube de verre gradué de 8cm de long contient un mélange sulfochromique imprégnant un gel de silice. L'alcoolémie limite de 0,8g/L correspondant à un virage de l'alcootest sur une longueur de 4cm.
- Qu'appelle t-on mélange sulfochromique ?
 - Qu'observe t-on lorsque l'air expiré, chargé de vapeur d'alcool, traverse le tube ?
 - Equilibrer l'équation de la réaction correspondante.
 - Quelle est l'alcoolémie du conducteur, sachant qu'il a fait virer l'alcootest sur 5cm.

Données : masse volumique de l'éthanol : 0,79g/ml.

AMINES ET DERIVES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Exercice 1 :

On considère une mono – amine primaire saturée B contenant 23,7% en masse d'azote.

1. Ecrire la formule d'une amine primaire comportant x atomes de carbone, puis la mettre sous la forme C_xH_yN . Exprimer y en fonction de x .
2. Déterminer x pour l'amine B à partir du pourcentage d'azote et la formule générale obtenue en 1.
3. Donner les formules semi – développées possibles de B et indiquer leur nom.
4. Identifier B sachant que l'atome de carbone relié à l'atome d'azote est lié à deux atomes de carbone.

Exercice 2 :

1. Un acide carboxylique A a été obtenu par oxydation ménagée d'un alcool $R - CH_2OH$.
 - a) Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
 - b) Ecrire la demi – équation du couple acide /alcool.
 - c) Donner un exemple antagoniste utilisable pour cette oxydation en solution.
2. L'acide A a pour masse molaire moléculaire 74g/mol. Sachant que la chaîne carbonée est linéaire et saturée, déterminer sa formule développée et donner son nom.
3. On fait réagir sur du butan – 1 – ol cet acide A. Ecrire l'équation de la réaction correspondante. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
4. Cet acide A est traité par un agent chlorurant comme le PCl_5 .
 - a) Donner la formule développée et le nom du composé B obtenu.
 - b) On fait réagir 9,25g de ce produit B sur 7,40g de butan – 1 – ol .
 - Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante
 - Quelle quantité de produit organique E peut – on ainsi espérer obtenir ? Dites pourquoi et préciser les autres raisons qui incitent à remplacer A par B.

Exercice 3 :

Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée on dissout 0,59g de l'amine dans un peu d'eau. Puis on ajoute de l'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,5mol/L ; l'équivalence acido – basique est obtenue pour 20cm³ de la solution acide.

1. Ecrire l'équation – bilan de la réaction entre les solutions d'amine et de l'acide chlorhydrique.
2. Calculer la masse molaire de l'amine et en déduire sa formule brute.
3. Ecrire les formules semi – développées des amines isomères possibles et indiquer la classe d'amine à laquelle appartient chacune d'elles et leur nom.
4. A partir de l'acide acétique (éthanoïque) ou de l'un de ses dérivés et de l'une des amines précédentes (on choisira l'amine primaire à chaîne carbonée linéaire) on peut obtenir une amide. Ecrire une réaction d'obtention de ce dérivé. La molécule de l'amide obtenue possède un motif important en biologie. L'identifier (formule développée et nom).

Exercice 4 :

Nomenclature et préparation des dérivés d'acides carboxyliques.

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

- a) *Chlorure de propanoyle + A → propanoate de méthyle + B*
- b) *acide benzoïque + SOCl₂ → SO₂ + HCl + C*
- c) *ethanoate de propyle + D → ethanoate de sodium + propan – 1 – ol*
- d) *Acide éthanoïque + chlorure d'éthanoyle → E + HCl*
- e) *chlorure d'éthanoyle + N – méthyléthylamine → F + G*
- f) *anhydride éthanoïque + aniline → H + I*
- g) *chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium → (Na⁺; Cl⁻) + J*
- h) *anhydride éthanoïque + méthanol → acide éthanoïque + K*
- i) *acide 2 – méthylpropanoïque + PCl₅ → L + POCl₃ + HCl.*
- j) *Acide éthanoïque + P₂O₅ → M + 2HPO₃*

Exercice 5 :

Oxydation ménagée et synthèse de dérivés d'acides carboxyliques

On dispose d'un alcool A de formule C₄H₁₀O.

1. A peut donner un corps B pouvant réduire la liqueur de Fehling et donner une réaction de précipitation avec la dinitrophénylhydrazine.
 - a) Donner le nom et la formule de B sachant que sa chaîne est linéaire.

- b) Quel est le nom et la classe de A ?
2. Par oxydation ménagée 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 le P_4O_{10} , peuvent donner un corps E. quelle est la formule semi – développée de E ?
 5. On peut obtenir un ester soit :
 - a) Par action de D sur A
 - b) Par action de E sur A.
- Ecrire les équations des réactions.

Exercice 6 :

Décarboxylation d'un acide carboxylique – Préparation de dérivés d'acides carboxyliques.

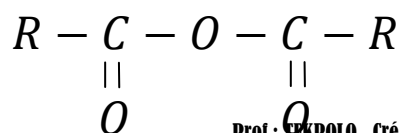
On considère une solution A d'acide 2 – méthylbutanoïque.

1. Donner la formule développée de cet acide. Par décarboxylation en présence d'alumine on obtient un produit B qui donne une réaction de précipitation avec le DNPH et ne réduit pas le réactif de Schiff. Donner la formule semi – développée et le nom de B.
2. Sur la solution A on fait agir une solution de chlorure de thionyle et on obtient entre autre un produit organique C. donner la formule semi – développée de C en mettant en exergue son groupement fonctionnel. Quel nom donne t – on à la fonction chimique mis en évidence ? Donner le nom de C.
3. Lorsqu'on fait agir une solution de C sur du méthanol, on obtient entre autre un composé D
 - a) Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondante et donner la formule semi – développée de D. préciser son nom et sa fonction chimique.
 - b) Comparer cette réaction à celle de A sur le méthanol et conclure.

Exercice 7 :

Hydrolyse d'un anhydride d'acides carboxyliques

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



1. Ecrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse.
2. Partant d'une masse de 1,02g 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 20cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1mol/L 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 8 :

Synthèse d'un médicament

Le paracétamol $HO - C_6H_4 - NH - CO - CH_3$, principe actif du « Doliprane », est un médicament largement utilisé. Il concurrence l'aspirine comme antalgique bien qu'il n'ait pas de propriétés anti – inflammatoire 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. Quel groupe fonctionnel reconnaît –on dans le paracétamol ?
2. Ecrire 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 cette synthèse?
4. Une boîte de « Doliprane 500mg » pour adulte contient 16 comprimés dosés à 500mg. Déterminer les quantités de matière et les masses minimum des deux réactifs qu'il faut mettre en œuvre pour synthétiser la quantité de paracétamol contenu dans une boîte.

Exercice 9 :

Synthèse d'un médicament

- Masse volumique de l'anhydride éthanique : 1,08g/mL
- Masse volumique de l'aniline : 1,02g/mL

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

1. Retrouver les formules semi – développées et nommer l'acide carboxylique et l'aniline dont il est issu.
2. Proposer une méthode de synthèse rapide et efficace de l'acétanilide et écrire l'équation de la réaction correspondante. (on envisagera deux possibilités)
3. Dans un réacteur, on introduit $v_1 = 15\text{mL}$ d'anhydride éthanique et un volume $v_2 = 10\text{mL}$ d'aniline $C_6H_5NH_2$ et un solvant approprié. Après expérience la masse d'acétanilide pur isolé est $m = 12,7\text{g}$.
 - a) Rappeler l'équation de la synthèse.
 - b) Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'un des réactifs est en excès.
 - c) Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au réactif limitant.

Exercice 10 :

Synthèse d'une amide

On souhaite préparer un composé organique, la propanamide, en utilisant comme produit de départ le propan – 1 – ol. La propanamide sera ensuite appelée composé A et le propan – 1 – ol , composé B.

1. Donner la formule semi – développée des deux composés A et B. a quelles familles appartiennent – ils ?
2. Plusieurs étapes sont nécessaires afin de réaliser la synthèse de A.
 - a) Tout d'abord, on réalise l'oxydation ménagée du composé B en le faisant réagir avec un excès de dichromate de potassium acidifié. Donner la formule semi – développée du composé C non réducteur obtenu à l'issue de cette réaction. Indiquer son nom et sa famille.
 - b) On fait ensuite réagir le composé C avec de l'ammoniac. Un composé D, intermédiaire entre C et A, est alors obtenu. Indiquer le nom de D. Ecrire l'équation bilan correspondante. De quel type de réaction s'agit – il ?
 - c) Enfin la déshydratation du composé D conduit à la formation du composé A. Ecrire l'équation de la réaction.

Exercice 11 :

Un composé organique A de formule générale $C_xH_yO_z$ possède la composition centésimale massique suivante : %C = 40,91 ; %H = 4,54.

1. Trouver la formule brute de A sachant que sa masse molaire est égale à 88g/mol.
2. L'hydrolyse de A donne deux composés organiques A_1 et A_2 par une méthode appropriée. Afin d'identifier A_1 et A_2 on réalise les expériences ci – après : on fait réagir sur A_1 du pentachlorure de phosphore, on obtient un produit organique B de masse molaire $M_B=64,5$ g/mol. On fait réagir sur A_2 une solution concentrée d'ammoniac et on chauffe on obtient un composé organique C. quelques gouttes de BBT additionnées à A_2 donne une couleur jaune.
 - a) Quelles sont les fonctions chimiques de A , A_1 , A_2 B et C ?
 - b) Déterminer les formules semi – développées de A_1 , A_2 , A et C.
 - c) Ecrire les équations des réactions et nommer les produits formés.
3. On fait réagir A_2 sur le 3 – méthylbutan – 1 – ol, on obtient un produit D dont la saveur et l'odeur sont celles de la banane.
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
 - b) Donner la fonction chimique et le nom du composé D.
 - c) Sur le plan industriel cette réaction présenterait deux inconvénients. Lesquels ?
4. Afin d'éviter ces inconvénients il est possible de synthétiser le composé D en remplaçant l'un des réactifs par un dérivé chloré plus efficace.
 - a) Ecrire la formule semi – développée de ce dérivé chloré
 - b) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

Exercice 12 :

On fait réagir un acide carboxylique A sur un alcool B. on obtient le corps E de formule : $CH_3 - COO - C_2H_5$.

1. a/ Comment appelle t – on une telle réaction ?
 - b/ Trouver les formules de A et b dont dérive E, puis écrire l'équation bilan de la réaction. (on donnera le nom de A, B et E).
 - c/ Comment peut – on accélérer la dissociation de l'acide ?
2. Calculer la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires si on part d'une mole de A et d'une mole de B.

3. Quelle serait la composition du mélange à l'équilibre si l'on doublait la quantité de l'acide, la quantité d'alcool restant inchangée à la même température?

Exercice 13 :

Un composé organique A est formé d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Les pourcentages massiques de carbone et d'oxygène de ce composé sont : %C = 64,58 ; %O = 24,60.

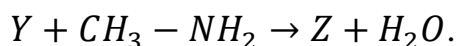
1. On fait réagir A avec une solution d'hydroxyde de sodium ; on obtient deux corps B et C. la déshydratation de C donne un alcène de densité $d = 2,41$ par rapport à l'air.

- Quelles sont les fonctions chimiques de A et C ?
- En déduire les formules brutes des composés A et C sachant que A est à chaîne carbonée saturée et non cyclique.
- Le composé C est oxydé par le dichromate de potassium en milieu acide. On obtient un composé D qui donne un test positif avec la liqueur de Fehling. Ecrire les formules semi – développées des isomères de C et donner leurs noms.
- Le composé C est chiral. En déduire les formules semi – développées et les noms de A et B.

2. Le produit B obtenu donne un composé B' en présence d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. La déshydratation de 60g du composé B' en présence en présence de l'oxyde de phosphore P_4O_{10} donne l'anhydride éthanoïque E.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation
- Déterminer la masse du composé E formé sachant que le rendement de la réaction est de 80%

3. Soit A' un ester de même formule chimique que A. on donne les équations des réactions suivantes : $X + CH_3 - CHOH - CH_3 \rightarrow A' + Y$ (X est un anhydride d'acide symétrique et Y est à chaîne ramifiée).



Identifier en précisant les formules semi – développées et les noms des composés X, Y, A', Z et W.

Exercice 14 :

On donne : $M(C) = 12$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$; $M(Cl) = 35,5$. L'analyse élémentaire d'un anhydride d'acides carboxyliques A de formule $C_xH_yO_3$, donne $\%C = 51,7$; $\%H = 6,9$; $\%O = 41,4$.

- Déterminer x et y
- L'hydrolyse de A donne un mélange de deux acides carboxyliques A_1 et A_2 . L'hydratation du propène en présence de H_2SO_4 a donné un mélange de deux corps B_1 et B_2 . A_1 est le produit final de l'oxydation ménagée de B_2 .
 - Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydratation du propène. Identifier B_1 et B_2 par leurs formules semi – développées et leurs noms.
 - En utilisant les résultats précédents, donner les formules semi – développées et les noms de l'anhydride A et des acides carboxyliques A_1 et A_2 .
- On estérifie n moles de A_1 avec n moles de B_1 . Lorsque l'équilibre est supposé atteint, on obtient $m = 3,5g$ d'ester. L'acide restant est dosé par la soude de concentration $C = 1mol/L$. Toutes les précautions sont prises pour que la réaction entre la soude et une autre espèce chimique du milieu réactionnel soit négligeable. A l'équivalence le volume de soude versé est $v = 21mL$.
 - Ecrire l'équation de la réaction entre A_1 et B_1 . Nommer l'ester formé.
 - Calculer le nombre de moles de A_1 restant après réaction entre A_1 et B_1 . En déduire n .
 - On fait réagir $n' = 0,05mol$ de B_2 avec un excès de chlorure d'acyle correspondant de A_1 . Ecrire l'équation bilan de la réaction et calculer la masse minimale de chlorure d'acyle qu'il faut à cet effet.

Exercice 15 :

Soit A un anhydride d'acide de formule $C_5H_8O_3$.

- Ecrire les formules semi – développées de possible de A.
- L'hydrolyse de A donne deux composés organiques A_1 et A_2 . On sépare A_1 et A_2 par une méthode appropriée. Afin d'identifier A_1 et A_2 , on réalise les expériences ci – après ; on fait réagir sur A_1 du pentachlorure de phosphore, on obtient un composé B de masse molaire $M_B = 78,5g/mol$. On fait réagir sur A_2 une solution d'ammoniac et on chauffe, on obtient un composé C.
 - Quelles sont les fonctions chimiques des composés A_1 , A_2 , A, B et C ?
 - Déterminer les formules semi – développées de A_1 , A_2 , A, B et C.

- c) Ecrire les équations des réactions citées.
3. On fait réagir B sur une amine de formule $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$; on obtient un composé D. Ecrire l'équation bilan de cette réaction en supposant l'amine en excès et nommer D.

Exercice 16 :

L'hydrolyse de l'éthanoate de 3 – méthylbutyle E utilisé aromatiser certains sirops, donne deux produits organiques A et B . A présente un caractère acide.

1. a/ A quelle famille de corps organiques appartient le composé E ? Ecrire sa formule semi – développée.
- b/ Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de E et nommer les produits A et B.
- c/ Quelles sont les particularités de cette réaction ?
2. le produit organique B est soumis à une réaction chimique et le groupe hydroxyle est remplacé par le groupe amino(- NH₂).
- a) Nommer le nouveau produit B' formé lors de cette réaction après avoir donné sa formule semi – développée.
- b) B' réagit avec l'iodoéthane C_2H_5I . Quels sont les produits susceptibles de se former ? Quel caractère de B' est – il mis en jeu ?.

Exercice 17 :

Un composé organique A réagit sur la soude pour donner du méthanoate de sodium et un alcool B.

1. Quelle est la fonction chimique du corps A ?
2. La déshydrogénation catalytique de B donne un aldéhyde D. l'analyse de D montre que pour une masse de carbone $m_C = 12,6g$, D contient une masse d'hydrogène $m_H = 0,9g$ et une masse d'oxygène $m_O = 2,4g$.
- a) Quelle est la formule brute la plus simple que l'on peut attribuer à D ?
- b) En présence d'un excès d'oxydant, B donne E soluble dans l'eau. Un volume $v_a = 5mL$ d'une solution aqueuse de E contenant 16,1g de E par litre de solution est dosé par une solution de soude de concentration $C_b = 0,1mol/L$. L'équivalence est atteinte pour $V_b = 6,6mL$ de soude versée.
- Quelles sont les masses molaires de B et de E ?
 - Quelles sont les formules brutes de B et E ?

- c) Sachant que le corps E contient un groupe aromatique, écrire sa formule semi – développée ainsi que celles de D et B. les nommer.

Exercice 18 :

Le formiate (méthanoate) d'éthyle est un ester à odeur de rhum, très peu soluble dans l'eau. On veut le préparer par action d'un acide A sur un alcool B.

Données : masses volumiques respectives de A et B : $1,2\text{g/cm}^3$ et $0,79\text{g/cm}^3$.

1. Ecrire l'équation bilan de la synthèse de cet ester. Donner les noms de A et B. préciser les caractéristiques de cette réaction.
2. Dans un ballon, on mélange 20mL de A et un volume v_B de B.
 - a) Déterminer v_B pour que le mélange soit équimolaire.
 - b) On ajoute à ce mélange environ 1mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre de ponce et on réalise un chauffage à reflux.

Quel est le rôle de :

- L'acide sulfurique ?
- De la pierre de ponce ?
- Du chauffage ?

Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?

- c) On obtient 25,4g d'ester. Quel est le rendement de la réaction ?
3. On recommence l'expérience en adaptant au ballon un dispositif de distillation fractionnée permettant d'éliminer au fur et à mesure, l'ester formé.
 - a) En justifiant votre réponse, indiquer l'effet du dispositif sur le rendement de la réaction
 - b) Citer une autre méthode permettant d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification.
 - c) Comment pourrait – on obtenir le même ester par une réaction rapide et totale ?

Ecrire l'équation bilan de cette réaction et donner le nom des réactifs.

Exercice 19 :

L'ester E de masse molaire 102g.mol^{-1} résulte de l'action de l'éthanol sur un acide carboxylique A.

1. Donner les noms et les formules semi-développées de l'acide A et de l'ester E.
2. On hydrolyse 5,1g de l'ester E en vue d'obtenir l'acide A.

- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- b) Au bout d'un temps long, on dose l'acide formé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c = 1,0 \text{ mol}^{-1}$. Le dosage est assez rapide pour qu'il n'y ait pas d'action de l'hydroxyde de sodium sur les autres espèces chimiques présentes. Il faut verser $v = 16,8 \text{ ml}$ de la solution basique pour obtenir l'équivalence, déterminer :
- La quantité d'ester formé.
 - Le pourcentage d'ester hydrolysé.
3. On fait réagir $5,1 \text{ g}$ de l'ester E avec une solution concentrée et chaude d'hydroxyde de sodium pendant un temps suffisant pour obtenir la quantité maximale de carboxylate de sodium.
- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner le nom de cette réaction.
- b) Quelle masse minimale d'hydroxyde de sodium doit-on utiliser ?
- On donne : $M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(Na) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 20 :

Un composé organique de formule brute $C_n H_{2n} O_2$ contient 27,6% d'oxygène en masse.

- 1.
- a) Montrer que la molécule correspondant à ce composé comporte 6 atomes de carbone.
- b) Calculer sa masse molaire M .
2. Ce composé est un ester naturel possédant une odeur agréable. On le note E . Par hydrolyse de E , on obtient deux composés A et B .
- a) Quelle sont les fonctions chimiques de ces deux composés
- b) Parmi les termes suivant, indiquer ceux qui paraissent convenir pour caractériser une réaction d'hydrolyse :
- Complète, athermique, total, exothermique, limitée, aboutissant à un équilibre chimique.*
3. Etude du composé A .
Sa formule brute est $C_2 H_4 O_2$. Quelques gouttes de bleu de bromothymol additionnées de A donnent une solution de couleur jaune.
- a) Quelle est la nature du composé A ?
- b) Ecrire la formule semi-développée du composé A et donne son nom.

4. Etude du composé *B*.

- Quelle est la formule brute de la molécule correspondant à *B*.
- Pour préciser la structure de *B*, on effectue une oxydation ménagée qui conduit à la formation d'un composé *C* puis on soumet *C* aux tests suivants :
 - Une solution de *C* additionnée de DNPH conduit à la formation d'un précipité de couleur jaune.
 - Une solution de *C* additionnée de liqueur de Fehling et chauffée, ne provoque aucun changement de coloration de la liqueur.
 - Déduire de ces expériences, la formule semi-développée et le nom de la molécule correspondant au composé *B*.
 - Justifier la réponse.

5.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse de cet ester.
- Un des composés *A* ou *B* peut exister sous deux configurations différentes. Lequel et pourquoi ?

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

Exercice 21 :

Un composé organique *A* a pour formule brute $C_{10}H_{12}O_2$.

- L'hydrolyse de *A* donne un acide *B* et un alcool *C*. 100mg de *C* sont totalement oxydés en dioxyde de carbone et en eau. On obtient 288,52mg de CO_2 et 73,77mg d'eau.
 - A quelle famille de composés organiques *A* appartient-il ?
 - Déterminer la formule brute de *C* et en déduire la formule semi-développée et le nom de *B*.
 - Ecrire la formule du composé *A*.
- Afin d'identifier *C*, on effectue les opérations suivantes :
 - C* chauffé en présence d'alumine donne de l'eau et un composé *D*.
 - C* traité par un oxydant doux, en défaut donne un composé *E*.
 - E* donne un dépôt brillant avec le réactif de Tollens.

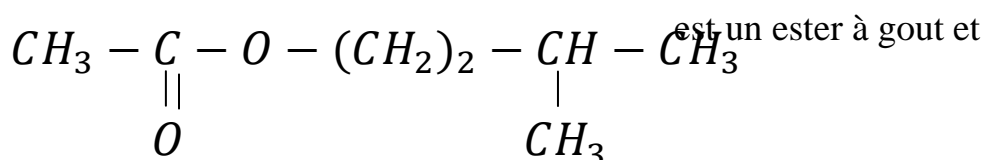
D traité par le dihydrogène en excès et en présence de platine donne l'éthylcyclohexane. 770mg de *D* fixent dans ces conditions 650mL de dihydrogène dans les conditions normales. Identifier *A*, *C*, *D* et *E*. Ecrire les équations de toutes les réactions effectuées.
- Un liquide est constitué principalement de *A* et *C*. afin de déterminer sa composition centésimale massique, on effectue les opérations suivantes :

a) 1g de ce liquide est traité à chaud par 20mL d'une solution de soude à 0,5mol/L. lorsque la réaction est terminée, il faut 12mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,5mol/L pour neutraliser la soude restante. En déduire le pourcentage de A.

b) 1g de ce liquide est additionné à 1,02g d'anhydride éthanique. Lorsque la réaction est achevée, on ajoute de l'eau froide afin d'hydrolyser l'anhydride. Il faut alors 36mL de soude à 0,5mol/L pour doser l'acide éthanique formé. En déduire le pourcentage de C ainsi que celui des autres constituants du liquide.

Exercice 22 :

A/ Le corps de formule semi – développée :



odeur de banane, utilisé dans l'aromatisation de boissons.

1. Quel alcool et quel acide doit – on utiliser pour réaliser la synthèse de cet ester ? (Les nommer et écrire leur formule semi – développée). Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2. A un volume $V = 20cm^3$ d'alcool de masse volumique $\mu = 0,8kg.dm^{-3}$ on ajoute la quantité d'acide nécessaire pour réaliser un mélange équimolaire. On obtient une masse $m = 14g$ d'ester. Quel est le pourcentage d'alcool estérifié ? Conclure.

B/ On se propose de préparer un ester : l'éthanoate de pentyle. On dispose des réactifs suivants : acide éthanique, pentan – 1 – ol.

1. Donner les formules semi – développées de l'alcool et de l'acide utilisés. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2. On laisse réagir, dans une étuve, un mélange de 0,50mol d'alcool et de 0,50mol d'acide. Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; on constate qu'il contient encore 0,17mol d'acide.

a) Calculer la quantité n d'alcool estérifié. En déduire le pourcentage d'alcool estérifié.

b) Pourquoi la composition du mélange reste t – elle constante ?

3. On laisse réagir dans les mêmes conditions 0,50mol d'alcool et 2,00mol d'acide. Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; celui – ci contient alors 1,54mol d'acide.

- Calculer la quantité n' d'alcool estérifié.
- En déduire le pourcentage d'alcool estérifié.
- Comparer avec la situation précédente. Conclure.

Exercice 23 :

1. On se propose de préparer par deux méthodes différentes un ester dont la saveur et l'odeur sont celle de banane. J est utilisé pour aromatiser des sirops. Les réactifs disponibles sont : acide sulfurique ; 3 – méthylbutan – 1 – ol ; chlorure d'éthanoyle ; acide acétique.

Ecrire les équations des deux réactions permettant d'obtenir J et nommer J.

2. On part de la même quantité d'alcool pour les deux méthodes.

▪ *Méthode 1* : Dans un ballon, on introduit 74g du mélange équimolaire (acide éthanoïque+ alcool + 1ml d'acide sulfurique) et on chauffe à reflux pendant une heure.

▪ *Méthode 2* : sous hotte, on place dans un ballon bien sec et avec précaution le chlorure d'éthanoyle et on verse e progressivement et en agitant l'alcool. Après refroidissement et traitement de la phase convenable on obtient une certaine masse d'ester $m_1 = 29,9g$ par la méthode 1 ; $m_2 = 61,72g$ par la méthode 2.

- Pourquoi opère t – on sous hotte et progressivement avec le chlorure d'éthanoyle ?
- Déterminer le rendement de la réaction d'estérification dans chaque opération. Comparer avec les rendements théoriques. Quelle est l'origine de la différence pour chaque cas ?
- A défaut du chlorure d'éthanoyle, on peut utiliser l'anhydride éthanoïque. On obtient 55,25g d'ester et on n'opère pas sous hotte. Donner la formule semi – développée de l'anhydride et écrire l'équation – bilan de la réaction.

ACIDES α - AMINES

Exercice 1 :

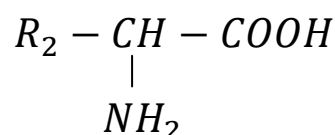
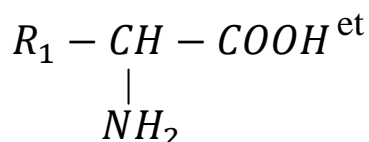
Connaissance du cours.

- Ecrire la formule semi – développée de l’alanine ou acide 2 – aminopropanoïque.
- Qu’appelle-t-on acides aminés essentiels ?
- Les acides α – aminés, 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 leur nom respectif.
- Qu’ont en communs tous les acides α – aminés naturels ?
- Donner la formule générale et le nom de l’ion dipolaire contenu dans les solutions aqueuses d’acides α – aminés. Ecrire les deux couples acide – base caractérisant cet ion dipolaire et préciser dans chaque cas le rôle joué par celui – ci.
- Ecrire la formule de l’espèce chimique majoritaire de la glycine de formule $H_2N - CH_2 - COOH$ en solution aqueuse dans chacun des cas suivants : pH = 1,8 ; pH = 8 et pH = 11.

On donne : $pK_{a1} = 2,3$ pour le couple acide conjugué de l’ion dipolaire/ion dipolaire

$pK_{a2} = 9,7$ pour le couple ion dipolaire/base conjuguée de l’ion dipolaire

- Ecrire les formules semi – développées des deux dipeptides que l’on peut obtenir à partir des deux acides :



- Qu’appelle-t-on liaison peptidique ? par quel groupe d’atomes est – elle représentée ? A quelle fonction chimique correspond-t-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 ? S’il n’y a pas de précautions quelle autre dipeptide se forme – il ?

Exercice 2 :

A/ SYNTHÈSE DE DIPEPTIDES

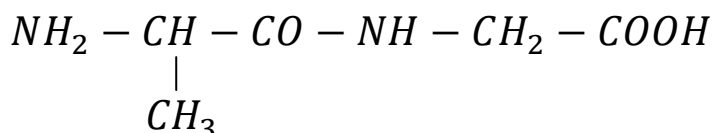
- a) Ecrire les formules semi – développées des différents dipeptides obtenus par association d’une molécule de glycine et d’une molécule de proline.
b) Parmi ces molécules lesquelles correspondent aux dipeptides naturels ?

B/ DETERMINATION DE DIPEPTIDES

- a) Combien existe-t-il de dipeptides ayant une masse molaire $M = 146\text{g/mol}$?
b) Combien de configurations différentes ces dipeptides présentent – ils ?

C/ SYNTHÈSE SELECTIVE D’UN DIPEPTIDE

On désire synthétiser le dipeptide P_1 de formule :



- a) Quels acides α – aminés faut – il utiliser ?
b) Décrire le principe de la synthèse de ce dipeptide, si l’on veut obtenir sans ambiguïté celui – ci à l’exclusion de tout autre.
c) Ecrire la formule semi – développée du dipeptide P_2 , l’isomère de constitution de P_1 .

Exercice 3 :

Synthèse sélective d’un dipeptide

On considère un dipeptide obtenu par condensation d’une molécule de glycine et d’une molécule d’un autre acide α – aminés A. la molécule de A ne comporte que des atomes : C ; O ; H et N et possède un seul atome de carbone asymétrique.

1. Le dipeptide a une masse molaire qui vaut $M = 146\text{g/mol}$.
a) Déterminer les formules semi – développées possibles du dipeptide, donner la formule de A et son nom dans la nomenclature officielle. (Envisager les deux isomères)
b) Représenter les deux énantiomères de A à l’aide de la représentation de Fischer.
2. On désire obtenir uniquement le dipeptide P_1 dans lequel la glycine est l’acide α – aminés N – terminal.
a) Comment doit – on procéder ? Décrire schématiquement les grandes étapes de la synthèse.

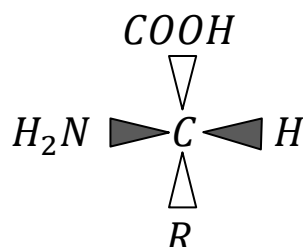
- b) De quelle façon peut activer la fonction acide carboxylique ? Quel est l'intérêt de cette activation ?
- c) Combien d'atomes de carbone asymétrique possède le dipeptide P_1 ? Les représenter par un astérisque sur la formule de P_1 .
3. Si la synthèse de P_1 est réalisée à partir de glycine et d'un mélange racémique de A, combien de stéréoisomères de P_1 retiendra-t-on ?

Exercice 4 :

Détermination d'un dipeptide – synthèse sélective d'un dipeptide

On forme un dipeptide en faisant agir la valine sur un autre α – aminé A de formule :

R désigne un groupe alkyle.

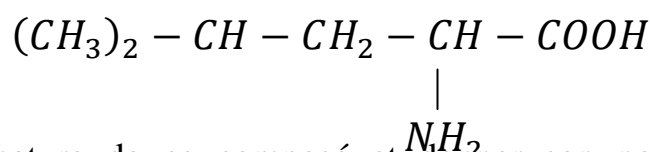


1. Donner la représentation de Fischer de l'acide α – aminé A. à quelle série D ou L appartient – il ?
2. Déterminer R – sachant que la masse molaire du dipeptide est $M = 188\text{g/mol}$.
3. Ecrire la formule semi – développée du dipeptide, sachant que pour l'obtenir, on a réalisé la synthèse en bloquant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

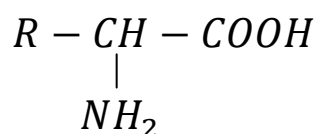
Exercice 5 :

Synthèse sélective d'un dipeptide

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



1. Préciser la nature de ce composé et donner son nom en nomenclature 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 :



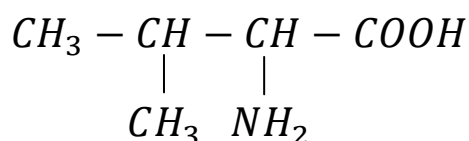
On obtient un dipeptide dont la masse molaire est égale à 202g/mol.

- Déterminer la formule semi – développée et le nom systématique de cet acide α – aminé.
 - Préciser en le 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.

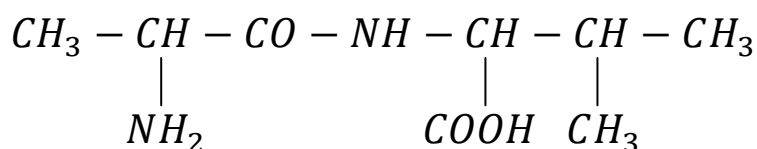
Exercice 6 :

Synthèse sélective d’un dipeptide

La valine (Val) est un acide α – aminé de formule :



- Montrer que la molécule est chirale.
Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la valine et les nommer.
- En solution aqueuse la valine donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion
 - Ecrire les équations des réactions du zwitterion avec l’eau en mettant en évidence les couples acido – basique de pK_A 2,4 et 9,8.
 - Après avoir attribué à chacun des couples le pK_A qui lui correspond, justification à l’appui, indiquer sur une échelle de pH les domaines de prédominance de chaque forme ionisée.
- On désire synthétiser le dipeptide ci – dessus par condensation de la valine et d’un autre acide α – aminé.

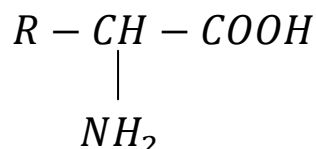


- a) Ecrire l'équation de la réaction de condensation
- b) Donner le nom systématique de l'autre acide α – aminé.

Exercice 7 :

Liaison peptidique

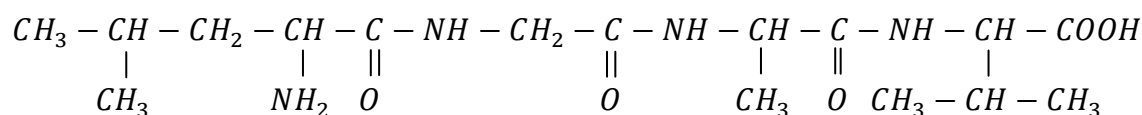
La leucine (Leu) et l'isoleucine (Ileu) sont deux acides α – aminés naturels isomères de formule :



dont les groupes alkyles R diffèrent. Le groupe alkyle de la leucine sera noté R_L et celui de l'isoleucine R_I . Ces groupes alkyles sont saturés et possède chacun une seule ramification.

1. Qu'est ce que tous les acides α – aminés naturels ont en commun ?
2. On considère une solution aqueuse de leucine. On bloque sa fonction amine par une méthode appropriée. On prélève 20cm^3 de la solution que l'on dose jusqu'à l'équivalence acido – basique par 10cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $0,1\text{mol/L}$. On sait, par ailleurs que dans 100cm^3 de la solution on a 655mg de leucine.
 - a) Déterminer la masse molaire de la leucine.
 - b) En déduire la formule brute du groupe alkyle R.
3. Par décarboxylation de la leucine on obtient un composé A nommé 3 – méthylbutan – 1 – amine.
 - a) Ecrire la formule semi – développée du composé A.
 - b) Déterminer la formule semi – développée de leucine et celle de l'isoleucine. Préciser leur nom en nomenclature officielle.
4. Ecrire les formules semi – développées des dipeptides que l'on peut penser obtenir à partir d'un mélange de leucine et d'isoleucine. On donnera les noms des dipeptides en utilisant les abréviations Leu et Ile.
5. Quel est le dipeptide obtenu lorsqu'on réalise la synthèse en bloquant la fonction amine de la leucine et la fonction acide carboxylique de l'isoleucine ?
6. La fonction acide carboxylique de l'isoleucine peut être bloquée en la transformant en ester par une réaction avec le 2 – méthylpropan – 2 – ol. Ecrire la formule semi – développée du composé obtenu.
7. En solution aqueuse la leucine donne un ion dipolaire encore appelé le zwitterion.

- a) Donner la formule de cet ion et interpréter sa formation.
- b) Ecrire les équations des réactions de l'action sur la leucine de :
- Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ;
 - Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.
- c) En déduire les couples acide/base correspondant à la leucine et la forme sous laquelle on trouve la leucine en milieu acide et en milieu basique.
8. L'hydrolyse totale d'une mole d'un tripeptide donne deux moles de leucine et une mole d'isoleucine.
- a) Ecrire les formules semi – développées des trois enchainements différents envisageables pour le tripeptide.
- b) Donner les noms et les formules semi – développées des composés obtenus par hydrolyse du peptide suivant :



Exercice 8 :

Détermination de la formule brute d'un acide α – aminé.

Pour déterminer la formule brute d'un acide α – aminé X, on réalise les expériences suivantes :

- On prépare une solution S de X en dissolvant dans 100cm³ d'eau 0,111g de l'acide α – aminé X.
 - On dose 20cm³ de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,05mol/L. on constate que l'équivalence acido – basique est atteinte pour un volume d'acide égal à 5cm³.
 - Par ailleurs l'acide α – aminé X possède une chaîne carbonée saturée non cyclique et non ramifiée.
1. a/ Déterminer la formule semi – développée l'acide α – aminé X et le nommer en nomenclature officielle.
- b/ Montrer que la molécule de l'acide α – aminé X est chirale et donner la représentation de Fischer de ses énantiomères.
2. La solution aqueuse de cet acide α – aminé X contient trois espèces ioniques conduisant à deux couples acide/base dont les pKa sont : pKa₁= 2,3 et pKa₂ = 9,7.
- a) Identifier les trois espèces ioniques
- b) Ecrire les formules des couples acide/base et attribuer à chacun d'eux son pKa.

3. La décarboxylation de l'acide α – aminé X donne une amine B. on prépare une solution aqueuse de concentration molaire $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. le pH de cette solution est 11,0.
- Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.
 - En déduire le pKa du couple acide/base auquel appartient l'amine B.
 - Calculer le volume d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ qu'il faut verser dans 20mL de la solution de l'amine B pour avoir un mélange de pH = 10,8.

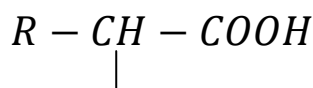
Exercice 9 :

Données : masse molaire atomique en g/mol : $H = 1$, $C = 12$,
 $O = 16$, $N = 14$.

Volume molaire gazeux : $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$

Masse volumique de l'air : $\mu_{air} = 1300 \text{ kg/m}^3$

Formule générale de l'acide 2 – aminoalcanoïque :



- On vaporise entièrement une masse $m = 8,5 \text{ g}$ d'un acide α – aminé. Le volume de gaz obtenu mesuré dans les conditions normales de température et de pression vaut $V = 2,13 \text{ cm}^3$.
 - Montrer que la densité de vapeur de cet acide vaut approximativement $d = 3,07$.
 - En déduire sa masse molaire, sa formule semi – développée et son nom dans la nomenclature officielle.
 - Le composé est chiral. Pourquoi ? Donner les représentations de Fischer des deux énantiomères.
 - Donner les formules semi – développées des trois formes présentes en solution aqueuse.
 - Quelle est la forme prédominante pour une solution de $pH = 6$ et $pH = 10,6$. On donne $pKa_1 = 2,3$ et $pKa_2 = 9,9$.
- On réalise la décarboxylation d'une masse $m' = 8,9 \text{ g}$ de l'acide précédent.
 - Ecrire l'équation de cette réaction.
 - Quelle masse d'amine obtient – on si le rendement de la réaction est de 80% ?
 - Donner la formule semi – développée et le nom de l'amine.

d) On fait réagir l'amine obtenue sur le chlorure d'éthanoyle. Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant que l'amine est en excès puis nommer les produits obtenus.

3. L'amine obtenue possède un isomère de fonction.

a) Donner la formule semi – développée et le nom de cet isomère.

b) On procède à l'alkylation de l'isomère avec l'iodométhane CH_3I . Donner les formules semi – développées et les noms des produits de la réaction.

ACIDES ET BASES

Exercice 1 :

On dispose de deux solutions acides de même concentration $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. L'une contient l'acide HA_1 et son pH vaut 3 ; l'autre contient l'acide HA_2 et son pH est 4,5.

1. Dire sans calcul lequel de ces deux acides est plus fort.
2.
 - a) Dans chacune des deux solutions, quelles sont les espèces chimiques en présence ? Calculer, pour chacun des deux acides, le pourcentage de molécules restées en solution sous forme initiale.
 - b) Déterminer les constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} de chaque couple acide base.
 - c) Montrer que les valeurs trouvées en a) et b) permettent de justifier l'affirmation de la première question.

Exercice 2 :

Une solution aqueuse décimolaire d'acide méthanoïque (ou formique) a un pH égal à 2,4.

1.
 - a) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes en solution.
 - b) Calculer la constante d'acidité K_A de cet acide.
2. La constante d'acidité de l'acide éthanoïque (ou acétique) étant de $10^{-4,8}$ à la même température que précédemment, quel est celui des deux acides précédents, mis à même concentration dans l'eau, à la même température, qui est le plus fort ? donner brièvement la raison de votre choix.

Exercice 3 :

1- On dissout $n = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide monochloroéthanique $CH_2Cl - COOH$ dans de l'eau pure afin d'obtenir $V = 500 \text{ cm}^3$ d'une solution qui sera désignée par S .

- a) Calculer la concentration molaire de S .
 - b) Sachant, en outre, que le pH de S vaut 2,5, calculer la valeur de la constante d'acidité K_A du couple formé par l'acide monochloroéthanique et sa base conjuguée.
- 2- La constante pK_A pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- vaut 4,8. Quel est le plus fort des deux acides considérés (l'acide éthanoïque et acide

monochloroéthanoïque) ? Expliquer, avec précision, mais sans calcul, comment la valeur de la constante pK_A est en relation avec la force de l'acide.

Exercice 4 :

Trois solutions aqueuses ont un pH identique de valeur égale à 2,7. La première est une solution de concentration molaire volumique $0,005 \text{ mol. l}^{-1}$ d'acide monochloroéthanoïque. La seconde est une solution de concentration molaire volumique $0,25 \text{ mol. l}^{-1}$ d'acide éthanoïque. La troisième est une solution de concentration molaire volumique $0,002 \text{ mol. l}^{-1}$ d'acide chlorhydrique.

1. Calculer la concentration molaire volumique des ions H_3O^+ dans ces solutions. A partir de ce résultat, classer ces trois acides par force croissante en justifiant, le plus simplement possible, cette classification.
2. Calculer le pK_A de l'acide monochloroéthanoïque.
3. On rappelle que le pK_A de l'acide éthanoïque a pour valeur 4,8. Le comparer au pK_A de l'acide monochloroéthanoïque. Ce résultat est-il en accord avec le classement établi à la première question. Ecrire la formule développée de l'acide monochloroéthanoïque, et dire l'influence, sur ses propriétés acides, de la présence de l'atome de chlore dans la molécule.

Exercice 5 :

1- Voici quatre couples acido-basiques et leur pK_A en solution aqueuse :

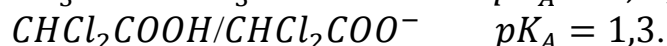
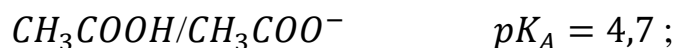
Couples	$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	$CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2^-$
pK_A	4,8	2,9

$CHCl_2CO_2H/CHCl_2CO_2^-$	$CCl_3CO_2H/CCl_3CO_2^-$
1,3	0,7

- a) En justifiant la réponse, dire quel est l'acide : le plus faible, le plus fort.
 - b) Donner leurs noms. Enoncer la corrélation mise en évidence par ce tableau.
- 2- A une certaine quantité d'acide éthanoïque, on ajoute juste assez d'eau pour obtenir 1 litre de solution ; on mesure le pH et l'on trouve $pH = 3,1$.
- a) Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques contenues dans la solution.
 - b) En déduire la quantité d'acide éthanoïque utilisée.

Exercice 6 :

Dans tout le problème les solutions aqueuses sont prises à 25°C. Lors de l'attaque de l'acide éthanoïque par le chlore, il se forme en particulier de l'acide dichloroéthanoïque, qui reste en mélange avec l'acide initial. Les deux couples acide – base considérés sont :



1. Quel est le plus fort de ces deux acides ? Justifier votre réponse.
2. On mélange 0,1 mole d'acide éthanoïque, 0,1 mole d'acide dichloroéthanoïque, 0,1 mole d'hydroxyde de sodium (soude) et de l'eau afin d'obtenir 1 litre de solution. Le pH est 3.
 - a) Ecrire les réactions chimiques qui peuvent se produire et faire l'inventaire des espèces chimiques en présence.
 - b) Evaluer dans ces conditions pour chacun des couples le rapport : (concentration molaire en forme base)/(concentration molaire en forme acide).
 - c) Ecrire les équations de conservation de la matière. En déduire les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes dans cette solution.

Exercice 7 :

On considère deux solutions aqueuses de monoacides faibles S_1 et S_2 dont on mesure le pH . S_1 a un pH égal à 2,8, S_2 un pH égal à 1,9. Chaque solution est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $8.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, en présence de phénolphtaléine. Le virage de l'indicateur se produit quand on a versé 15 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium dans 10 cm^3 de solution S_2 .

- 1- Calculer la concentration molaire initiale en acide dans les solutions S_1 et S_2 .
- 2-
 - a) A partir des valeurs du pH , déterminer la concentration molaire initiale en ions H_3O^+ de S_1 et S_2 .
 - b) En déduire le coefficient de dissociation α de chacun des deux acides.
$$\alpha = \frac{\text{concentration molaire en acide ayant réagi sur l'eau}}{\text{concentration molaire initiale en acide}}$$
 - c) Identifier S_1 et S_2 , sachant que l'un des acides est l'acide monochloroéthanoïque (acide monochloracétique) et l'autre l'acide éthanoïque. Justifier la réponse. *acide éthanoïque/ion éthanoate*
- 3- Quand on a versé 10 cm^3 d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $8.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans 10 cm^3 de la solution d'acide éthanoïque, le pH est égal à 5,05.

- Déterminer dans la solution ainsi obtenue la concentration molaire de toutes les espèces chimiques présentes.
- En déduire la constante d'acidité et le pK_A du couple *acide éthanoïque/ion éthanoate*.
- Le pK_A du couple *acide monochloroéthanoïque/monochloroéthanoate* est égal à 2,9 ; confirme-t-il le dernier résultat de la 2^{ème} question.

Exercice 8 :

On prélève 30cm^3 d'une solution aqueuse de monoéthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$) de concentration molaire $0,1\text{mol.l}^{-1}$, dans laquelle on ajoute 10cm^3 d'une solution de chlorure de monoéthylammonium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) de concentration molaire $0,2\text{mol.l}^{-1}$. On obtient une solution dont le pH vaut 11,0.

- Faire un recensement qualitatif et quantitatif des espèces chimiques contenues dans cette solution. Calculer la constante d'acidité K_A et le pK_A du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. On justifiera les approximations.
- Lorsque, à un atome d'hydrogène de la molécule NH_3 , on substitue un groupement éthyle, la molécule obtenue est-elle une base plus ou moins forte que l'ammoniac ? (Le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,2).

Exercice 9 :

On dispose de deux solutions aqueuses décimolaires d'ammoniac et de diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, dont les pH respectifs sont 11,1 et 11,7.

- Ecrire les équations des réactions, avec l'eau, de l'ammoniac et de la diéthylamine. Quels sont les couples acide-base correspondant à l'ammoniac et à la diéthylamine ?
- Quelles sont les concentrations molaires des différentes espèces présentes dans ces solutions ?
- En déduire les constantes pK_A de ces deux couples acide-base. Quel est l'acide le plu fort ? Quelle est la base la plus forte ?

Exercice 10 :

On cherche à identifier 6 solutions aqueuses de même concentration $c = 10^{-2}\text{mol/L}$.

A= solution d'acide méthanoïque(HCOOH).

B= solution de méthanoate de sodium (HCOONa).

C= solution de soude (NaOH).

D= solution d'acide éthanoïque (CH_3COOH).

E= solution d'éthanoate de sodium (CH_3COONa).

F= solution d'acide chlorhydrique (HCl).

Les pH mesurés à 25°C, sont regroupés dans le tableau suivant :

pH	2	2,9	3,4	7,9	8,4	12
solution						

- 1- Reproduire le tableau et attribuer, à chacune des solutions A, B, C, D, E, F la valeur du pH qui lui correspond. (On rappelle que parmi les deux acides carboxyliques, le plus fort est celui qui contient le moins d'atomes de carbone).
- 2- Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution A et en déduire la proportion α d'acide méthanoïque ayant réagi avec l'eau ainsi que le pK_A du couple (HCOOH)/HCOO⁻.
- 3- On mélange 20mL de la solution (A) et 20mL de la solution (B). Le pH du mélange (M) obtenu est de 3,75.
 - a) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques contenues dans la solution (M).
 - b) Quelles sont les caractéristiques de la solution (M) ?
- 4- On fait tomber progressivement la solution (C) dans 20mL de la solution (A).
 - a) Ecrire son équation-bilan.
 - b) Quel volume de la solution (C) faut-il verser pour obtenir un mélange ayant même pH que la solution (M), soit $pH = 3,75$.
 - c) Donner l'allure, en précisant les points importants du graphe $pH = f(V_C)$. V_C étant le volume de la solution (C) ajouté.

Exercice 11 :

Soit S une solution aqueuse d'un acide faible AH de $pH = 2$.

1. On dose un volume $V_a = 10\text{cm}^3$ de S par une solution de soude de concentration $C_b = 0,2\text{mol.l}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable, le rouge de Crésol. L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé $V_b = 5,5\text{cm}^3$ de solution d'hydroxyde de sodium.

a) Qu'est-ce qu'un indicateur coloré convenable ? Sachant que le domaine de virage du rouge de Crésol est $[7,2; 8,8]$, que peut-on dire du pH à l'équivalence ?

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Calculer la concentration C_a de S .

2.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de AH avec l'eau. Préciser les couples acide/base mis en jeu.

- b) Déterminer la concentration des espèces ioniques présentes dans la solution S . En déduire le pK_A du couple acide/base de l'acide AH .
- c) Donner l'allure de la courbe $pH = f(V_b)$. Déterminer le pH à l'équivalence.
- d) Calculer les volumes V_1 de S et V_2 de la solution de soude précédente qu'il faut mélanger pour obtenir 100cm^3 d'une solution tampon.
3. Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque.
- a) Sachant que 350cm^3 de S contiennent $5,5\text{g}$ de cet acide, déterminer la formule brute de AH .
- b) Quels sont les isomères de constitution possibles ? Donner leurs noms. Un des isomères à deux stéréoisomères. Lequel ?

Données en g/mol : $M(H) = 1$; $M(C) = 12$;
 $M(O) = 16$; $M(Cl) = 35,5$ et $K_e = 10^{-14}$

Exercice 12 :

Données en g/mol : $M(H) = 1$; $M(C) = 12$; $M(O) = 16$ $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ et $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.

On dispose au laboratoire de cinq solutions aqueuses de même concentration molaire C inconnue.

S_1 : solution d'acide chlorhydrique (HCl).

S_2 : solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl).

S_3 : solution de soude ($NaOH$).

S_4 : solution d'acide éthanoïque (CH_3COOH).

S_5 : solution d'ammoniac (NH_3).

1-

- a) Ecrire les équation-bilan des réactions des solutés de ces solutions avec l'eau.
- b) Déduire de la question 1- a), la nature acido-basique de chaque solution.
- 2- On mesure le pH de la solution S_4 et on trouve $pH = 3,4$ à 25°C .
- a) Montrer que la concentration commune C des cinq solutions a pour expression $C = 10^{-2pH+pK_A} + 10^{-pH}$.
- b) Calculer C .
- 3- Calculer les valeurs du pH des solutions S_1 et S_3 .
- 4- On réalise le dosage de $V_4 = 100\text{ml}$ de la solution S_4 par la solution S_3 en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré.
- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le bécher.
- b) Calculer le volume V_3 qu'il faut ajouter pour que le pH du mélange devienne égal à $4,8$.
- c) Quelles sont les propriétés d'un tel mélange.

- d) Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange lorsqu'on a versé V_3 .
- e) Le pH à l'équivalence acido-basique est $pH_E = 8,25$. Justifier pourquoi $pH_E > 7$.
- f) Que deviendrait le pH du mélange lorsque le volume de la solution S_3 versé est indéfiniment grand.
- 5- Donner les combinaisons qu'on peut réaliser avec les solutions S_1, S_2, S_3 et S_5 ; prises deux à deux pour obtenir des mélanges ayant les mêmes propriétés que le mélange obtenu à la question 4- b).
- Quelle est la valeur approximative du pH de ces mélanges ?

Exercice 13 :

Toutes les solutions étudiées sont à $\theta = 25^\circ\text{C}$ à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Dans un bécher contenant un volume $V_a = 10\text{cm}^3$ d'une solution d'acide faible AH de concentration $C_a = 10^{-1}\text{mol.l}^{-1}$, on introduit progressivement à l'aide d'une burette une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-1}\text{mol.l}^{-1}$.

On mesure le pH du mélange pour diverses valeurs de volume V_b introduit et on obtient les valeurs suivantes :

$V_b (\text{cm}^3)$	3	4	5	6	7	8	8
pH	3,3	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3	4,7

- 1-
- a) Recenser les espèces chimiques autres que l'eau, présentes dans le mélange après réaction.
- b) Exprimer les concentrations de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- en fonction de V_b , $[H_3O^+]$, $[OH^-]$. Et des données du problème.
- 2-
- a) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques dans le cas où $V_b = 4,5\text{cm}^3$
- b) Quelles approximations a-t-on pu faire ?
- c) Dédurre alors l'expression littérale du rapport $p = \frac{[A^-]}{[AH]}$ en fonction de V_b et V_a . Dans la suite, on admettra que cette expression reste valable.
- 3-
- a) Tracer la courbe représentant la fonction $pH = f(\log p)$. $\log p$ représente le logarithme à base 10 de p . Echelle : 1cm en ordonné correspondant à 0,5 unité de pH ; 1cm en abscisse correspondant à 0,1 pour $\log p$.
- b) Etablir l'équation de la courbe obtenue.

c) Dédurre de l'étude expérimentale précédente le pK_A du couple AH/A^- .

Exercice 14 :

On dispose dans un bécher de 30cm^3 d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de formule $HCOOH$. On neutralise progressivement cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou de soude caustique) de concentration molaire $0,10\text{mol/l}$. On obtient le tableau suivant :

$V(\text{cm}^3 \text{ de soude})$	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	2,9	3,3	3,7	4,0	4,4	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

1. Tracer la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume de base V versée. Echelles : en abscisse 1cm pour cm^3 et en ordonnée 1cm pour l'unité de pH .
2. L'acide méthanoïque est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier votre réponse sans calcul. Ecrire l'équation du dosage.
3. Construire le point d'équivalence E et en déduire une valeur approchée de la concentration molaire de cette solution acide.
4. Dédurre la construction graphique de la constante d'acidité du couple *acide méthanoïque/ion méthanoate*.
5. On veut préparer une solution tampon de $pH = pK_a$ à partir d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire $C = 0,10\text{mol/l}$.
 - a) Première méthode : on ajoute de la soude caustique à l'état solide. Calculer la masse de soude à ajouter à 1L de la solution d'acide.
 - b) Deuxième méthode : on ajoute du méthanoate de sodium à l'état solide. Calculer la masse du méthanoate de sodium à ajouter à 1L de cette solution.

On suppose que dans les deux cas l'ajout de solide à la solution se fait sans variation de volume.

Exercice 15 :

Pour doser une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b , on introduit un volume $V_b = 10\text{cm}^3$ de cette solution dans un bécher, puis à l'aide d'une burette, on verse progressivement une solution d'acide propanoïque de concentration $C_a = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi au pH - mètre et les mesures sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

<i>pH</i>	11,9	11,8	11,7	11,6	11,4	10,9	10,2	8,7	6,6
$V_a(\text{cm}^3)$	0	3	5	7	8	9	9,5	10	10,5

5,9	5,5	5,3	5,1	4,9	4,7	4,6
11	12	13	15	20	25	30

1-

- Tracer la courbe de variation du *pH* en fonction du volume V_a d'acide versé. Echelles : en abscisse 1cm pour 2cm^3 et en ordonnée 1cm pour l'unité de *pH*.
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E et en déduire la concentration C_b de la solution d'hydroxyde de sodium.

2-

- Déterminer les coordonnées du point de demi-équivalence E_1 et celle de la double – équivalence E_2 .

L'une des solutions obtenues en E_1 ou E_2 est une solution tampon : laquelle et pourquoi ?

En déduire graphiquement le pK_a du couple relatif à l'acide propanoïque.

- Le *pH* du mélange tend vers 3,45 lorsque le volume d'acide versé devient très grand. Retrouver la valeur du pK_a de l'acide propanoïque.

3- On dispose maintenant de trois solutions aqueuses ayant toutes le même *pH*.

La première contient $C_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide 2-chloropropanoïque noté A_1H ;

La seconde contient $C_2 = 6 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide 3 – chloropropanoïque noté A_2H et la troisième contient

$C_3 = 7 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique.

- Calculer le *pH* commun à ces trois solutions.

b) Pour chacune des deux solutions d'acide chloropropanoïque, déterminer les concentrations molaires volumiques des deux espèces acide et base conjugués. En déduire le pK_a de ces deux acides.

4-

- Classer par force décroissante les acides organiques cités dans le texte.
- Dégager sur ces exemples l'influence sur la force des acides organiques :
 - De la présence de l'atome de chlore dans la molécule d'acide.
 - De la position de l'atome de chlore dans la molécule d'acide.

Exercice 16 :

On se propose de vérifier au laboratoire les indications portées sur l'étiquette d'une bouteille de triméthylamine $(CH_3)_3N$: « triméthylamine à 45% (pourcentage en masse) ; densité par rapport à l'eau $d = 0,86$ », ainsi que de déterminer le pK_a du couple *ion* triméthylammonium/triméthylamine. Le laboratoire de vérification dispose du matériel suivant : un *pH mètre* ; des béchers (100mL, 250mL, 500mL) ; des pipettes 5mL, 10mL, 20mL) ; des fioles jaugées (250mL, 500mL et 1000mL) ; des éprouvettes graduées de 25,50mL et 100mL ; une burette de 25mL. Pour accéder à la concentration molaire volumique C de la solution contenue dans la bouteille, on prépare une solution S_1 de concentration $C_1 = C/100$.

1. Décrire la préparation de 1L de solution S_1 en précisant le volume de la solution mère à prélever, le matériel utilisé et le mode opératoire.
2. Dosage de la solution S_1 : on prélève un volume $V_1 = 10mL$; on utilise le *pH – mètre* et une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,05mol/l$.
 - a/ Faire le schéma annoté du dispositif expérimental.
 - b/ Ecrire l'équation de la réaction responsable de la variation du *pH*.
 - c/ Définir l'équivalence acido-basique. Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent. En déduire la concentration C_1 de S_1 .
 - d/ Calculer la concentration C de la solution dans la bouteille.
 - e/ Avec les indications portées par l'étiquette, calculer la concentration théorique C' et conclure.
3. Déterminer graphiquement le pK_a du couple *ion* triméthylammonium/triméthylamine.
4. En l'absence du *pH – mètre*, on aurait pu effectuer ce dosage en utilisant un indicateur coloré. Parmi les quatre indicateurs du tableau ci-dessous, lequel choisiriez-vous ? Justifier.

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

Exercice 17 :

Dans tout l'exercice la température des solutions est supposée constante et égale 25°C. une solution aqueuse d'acide 2 – bromopropanoïque noté A_1H de concentration molaire $C_1 = 6,0 \cdot 10^{-1}mol/L$ a un $pH = 1,6$. Une solution aqueuse d'acide 3 – bromopropanoïque A_2H de concentration molaire $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}mol/L$ a un $pH = 3,6$.

1. a/ Ecrire l'équation bilan de la réaction d'un acide faible de type AH avec l'eau.

b/ Recenser les espèces chimiques présentes dans chaque solution et calculer leur concentration molaire.

2. a/ Pour une solution aqueuse d'un acide AH de concentration C, on définit un coefficient d'ionisation α par
$$\alpha = \frac{[A^-]}{C}.$$

Calculer les coefficients d'ionisations des deux acides précédents.

b/ La comparaison de ces deux valeurs suffisent – elle pour classer les deux acides selon leur force ? Justifier.

3. Calculer la valeur de la constante d'acidité K_A et déterminer le pK_A de chaque couple acide – base étudié.

4. On donne le tableau :

Acide AH	Acide propanoïque	Acide 2,2 – dibromopropanoïque	Acide 2,3 – dibromopropanoïque
pK_A	4,9	1,5	2,2

a) Classer par force croissante les cinq acides cités dans le texte.

b) Dégager sur les exemples de ces cinq acides l'influence sur la force de l'acide :

- Du nombre d'atomes de brome dans la molécule AH.
- De la position des atomes de brome dans la molécule AH.

Exercice 18 :

On dispose d'une solution S_1 d'acide méthanoïque de concentration C_1 inconnue et d'une solution S_2 de concentration C_2 inconnue. On effectue quelques mesures afin de comparer la force de ces acides.

- Mesure de pH : pour S_1 $pH_1=2,9$ et pour S_2 , $pH_2=3,0$.
- Dosage : on détermine le volume V_b d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ qu'il faut ajouter à 10 cm^3 de chacune des solutions pour atteindre l'équivalence. On trouve : $V_{b1}=11,0 \text{ cm}^3$ et $V_{b2}=17,0 \text{ cm}^3$. On donne le produit ionique de l'eau dans les conditions de cette expérience : $K_e=10^{-14}$.

1. Calculer les concentrations C_1 et C_2 pour chaque solution.

2. Compte tenu des résultats des mesures, montrer qu'on peut sans calcul :

a) Déterminer quel l'acide le plus fort des deux.

b) Dire si l'un des acides est un acide fort ou si les deux sont des acides faibles.

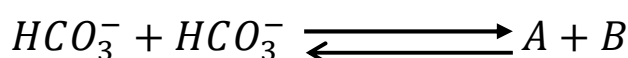
3. Afin de vérifier d'une autre façon, les conclusions précédentes, on réalise une troisième série de mesure. Pour cela on mélange :

- 10cm^3 de S_1 et $5,5\text{cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol/L. le pH du mélange est 3,8.
- 10cm^3 de S_2 et $8,5\text{cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium précédente. Le pH est 4,2.
 - a) Quelle grandeur caractéristique de chaque couple acide – base peut –on déterminer grâce à cette expérience. (on demande de la nommer et de préciser sa valeur).
 - b) Ces expériences confirment – elles le classement des acides tel qu'il a été établi précédemment ?.

Exercice 19 :

On considère une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (encore appelé bicarbonate de sodium). De concentration molaire $0,1\text{mol/L}$.

1. En solution, le sel se dissocie totalement en Na^+ et en O_3^- . Ecrire les deux couples acide – base faisant intervenir l'ion HCO_3^- et montrer que c'est un ampholyte.
2. On appelle Ka_1 et Ka_2 les constantes d'acidité des deux couples précédemment d'écrits.



On donne $pKa_1 = 6,4$ et $pKa_2 = 9,9$. Attribuer un pKa à chaque couple. HCO_3^- étant un ampholyte, identifier les produits A et B dans l'équilibre suivant : A l'équilibre, en solution aqueuse, montrer que le rapport $\frac{[\text{A}]\times[\text{B}]}{[\text{HCO}_3^-]^2}$ est une constante que l'on appellera K et que l'on calculera en fonction de Ka_1 et Ka_2 . Donner sa valeur numérique.

3. En admettant que lors de la dissociation de NaHCO_3 dans l'eau la réaction acide – base prédominante est à la question 2. Calculer à l'équilibre les rapports $\frac{[\text{A}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ et $\frac{[\text{B}]}{[\text{HCO}_3^-]}$.
4. En déduire que la concentration en ions H_3O^+ s'écrit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{Ka_1 \times Ka_2}$
5. Calculer le pH et en déduire que la solution est basique.

Exercice 20 :

1. On dissout $m = 0,228\text{g}$ de benzoate de sodium solide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) dans $V = 200\text{mL}$ d'eau. Le pH de la solution est égal à 8,1.
 - a) Les ions du benzoate de sodium se dispersent totalement dans l'eau au moment de la dissolution. Quel devrait être le pH juste après la dispersion des ions ? En déduire la nature de la solution juste après la dissolution.

- b) Vu la valeur finale du pH, dites comment à alors varier la quantité d'ions hydronium. Ecrire l'équation traduisant cette variation.
- c) Calculer la concentration initiale C ainsi que les concentrations en ions benzoate ($C_6H_5COO^-$) et acide benzoïque (C_6H_5COOH). ; puis le pKa relatif à leur couple vaut 4,2
2. On ajoute dans la solution de benzoate de sodium $v = 1\text{mL}$ d'acide chlorhydrique à 1mol/L.
- a) Montrer que le pH de la solution vaut 4,2.
- b) Quel nom donne t-on à cette solution ? Citer ses propriétés.
- c) On dilue deux fois cette solution. Quel est le pH final de cette solution ?
3. On veut étudier la variation des concentrations C_6H_5COOH et de $C_6H_5COO^-$, dans la solution de benzoate de sodium de concentration C quand le pH varie de 14 à 0.
- a) Exprimer les concentrations $[C_6H_5COO^-]$ et $[C_6H_5COOH]$ en fonction du pH, de C et du pKa du couple.
- b) Montrer qu'elles sont égales respectivement à $\frac{C}{\left(1+\frac{10^{-pH}}{Ka}\right)}$ et $\frac{C}{\left(1+\frac{Ka}{10^{-pH}}\right)}$.
- c) Tracer sur un même graphique l'allure de ces deux grandeurs en fonction du pH variant entre 0 à 14.

On donne : $M(H)=1$; $M(C) = 12$; $M(O) = 16$; $M(Na) = 23$.

Exercice 21 :

1. On prépare au laboratoire 4 solutions de même concentration $C = 10^{-2}\text{mol/L}$.
- A : hydroxyde de sodium ; B : solution de chlorure d'ammonium ; C : solution de chlorure de sodium ; D : solution d'ammoniac. On prélève un volume v des 4 solutions qu'on met dans 4 béchers numérotés de 1 à 4.
- a) Pour identifier les quatre solutions, la mesure de pH donne les résultats suivants :

Bécher N°	1	2	3	4
pH	7	10,6	12	5,6
Solution				

Compléter le tableau en attribuant les lettres A, B, C et D. Justifier.

- b) Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution B. en déduire le pKa du couple NH_4^+/NH_3 et le taux de transformation des ions ammoniums.
2. Afin de vérifier la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 , on utilise deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'ammonium et l'autre d'ammoniac de

même concentration égale à 10^{-1} mol/L. on mélange un volume $v_a = 10\text{mL}$ de chlorure d'ammonium et $v_b = 20\text{mL}$ d'ammoniac. Le pH du mélange est égal à 9,6.

a) Exprimer le rapport $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ en fonction de v_a et v_b .

b) Pour différents mélanges des deux solutions, on mesure le pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$v_a(\text{mL})$	20	20	20	20	5	10	15
$v_b(\text{mL})$	5	10	15	20	20	20	20
pH	8,7	9	9,18	9,3	9,9	9,6	9,43
$\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$							

i) Compléter le tableau. (on admettra le rapport établi au a) reste valable).

ii) Tracer la courbe $\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)\right)$. Echelle : en

abscisse 1cm pour 0,1 et en ordonnée 1cm pour 0,1.

iii) Utiliser la courbe précédente pour trouver la relation entre pH et $\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$.

En déduire le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Exercice 22 :

Les trois parties A, B, C sont indépendantes.

A/

a) Donner la définition d'un acide faible.

b) Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- et montrer qu'il peut se mettre sous la forme $K_a = \frac{C \times \alpha^2}{1 - \alpha}$ où α est le coefficient de dissociation de l'acide AH dans l'eau et C la concentration molaire de la solution AH .

B/ On considère l'acide trichloroéthanique noté A_1H , l'acide dichloroéthanique noté A_2H , l'acide monochloroéthanique noté A_3H et l'acide éthanique noté A_4H . Le pH d'une solution centimolaire A_4H est 3,4. Le pK_a du couple $\text{A}_3\text{H}/\text{A}_3^-$ est 2,9. Dans une solution aqueuse de A_1H de $\text{pH} = 1$, le

coefficient de dissociation est 0,67. Dans une solution de A_2H de $pH = 1,3$ on a $[A_2H] = [A_2^-]$.

a) Montrer en une ligne que l'acide éthanoïque (acétique) est faible.

b) Calculer pK_a de chacun des trois couples et classer les quatre acides par pouvoir d'acidité croissante. Comment évolue leur basicité ?

c) Quel est l'influence des atomes de chlore sur l'acidité de ces composés.

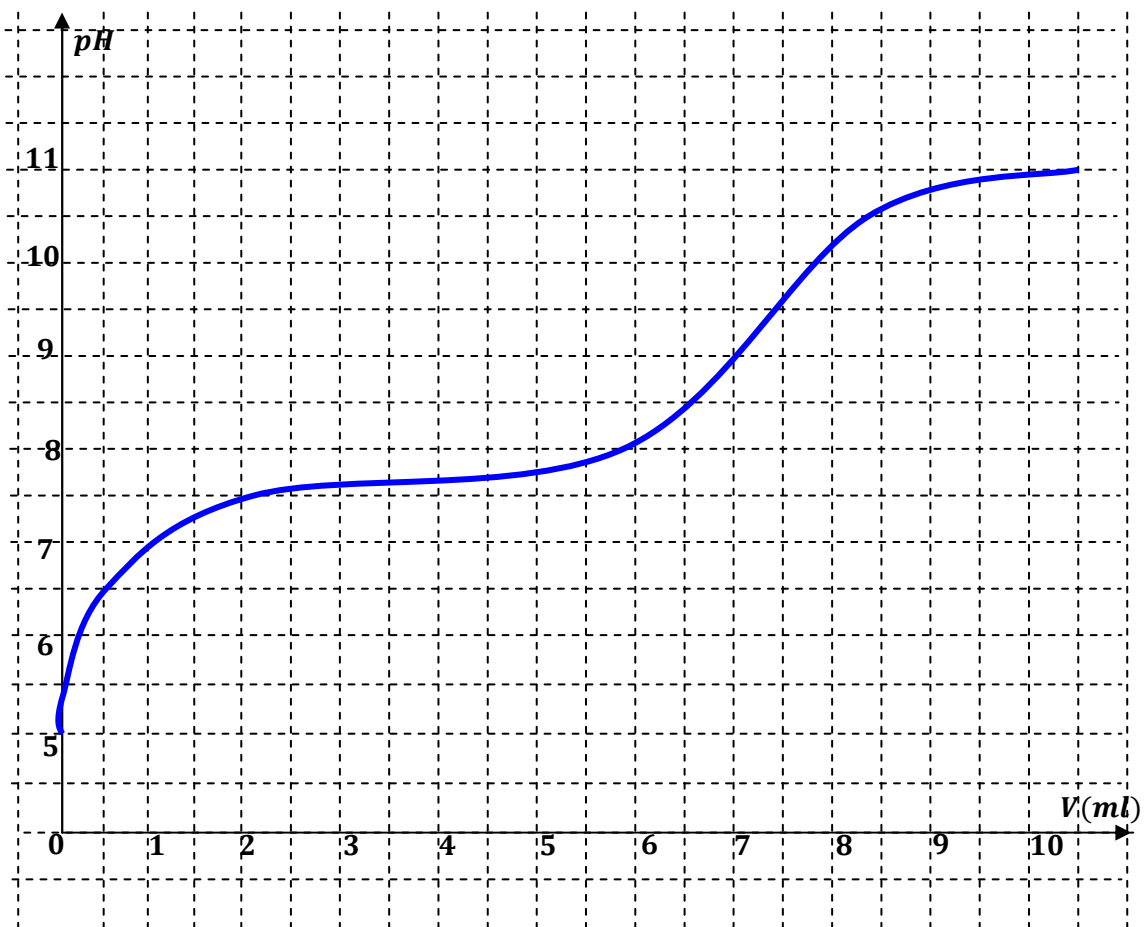
C/ Pour obtenir une eau potable, il faut détruire les micro – organismes par dissolution du dichlore dans l'eau à purifier. Il se forme de l'acide hypochloreux ($HClO$). Plus la concentration $[HClO]$ est grande, plus les micro – organismes sont anéantis.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de $HClO$ avec l'eau.

b) A partir de la courbe ci – dessous donnant les variations du pH d'une solution de 25ml de $HClO$ de concentration $C_a = 10^{-2} mmol.l^{-1}$ en fonction du volume V de solution de soude à $.10^{-2} mol/l$. Déterminer :

▪ Le volume V_{bE} de base versée à l'équivalence puis la valeur du $HClO/ClO^-$.

▪ Calculer le rapport $\frac{[HClO]}{[ClO^-]}$ à $pH = 6$ et à $pH = 8$ puis déduire à quelle valeur du pH l'eau traitée est – elle meilleure qualité



CINETIQUE CHIMIQUE

Exercice 1 :

Estérification et Cinétique Chimique

On réalise la réaction d'estérification d'une mole d'acide acétique (éthanoïque) par une mole d'alcool $R - OH$ à une température donnée. On dose d'heure en heure l'acide restant et on trouve les résultats suivants :

Le temps t en heure	1	2	3	4	5	6	7
Nombre de mole d'acide restant	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,330	0,330
Nombre de mole d'ester formé							

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction et compléter le tableau.
2. Tracer la courbe représentant le nombre de mole d'ester formé en fonction du temps. Prendre comme unité graphique : 2cm pour 0,1mol d'ester et 2cm pour 1 heure.
3. Qu'appelle $t - v$ vitesse d'estérification moyenne et vitesse d'estérification instantanée ? par quoi est représentée graphiquement cette vitesse instantanée de réaction ?
4. Calculer la vitesse instantanée de formation d'ester à la date $t = 3h$.
5. Dans cette réaction l'ester formé a pour formule $C_5H_{10}O_2$. Quelle est la formule semi - développée et quel a été l'alcool utilisé sachant qu'il est primaire ?

Exercice 2 :

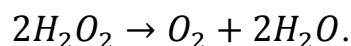
On réalise, à température constante l'estérification d'un mélange d'éthanol et d'acide éthanoïque. Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant chacune une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol. Ces ampoules sont portées à la température d'étude de la réaction (constante). On arrête la réaction se produisant dans une ampoule à une date déterminée et on dose l'acide restant à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

Ampoule N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Temps (H)	0	1	3	10	25	50	75	100
Quantité (mole) d'acide restant	1,00	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
Quantité (mole) d'ester								

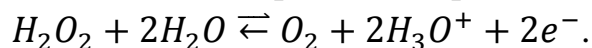
1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit. Nommer les produits obtenus et donner la formule semi – développée de l'ester.
2. Reproduire et compléter le tableau précédent. Tracer la courbe de formation de l'ester en fonction du temps. Echelle : 2cm pour 10heures et 10cm pour 0,5mol.
3. Calculer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les dates $t_1 = 10h$ et $t_2 = 50h$.
4. En utilisant le graphe, calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester, à la date $t = 30h$.
5. Que peut – on dire de cette vitesse à la date $t = 100H$? Quelle est alors la composition du mélange en ses divers constituants ?
6. Déterminer le temps de demi – réaction.

Exercice 3 :

L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) H_2O_2 se décompose spontanément mais selon la réaction :



1. On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction dans le cas de la catalyse par les ions Fe^{3+} .
 - a) Qu'entend – t – on par catalyseur ?
 - b) On effectue des prélèvements du mélange réactionnel échelonnés dans le temps. On y dose immédiatement H_2O_2 restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$. On opère en milieu acide : MnO_4^- (couleur rose) est réduit en Mn^{2+} (incolore) par H_2O_2 . On verse la solution de permanganate jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante. Ecrire l'équation bilan de la réaction et équilibrer l'équation. On donne.



2. A chaque essai, on opère sur $v_0 = 10ml$ de prélèvement et on utilise $v(ml)$ de solution de permanganate de potassium de concentration $C = 1,5 \cdot 10^{-2} mol/L$.

t(s)	0	230	390	570	735	910	1055
v(ml)	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55

- a) Exprimer la concentration $[H_2O_2]$ restant avant dosage en fonction de C, v et v_0 . Tracer la courbe donnant la concentration de H_2O_2 en fonction du temps.

Echelle : 1cm pour $5 \cdot 10^{-3} mol/L$ et 1cm pour 100s.

- b) En déduire la vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 à $t = 0$.
- c) On appelle temps de demi – réaction $t_{1/2}$ le temps nécessaire à la disparition de la moitié du H_2O_2 à l’instant initial. Déterminer $t_{1/2}$ pour la décomposition du peroxyde d’hydrogène. Calculer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 entre $t = 0$ et $t_{1/2}$.

Exercice 4 :

Une solution aqueuse contient à la date $t = 0$ de l'éthanoate de méthyle de concentration molaire $10^{-2}mol/L$ et d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire.

1. Donner le nom de la réaction qui se produit.
2. Pour étudier la cinétique de cette réaction on détermine les concentrations molaires des ions hydroxydes restants à certaines dates en dosant des prélèvements effectués sur la solution.

Date (min)	3	5	7	10	15	21
$[OH^-] \times 10^{-3}mol/L$	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8
$[CH_3 - COO^-] \times 10^{-3}mol/L$						

- a) Compléter le tableau
- b) Tracer la courbe donnant la concentration des ions éthanoate en fonction du temps. *Echelle : 1cm pour 2min et 1cm pour $0,5 \cdot 10^{-3}mol/L$.*
- c) En déduire le temps de demi – réaction et calculer la constante de vitesse sachant que c'est une réaction d'ordre 2
- d) Quelles sont la vitesse moyenne de formation des ions éthanoate entre les dates 5min et 15min et la vitesse instantanée de formation des mêmes ions à la date 6min.

Exercice 5 :

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dont le nom courant est « l'eau oxygénée » se décompose naturellement très lentement, en eau et en dioxygène. Sachant que pour les couples O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O les potentiels normaux standard sont respectivement, 0,68V et 1,77V.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
2. On réalise le même expérience mais en présence d'un catalyseur.
 - a) Rappeler la définition d'un tel corps.

- b) Dire en le justifiant quels sont les corps parmi ceux donnés ci – dessous susceptibles d’être des catalyseurs de la décomposition de l’eau oxygénée :

Couple rédox	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Pt^{2+}/Pt	Ag^+/Ag
Potentiel standard	0,77	1,18	0,8

Co^{3+}/Co^{2+}	MnO_4^-/Mn^{2+}	Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe
1,30	1,22	0,34	0,44

3. Durant l’expérience, la température est constante. On considère que le volume réactionnel reste constant et que le volume molaire dans les conditions de l’expérience est $v_m = 24l/mol$ à cette température. On utilise un volume $v_1 = 10mL$ d’eau oxygénée de concentration $c = 6,0 \cdot 10^{-2} mol/L$ à la date $t = 0$, on ajoute quelques gouttes d’une solution de chlorure de fer III et on note toutes les cinq minutes le volume v_{O_2} de gaz dioxygène dégagé.

$t(min)$	0	5	10	15	20	25	30
v_{O_2}	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,04	5,26
$[H_2O_2]$ restant en mmol/L							

- a) Montrer que la concentration (mol/L) du peroxyde d’hydrogène restant est :

$$[H_2O_2]_{restant} = C - \frac{2v_{O_2}}{v_1 \times v_m}$$

- b) Recopier et compléter le tableau et tracer la courbe de la concentration de H_2O_2 restant en fonction du temps.
4. a/ Donner la définition de vitesse instantanée de disparition du peroxyde d’hydrogène.
- b/ Déduire de cette courbe les valeurs de cette vitesse aux dates $t_0 = 0$ et $t_{23} = 23min$.
- c/ Calculer la vitesse moyenne de disparition du peroxyde d’hydrogène entre les dates $t_5 = 5min$ et $t_{10} = 10min$.

Exercice 6 :

On étudie l'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol à température constante. Pour cela, on verse à l'instant $t = 0$, une mole d'acide éthanoïque dans 20 moles d'éthanol, et on dose, à intervalles de temps régulier, l'acide restant dans une prise d'essai.

1. a/ Ecrire l'équation – bilan de cette réaction. Donner ses caractéristiques.
b/ Montrer que les conditions expérimentales permettent d'étudier l'influence de la concentration en acide sur la vitesse de la réaction, indépendamment des autres facteurs.
2. Au bout de 10min, la moitié de l'acide a disparu ; au bout de 140 minutes les trois quart de l'acide ont disparu.
a/ Que représente 70 minutes pour cette réaction d'estérification ?
b/ Vérifier qu'une loi du type $n = Ae^{-kt}$ où n est le nombre d'acide restant à la date t , représente bien le phénomène observé. Déterminer les valeurs de A et k . Préciser leur dimension.
c/ Tracer la courbe $n = f(t)$. Echelle : 1cm pour 10min et 1cm pour 0,1mole.
3. Soit v le volume du mélange réactionnel ; Etablir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'acide éthanoïque en fonction k, n et v .

CORRIGE

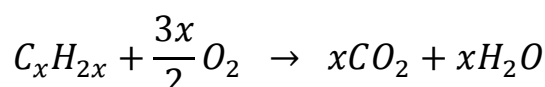
Chapitre I :

LES ALCOOLS

Exercice 1 :

1. Formule brute de l'alcène

Equation – bilan de la réaction :

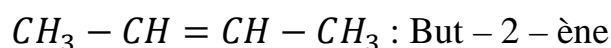
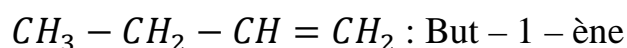


$$\text{On a : } n_A = \frac{n_{O_2}}{\frac{3x}{2}} \Rightarrow x = \frac{2V_{O_2}}{3n_A V_m}$$

$$x = 4$$

Donc : (A) : C₄H₈

Formules semi – développées possibles:

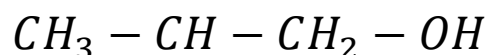


2. a/ L'hydratation de A donne deux alcools. Donc est un alcène non symétrique. On peut éliminer alors comme formule de A, le but – 2 – ène.

b/ C est un alcool tertiaire.

Donc : A est le 2 – méthylpropène.

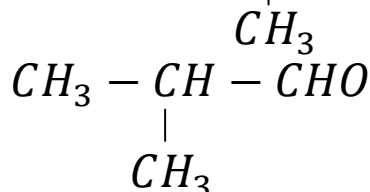
B est le 2 – méthylpropan – 1 – ol :



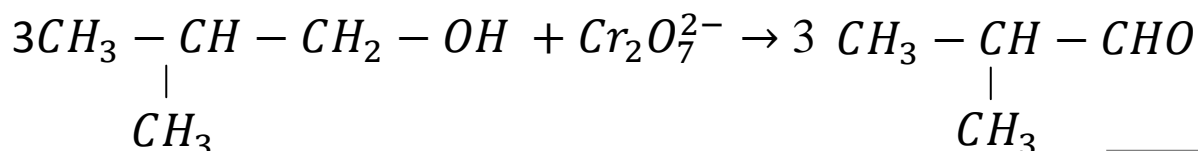
C est le 2 – méthylpropan – 2 – ol :

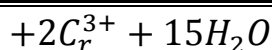


D est le 2 – méthylpropanal :

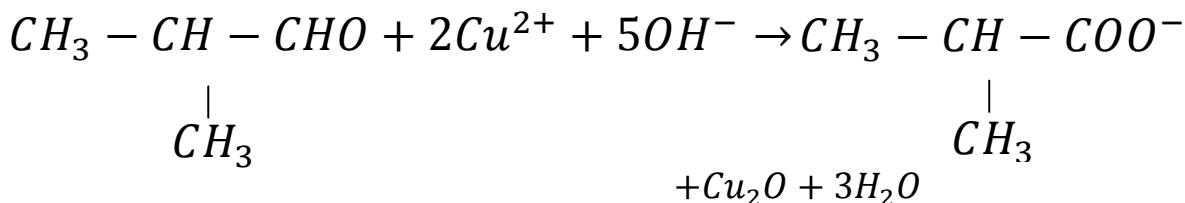


c/ Equation de la réaction donnant D



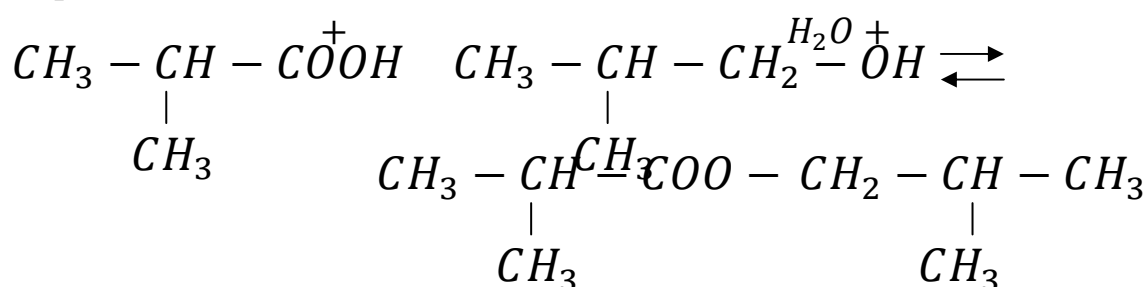


Equation de la réaction D avec la liqueur de Fehling :



3. a/ Estérification

b/ Equation – bilan de la réaction :



(G) : 2 – méthylpropanoate de 2 – méthylpropyle.

4. $m_B = 29,6g$ et $m_G = 14,4g$.

Calculons la masse de F :

Quantité de B transformée en F.

Il s'agit d'un alcool primaire. Donc $r = 66\%$. Alors :

$$r = \frac{n_G}{n_F} \Rightarrow n_F = \frac{n_G}{r}$$

$$m_F = \frac{m_G \times M_F}{r \times M_G}$$

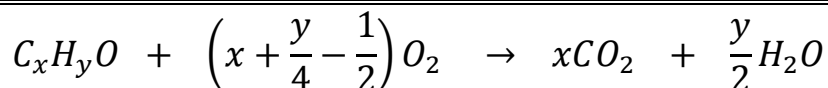
$$m_F = 13,33g$$

Exercice 2 :

1.

- Butanone donne un test négatif avec la liqueur de Fehling et un test positif avec la DNPH.
- L'éthanal donne un test positif avec la DNPH et la liqueur de Fehling.
- L'acide propanoïque donne un test positif avec le BBT
- On soumet l'éthanol et le 2 – méthylpropan – 2 – ol à une oxydation ménagée. Le produit de l'oxydation de l'éthanol réagit avec la liqueur de Fehling et le 2 – méthylpropan – 2 – ol ne donne rien.

2. a/ Relation entre x et y



$$\frac{n_{CO_2}}{x} = \frac{2n_{H_2O}}{y} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{2m_{H_2O} \times M_{CO_2}}{M_{H_2O} \times m_{CO_2}}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{5}{2}$$

b/ Formule brute de A et formule semi - développées possibles.

$$y = 2x + 2. \text{ Donc } \frac{2x+2}{x} = \frac{5}{2}; x = 4$$

(A) : **C₄H₁₀O**

CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - OH : Butan - 1 - ol

CH₃ - CH₂ - CHOH - CH₃ : Butan - 2 - ol

CH₃ - CH - CH₂ - OH méthylpropan - 1 - ol



CH₃ - COH - CH₃

2 - methylpropan - 2 - ol

c) (B): ~~CH₃~~ Aldéhyde

2 - méthylpropanal

CH₃ - CH - CHO

CH₃ - CH₂ - CH₂ - CHO : Butanal

(A) : Alcool de classe (I)

CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - OH : Butan - 1 - ol

CH₃ - CH - CH₂ - OH 2 - méthylpropan - 1 - ol

$$3. m_{A'} = 7,4g \rightarrow m_P = 25,2g$$

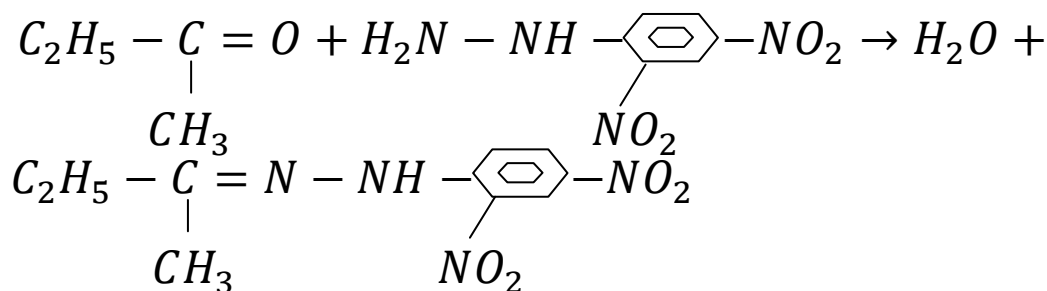
a) Retrouvons la formule brute de A

$$n_{A'} = n_P \quad M_{A'} = 14x + 18, \quad M_P = 14x + 198$$

$$n_{A'} = n_P \Rightarrow \frac{14x+198}{14x+18} = \frac{m_P}{m_{A'}}$$

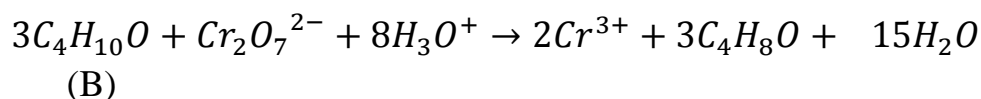
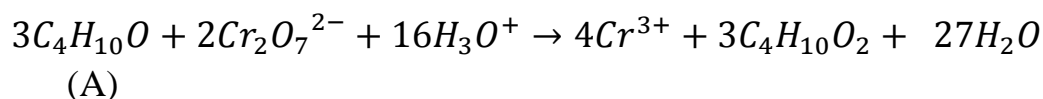
$$x = 4. \text{ D'où ; (A) : } \mathbf{C_4H_{10}O}$$

c) Equation de la réaction de l'isomère de A avec la DNPH



Nom : 2,4 – dinitrophénylhydrazone

4. Volume V_0 de $K_2Cr_2O_7$



A partir des deux équations, on a :

$$\begin{aligned}
 n_0 &= \frac{2}{3}n_A + \frac{1}{3}n_{A'} \\
 C_0V_0 &= \frac{2n_A + n_{A'}}{3} \\
 V_0 &= \frac{2n_A + n_{A'}}{3C_0}
 \end{aligned}$$

AN : $V_0 = 4,3l$

Exercice 3 :

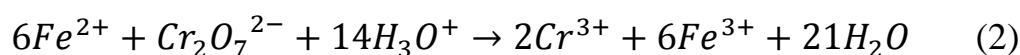
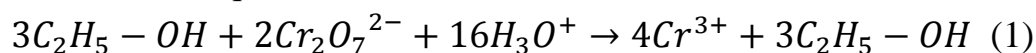
Vin : $V_1 = 10ml$

Distillat : $V = 100ml$

$K_2Cr_2O_7$: $C_0 = 0,2mol/l$; $V_0 = 20ml$

$FeSO_4$: $C' = 1mol/l$; $V' = 15,8ml$

1. a/ Les équations rédox



b/ L'indicateur coloré indique la fin de la réaction (l'équivalence).

c/ Quantité de matière d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ initial

$$n_0 = C_0V_0 ; n_0 = 4.10^{-3}mol/l$$

2. a/ Quantité d'éthanol, n'_e dans l'échantillon

- $Cr_2O_7^{2-}$ restant après l'oxydation

$$n_{0r} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{6} = \frac{C_1 V_1}{6}$$

$$n_{0r} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- D'autre part :

$$\frac{n'_e}{3} = \frac{n_0 - n_{0r}}{2} \Rightarrow n'_e = \frac{3(n_0 - n_{0r})}{2}$$

$$n'_e = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

b/ Concentration en éthanol dans le vin

$$C_e = \frac{n'_e}{V_1} ; C_e = 0,206 \text{ mol/l}$$

c/ Degré alcoolique du vin

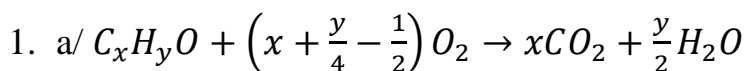
dans un volume V de vin, on a :

$$C_e = \frac{n_e}{V} = \frac{m}{MV} \text{ . or } m = \mu V_e$$

$$C_e = \frac{\mu V_e}{MV} = \frac{\mu d}{M} \Rightarrow d = \frac{C_e \cdot M}{\mu}$$

$$d \approx 12\%$$

Exercice 4 :



b/ valeurs de x et de y

$$n_B = \frac{n_{CO_2}}{x}$$

$$x = \frac{V_{CO_2} \times M_B}{m_B \times V_m} \text{ et } M_B = 29d$$

AN : $M_B = 72 \text{ g/mol}$

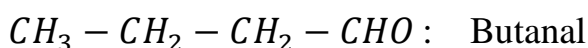
$$x = \frac{4,48 \times 72}{3,6 \times 22,4} ; x = 4$$

$$M_B = 12x + y + 16$$

$$72 = 48 + y + 16 \Rightarrow y = 8$$

c/ Formule brute : $C_4 H_8 O$

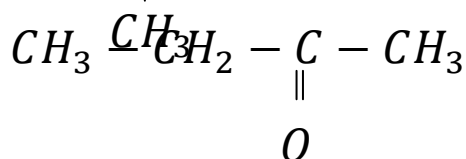
2. B réagit avec la DNPH. Donc B est un aldéhyde ou une cétone. On a :



: 2 - méthylpropanal



: Butanone

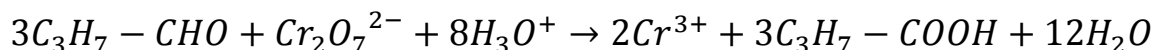


3. B est oxydé par une solution de dichromate de potassium. Donc B est un aldéhyde. On retient el butanal et le 2 – méthylpropanal.

4. B étant à chaine linéaire, alors C est :



Equation de la réaction :



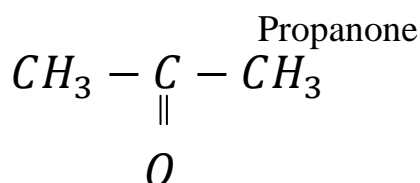
5. (A) : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$: Butan – 1 – ol
 Alcool de classe (I)

Exercice 5:

$m = 16,8g$ (Propène)

1. (A): Propan – 1 – ol , calsse (I) et (B): Propan – 2 – ol , classe (II) majoritaire.

2. a/ (D):

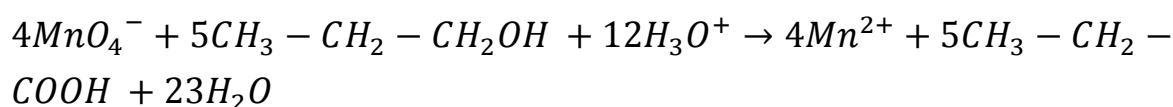


(C): $CH_3 - CH_2 - COOH$: Acide propanoique

b/ $C_b = 0,25mol/l$, $V_b = 200ml$

Déduisons : $\frac{n_A}{n_A+n_B}$

- A l'équivalence acido – basique : $n_C = C_b V_b$
- Equation d'oxydation de A.



On a alors :

$$n_A = n_C = C_b V_b \text{ et } n_P = n_A + n_B = \frac{m_P}{M_P}$$

$$\frac{n_A}{n_A+n_B} = \frac{C_b V_b}{\frac{m_P}{M_P}} \Rightarrow \frac{n_A}{n_A+n_B} = \frac{M_P C_b V_b}{m_P}$$

$$\frac{n_A}{n_A+n_B} = 0,125$$

On a : 12,5% de A et 87,5% deB

Exercice 6 :

1. Formule brute de A

$$\frac{16}{\%O} = \frac{14n+16}{100} \Rightarrow n = 3. \text{ Donc : (A) : } C_3H_6O$$

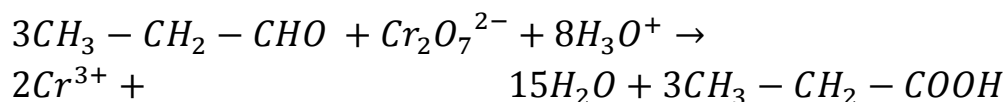
2. a/ A est un aldéhyde de formule $CH_3 - CH_2 - CHO$

b/ 2,4 – dinitrophénylhydrazone

3. a/ Formule semi – développée de B

(B) : $CH_3 - CH_2 - COOH$: Acide propanoïque.

b/ Equation de la réaction



4. $M_D = 116g/mol$

Formule semi – développées de C et D :

C est un alcool de classe (II) et $M_B + M_C = M_D + 18$

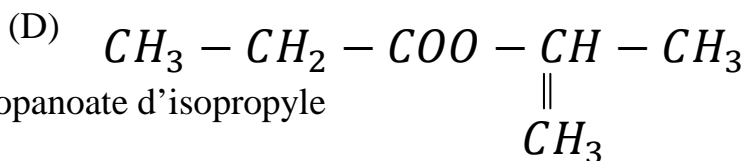
$$M_C = 60g/mol$$

$$14x + 18 = 60$$

$$x = 3$$

Donc : (C) : $CH_3 - CHOH - CH_3$: Propan – 2 – ol

(C) Est un ester de formule :



Propanoate d'isopropyle

Exercice 7 :

A : $C_xH_yO_z$

$$m_A = 10,4g ; m_C = 6g ; m_H = 1,2g ; m_O = 3,2g$$

1. a/ Expression de x, y en fonction de z

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O}$$

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{16z}{m_O} \Rightarrow x = \frac{5}{2}z$$

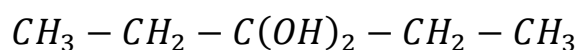
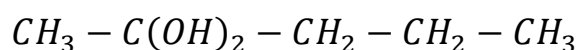
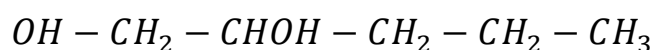
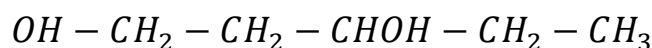
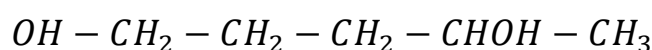
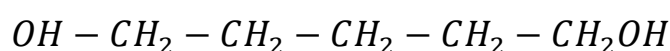
$$\frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} \Rightarrow y = 6z$$

b/ Formule brute la plus simple correspond à la petite masse molaire avec x, y, z entiers. Donc $z = 2$.



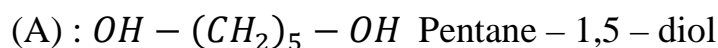
2. a/ A est un dialcool

b/ Formules possibles



3. A plus le dichromate donne B et B ne réagit pas avec la DNPH.

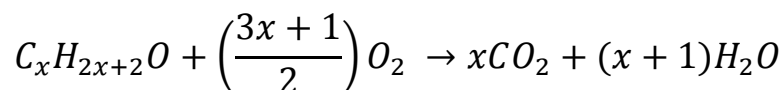
a) B est donc un diacide carboxylique



Exercice 8 :

$$n_A = 0,1mol, VCO_2 = 6,72l$$

1. a/ Equation de la combustion

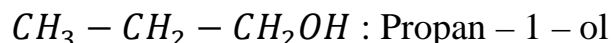


Formule brute de A :

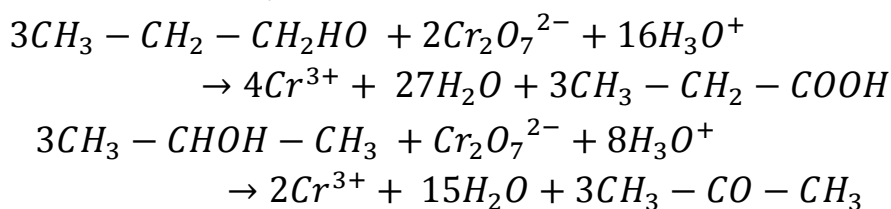
$$n_A = \frac{n_{CO_2}}{x} \Rightarrow x = \frac{V_{CO_2}}{n_A \times V_m}$$

$$x = 3, \quad (A) : C_3H_8O$$

b/ Formules semi – développées des isomères de A



2. Equation – bilan d'oxydation

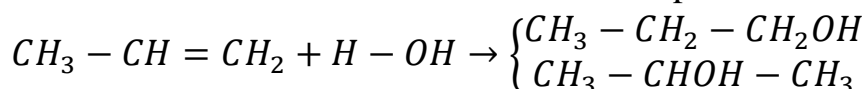


3. a/ Ces réactifs permettent de tester les aldéhydes et les cétones.

b/ Connaissant le produit de l'oxydation de A, on peut identifier sans ambiguïté A car on n'a que deux isomères de classes différentes de A).

4. a/ A est obtenu par hydratation du propène.

b/ Elle conduit aux deux isomères trouvés précédemment.



Exercice 9 :

1. formule brute

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

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{M}{100} \Rightarrow x = \frac{M \times \%C}{1200}$$

$$x = 4$$

$$\frac{y}{\%H} = \frac{M}{100} \Rightarrow y = \frac{M \times \%H}{100}$$

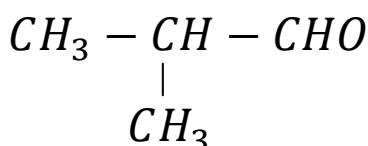
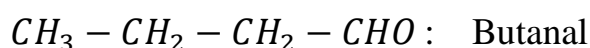
$$y = 8$$

$$\frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100} \Rightarrow z = \frac{M \times \%O}{1600}$$

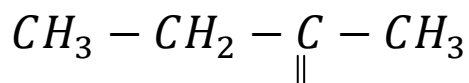
$$z = 0,999 \approx 1$$

Alors (B) : C_4H_8O

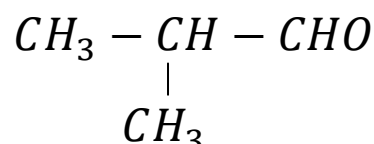
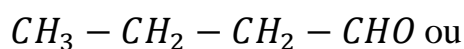
2. formules semi – développées envisageables pour B



: Butanone

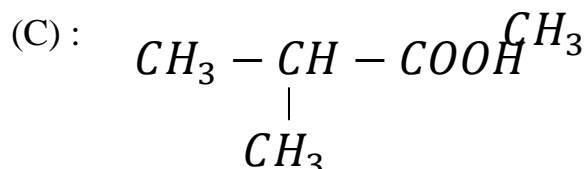


3. B étant oxydé, on déduit que B est un aldéhyde. On retient alors :

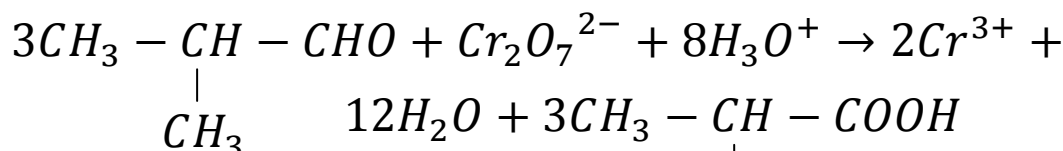


4. (B) est alors :

donc :



Equation bilan de la réaction donnant C :



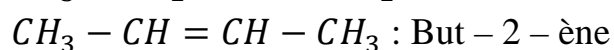
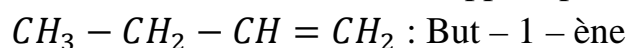
5. (A) : $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_2OH$: méthylpropan - 1 - ol (I)

(A) Peut être obtenu minoritairement par hydratation du 2 - méthylpropène.

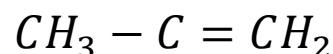
Exercice 10 :

(A) : C_4H_8

1. Formules semi - développées possibles



: 2 - méthylpropène



On peut également préciser les isomères (Z) et (E).

2. L'hydratation de A conduit à deux corps. Donc A est un alcène non symétrique. On élimine donc le but -2 - ène qui est un alcène symétrique.

3. (D) est un aldéhyde et (B) est un alcool de classe (I). on ne peut pas préciser A
4. (E) est une cétone. Donc (C) est un alcool secondaire.
5. (A) : $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$: But - 1 - ène
 (B) : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$: Butan - 1 - ol
 (C) : $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$: Butan - 2 - ol
 (D) : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$: Butanal
 (E) : $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$: Butanone

Exercice 11:

$C_xH_yO_z$

1. a/ Expression de x et y en fonction de z

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O}$$

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{16z}{\%O} \Rightarrow x = \frac{16z \times \%C}{\%O}$$

$$\begin{aligned} x &= 4z \\ \frac{y}{\%H} &= \frac{16z}{\%O} \Rightarrow y = \frac{16z \times \%H}{\%O} \\ y &= 8z \end{aligned}$$

b/ Formule brute la plus simple

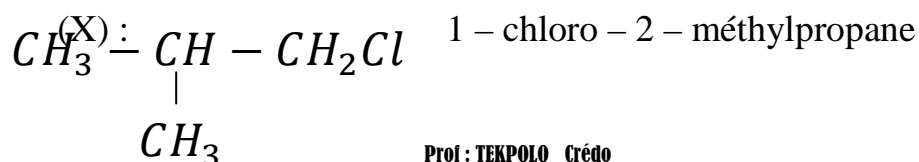
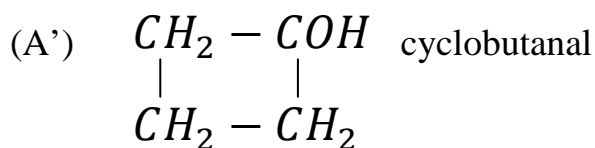
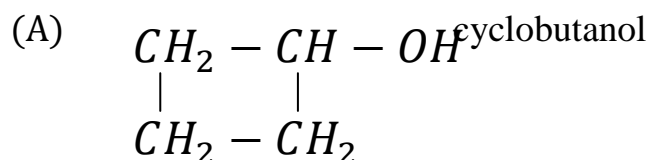
Elle correspond à la plus petite masse molaire. Soit alors : C_4H_8O

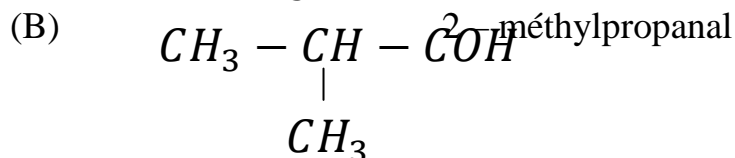
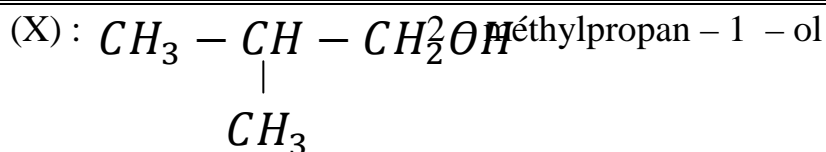
2. Fonctions chimiques de A et B

(B) est un aldéhyde et A un alcool cyclique.

3. a/ C'est une réaction photochimique

b/ Identification de X, Y, A, B, A' et B'





4. Masse de A et Y

A l'équivalence acido - basique : $n_{B'} = 10C_bV_b$ or $n_{B'} = n_Y$.

$$\frac{m_Y}{M_Y} = 10C_bV_b \Rightarrow m_Y = 10 M_Y C_b V_b$$

$$m_Y = 14,8g$$

Equation d'oxydation de A et Y :

- $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3(Y) + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 3(B') + 27\text{H}_2\text{O}$ (1)
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3(A) + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3(A') + 15\text{H}_2\text{O}$ (2)

$$(1) \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n_A}{3}$$

$$(2) \quad n'(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{2n_Y}{3}$$

$$\text{Donc : } n_0 = \frac{n_A + 2n_Y}{3} \Rightarrow 3n_0 = n_A + 20C_bV_b$$

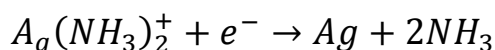
$$n_A = 3C_0V_0 - 20C_bV_b$$

$$m_A = (3C_0V_0 - 20C_bV_b)M_A$$

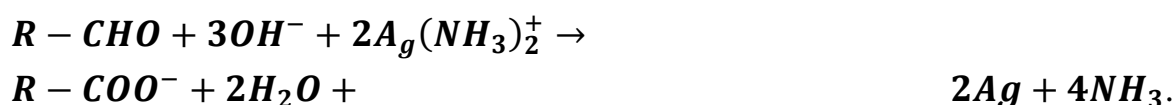
$$m_A = 25,2g$$

Exercice 12 :

1. L'élément se trouve sous forme ionique. Il subit une réduction pour passer dans son autre état.
2. $V = 120\text{ml}$, $C = 0,08\text{mol/l}$ (méthanal)
 - a) Le méthanal est transformé en ion méthanoate (HCOO^-)
 - b) Equation de la réaction



$R - CHO + 3OH^- \rightarrow R - COO^- + 2H_2O + 2e^-$. Donc le bilan donne :



3. a/ Masse du dépôt d'argent

$$n_{Ag} = 2n \Rightarrow m_{Ag} = 2C \cdot V \cdot M_{Ag}$$

$$m_{Ag} = 2,0736g$$

b/ Epaisseur moyenne e

$$m_{Ag} = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot e \Rightarrow e = \frac{m_{Ag}}{\rho \cdot S}$$

$$e = 5,64 \cdot 10^{-4} cm$$

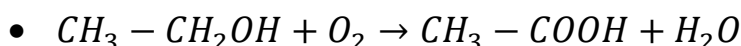
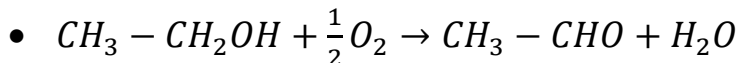
Nombre de couches N :

$$e = 2N \cdot R \Rightarrow N = \frac{e}{2R}$$

$$N = 19583$$

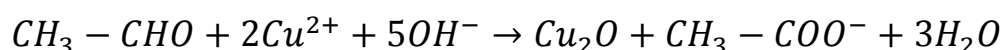
Exercice 13 :

1. Equations des oxydations de l'éthanol



2. (C) : $CH_3 - CHO$ Ethanal. C'est une réaction d'oxydo - réduction.

3. Quantité de matière des trois corps.



$n'(CH_3 - CHO) = n_p$. Donc juste après oxydation :

$$n'(CH_3 - CHO) = \frac{2m_p}{M_p}$$

$$n'(CH_3 - CHO) = 0,30mol$$

A l'équivalence acido - basique : $n_a = C_b V_b$. Donc ;

$$n(CH_3 - COOH) = 2C_b V_b$$

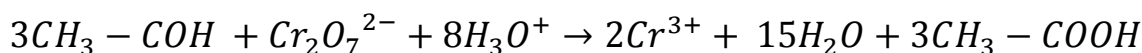
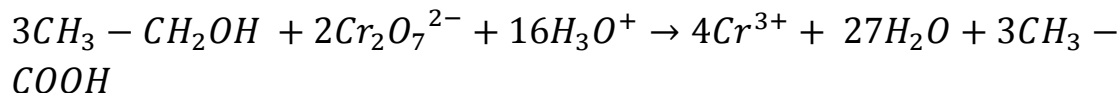
$$n(CH_3 - COOH) = 0,1mol$$

Ethanol restant :

$$n_e(\text{rest}) = n_e - n'(CH_3 - CHO) - n(CH_3 - COOH)$$

$$n_e(\text{rest}) = 0,1 \text{ mol}$$

4. Quantité d'ion dichromate pour oxyder totalement le liquide restant

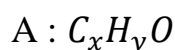


Alors on écrit : $n_0 = \frac{2}{3}n_e(\text{rest}) + \frac{1}{3}n(\text{CH}_3 - \text{COH})$

$$m_0 = \frac{M_0 \times [2n_e(\text{rest}) + n(\text{CH}_3 - \text{COH})]}{3}$$

$$m_0 = 49 \text{ g}$$

Exercice 14 :



1. $\%O = 21,6$ et $M_C = 4,8M_H$

Formule brute de A :

$$M_C = 4,8M_H \Rightarrow 12x = 4,8y$$

$$x = 2,5y$$

$$M = 12x + y + 16$$

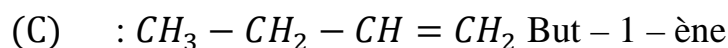
$$= 14,5x + 16$$

D'autre part : $\frac{16}{\%O} = \frac{14,5x+16}{100} \Rightarrow x = 4$



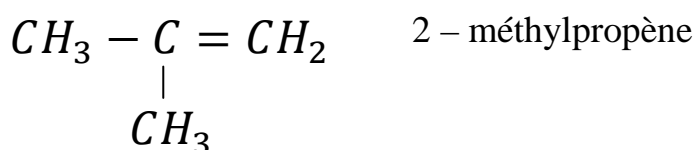
2. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A} + \text{A}'$, $\text{A} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{B}$ et $\text{B} + \text{BBT} \rightarrow$ précipité jaune.

a) Déduisons C (alcène)



Isomères de (C).

$CH_3 - CH = CH - CH_3$ But - 2 - ène



b) A est un alcool de classe (I).

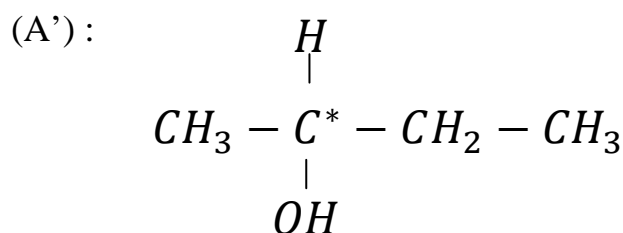
c) (A) : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ Butan - 1 - ol

(A') : $CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_3$

(B) : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ Acide butanoïque

(B') : $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$ Butanone

3. A' est optiquement active car sa molécule comporte un atome de carbone asymétrique.



Stéréo - isomères :

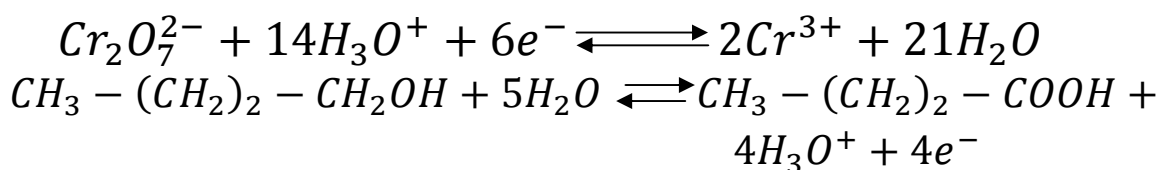


4. (C') : $CH_3 - CH = CH - CH_3$ But - 2 - ène

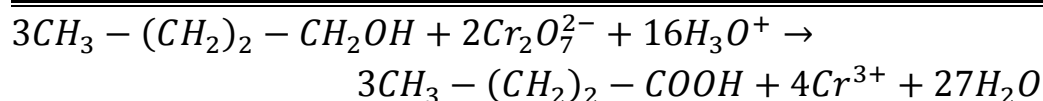
(C') admet des stéréo - isomères (Z) et (E).

5. $m_A = 1,48g$; $C = 1mol/l$ ($Cr_2O_7^{2-}$)

a) Démi - équations électroniques



Equation - bilan :



Volume minimal de dichromate pour obtenir B :

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_A}{3} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_0 V_0}{2} = \frac{m_A}{3M_A}$$

$$V_0 = \frac{2m_A}{3C_0 M_A}$$

$$V_0 = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{l} = 13,3 \text{cm}^3$$

Exercice 15 :

1. Confère cours
2. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
 - a) Les alcools isomères sont :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ propan - 1 - ol , classe (I)

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ propan - 2 - ol , classe (II)

- b)
 - 1er essai: Interprétation

Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont réduits par A et B pour donner une coloration verte caractéristique des ions Cr^{3+} .

- 2^{ème} essai : Interprétation

Les produits de l'oxydation de A et B comportent des fonctions carbonyles qui donnent un précipité jaune avec la DNPH. Le précipité jaune obtenu est donc le 2,4 - dinitrophénylhydrazone.

- 3^{ème} essai : Interprétation

L'oxydation de A a conduit à la formation d'un aldéhyde et B à la formation d'une cétone.

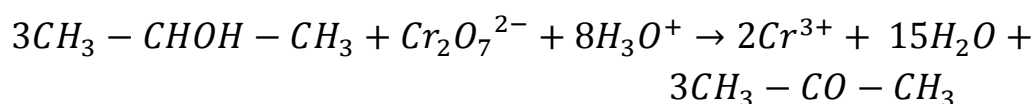
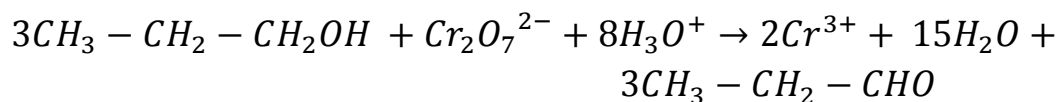
Conclusion :

L'alcool A est de classe (I) et (A) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

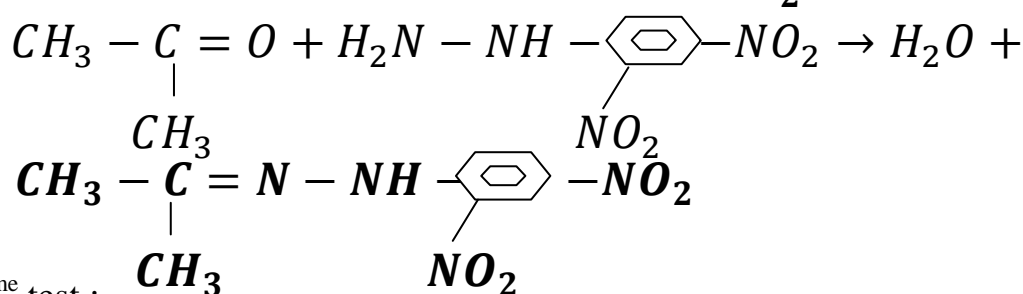
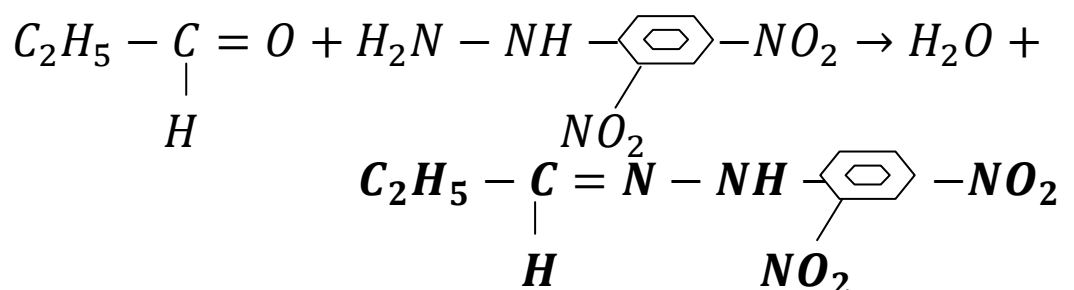
B est de classe (II) et (B) : $CH_3 - CHOH - CH_3$

- Equations des réactions :

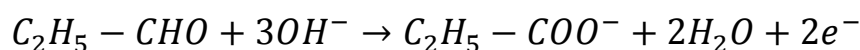
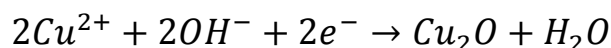
1^{er} test :



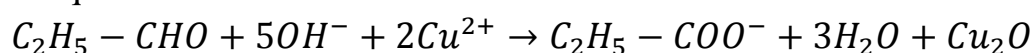
2^{ème} test :



3^{ème} test :

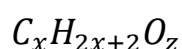


L'équation – bilan est alors:



Exercice 16 :

- a/ Formule générale d'un polyol saturé non cyclique



- b/ Formule brute

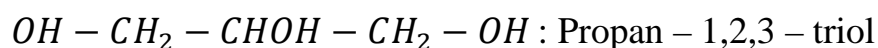
$$M = 29d = 92g/mol$$

$$14x + 16z + 2 = 92 \text{ et } x = z$$

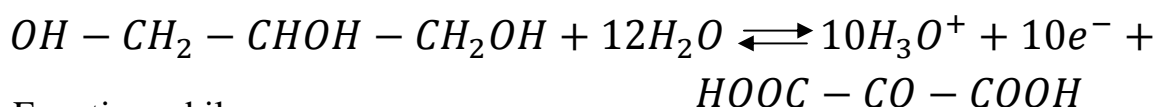
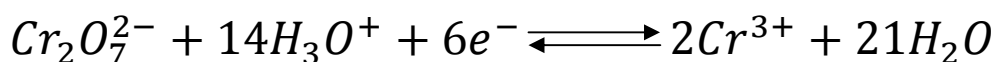
$$x = z = \frac{M-2}{30}$$

$$x = 3 \Rightarrow C_3H_8O_3$$

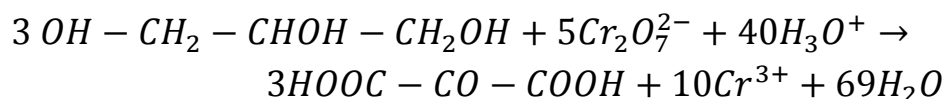
- formule semi – développée



c/ Equation – bilan

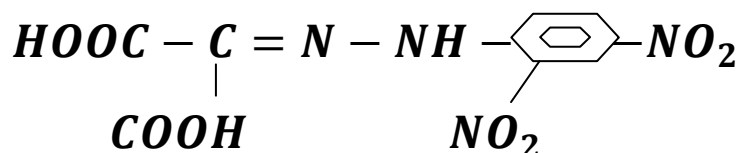
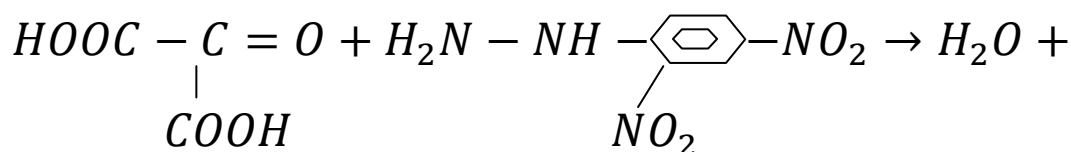


Equation – bilan :

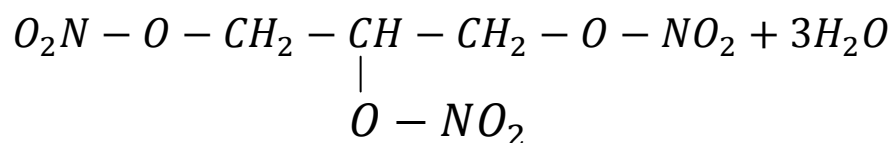
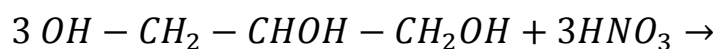


• La couleur orangée caractéristique des ions $Cr_2O_7^{2-}$ vire au vert caractéristiques des ions Cr^{3+} .

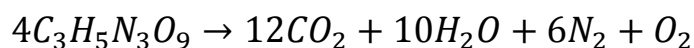
- Equation bilan de la réaction avec la DNPH



2. a/ Equation de la synthèse de la nitroglycérine



b/ Equation de la décomposition du nitroglycérine



c/ Masse de propane

$$n_0 = n \Rightarrow m_0 = \frac{m \times M_0}{M}; \quad m_0 = 4,05\text{kg}$$

d/ Quantité de gaz produit lors de l'explosion

$$n_{\text{gaz}} = n\text{CO}_2 + n\text{N}_2 + n\text{O}_2$$

$$= 3n + \frac{3}{2}n + \frac{1}{4}n$$

$$n_{\text{gaz}} = \frac{19}{4} \times \frac{m}{M}, \quad n_{\text{gaz}} = 2,09\text{mol}$$

e/ Pression P

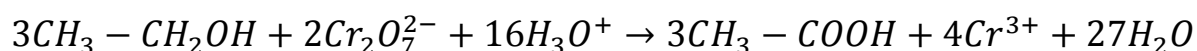
$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = 7,91.10^7 \text{Pa}$$

Exercice 17 :

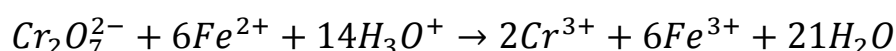
1. La couleur orangée vire au vert émeraude indiquant la disparition des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et la formation des ions Cr^{3+}

Equation bilan de la réaction :



- H_2SO_4 apporte les ions H_3O^+ , nécessaire à la réaction.

2. Equation du dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



3. Quantité de $Cr_2O_7^{2-}$ dans 20ml de la solution oxydante

A partir de l'équation – bilan de la question précédente, on a : $n_0 = \frac{C_1V_1}{6}$

$$n_0 = 2,28.10^{-3}mol$$

4. Quantité de $Cr_2O_7^{2-}$ en excès

L'excès est dosé par la solution de Sel de Mohr. On a :

$$n'_0 = \frac{C_1V_2}{6}$$

$$n'_0 = 8,55.10^{-4}mol$$

5. Quantité d'éthanol dans 10ml de (S)

L'équation bilan de la question 1, donne :

$$\frac{n'_e}{3} = \frac{n(Cr_2O_7^{2-})_{réagit}}{2} = \frac{n_0 - n'_0}{2}$$

$$n'_e = \frac{3(n_0 - n'_0)}{2}$$

$$n'_e = 2,14.10^{-3}mol$$

Dans $V = 1l$ de la solution (S), $n_e = 0,214mol$

6. Degré alcoolique du vin

$n_e \rightarrow 1000ml$ de vin. Donc le degré est :

$$d^\circ = Ve = \frac{M \times n_e}{\rho}$$

$$d^\circ = 12,6\%$$

Exercice 18 :

$V = 0,6l$ de vin, $C = 2mol/l$

1. Degré alcoolique du vin

On a : $n_e = CV$

$$\frac{\rho \times V_e}{M} = CV \quad \Rightarrow \quad V_e = \frac{C \times M \times V}{\rho}, \quad V_e = 69,87ml$$

V_e est le volume d'éthanol contenu dans 0,6L de boisson. Donc dans $V' = 100ml$, on pose :

$$V_e \rightarrow V$$

$$d^\circ \rightarrow V'$$

Soit : $d^\circ = \frac{V_e \times V'}{V}$, $d^\circ = 11,65\%$

2. $V_{Sg} = 5l$, $V_e(abs) = 10\%V_e$

Calcul de l'alcoolémie du conducteur

- Volume d'éthanol dans le sang

$$V_e(abs) = 10\%V_e = 0,1 \times 69,87$$

$$V_e(abs) = 6,987ml$$

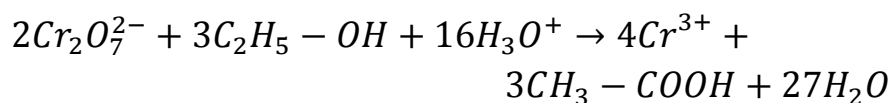
$$m_e(abs) = \rho \times V_e(abs)$$

$$alcoolémie = \frac{\rho \times V_e(abs)}{V_g} = 1,10g/l$$

3. a/ Mélange d'acide sulfurique et de solution d'ion dichromate.

b/ On observe un changement de couleur, de l'orangée à la verte.

c/ Equation de la réaction



d/ Nouvelle alcoolémie du conducteur

$$\begin{array}{l} 0,8g/l \quad \rightarrow \quad 4cm \\ Alcoolémie \quad \rightarrow \quad 5cm \\ \mathbf{Alcoolémie = 1g/l} \end{array}$$

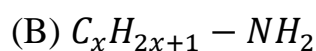
Chapitre II :

AMINES
DERIVES D'ACIDE CARBOXYLIQUE

Exercice 1 :

$$\%N = 23,7$$

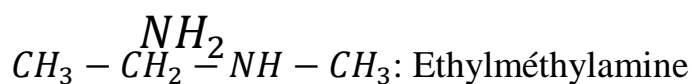
1. Formule générale d'une amine primaire



2. Déterminons x

$$\frac{14}{\%N} = \frac{14x+17}{100} \Rightarrow x = 3 ; \text{(B) : } C_3H_9N$$

3. Formules semi – développées

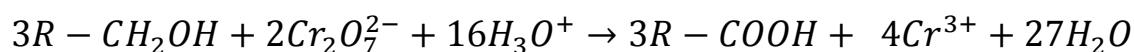


4. (B): Propan – 2 – amine

Exercice 2:

1. a/ Une oxydation ménagée est une réaction d'oxydation au cours de laquelle la structure de la chaîne carbonée est conservée.

b/ Démi – équation du couple acide/alcool



c/ Au cours de l'oxydation, il se produit une réaction parasite : la réaction d'estérification.

$$2. M_A = 74g/mol$$

Formule semi – développée et nom de l'acide A.

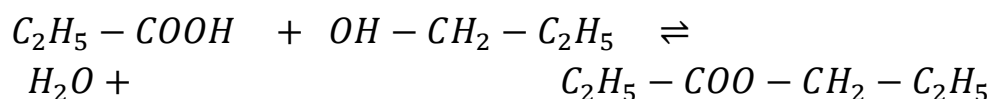
Soit (A) : $C_xH_{2x+1} - COOH$

$$M_A = 14x + 46 \Rightarrow x = \frac{M_A - 46}{14}$$

$$x = 2$$

(A) : $C_2H_5 - COOH$: Acide propanoïque

$$3. A + butan - 1 - ol$$

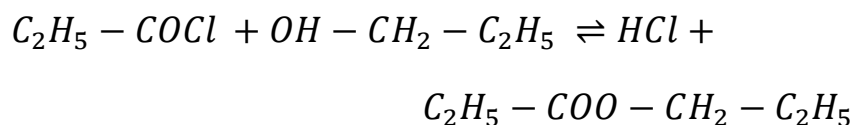


Caractéristiques : Lente – Limité – Athermique

$$4. a/ (B) : C_2H_5 - COCl, \text{ Chlorure de butanoyle}$$

$$b/ m_B = 9,25g, m_{al} = 7,40g$$

Equation bilan de la réaction :



On peut espérer :

$$n_E = n(\text{réactif limitant}) = n_{but} = 0,1mol$$

On remplace A par B car la nouvelle réaction est rapide et totale.

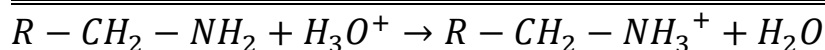
Exercice 3 :

$$m = 0,59g \text{ (amine)}$$

$$C_a = 0,5mol/l \text{ (acide)}$$

$$V_a = 20cm^3$$

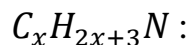
1. Equation – bilan de la réaction



2. Masse molaire de l'amine

$$C_a V_a = n = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{C_a V_a}; M = 59 \text{ g/mol.}$$

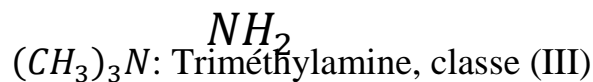
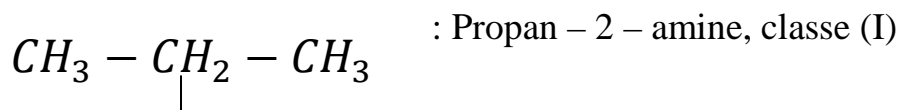
Formule brute



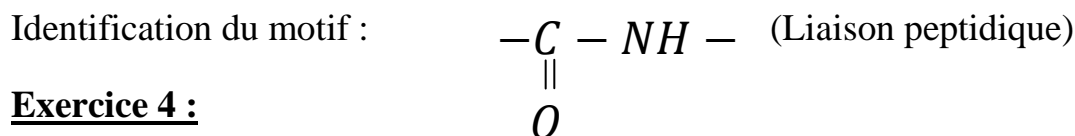
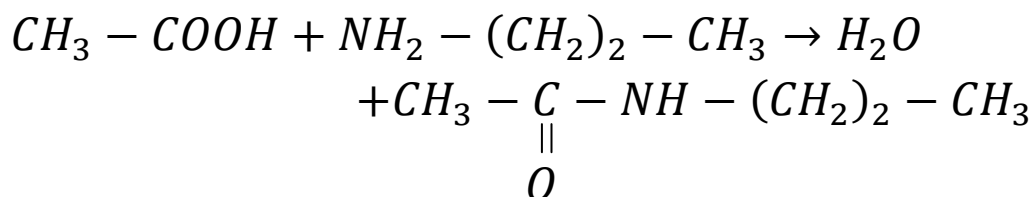
$$14x + 17 = 59 \Rightarrow x = 3$$

Formule brute : C₃H₉N

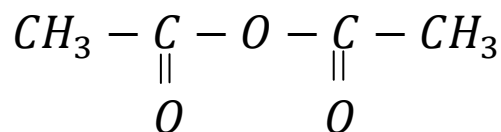
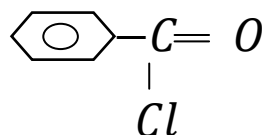
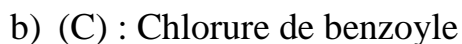
3. Formule semi - développée des isomères



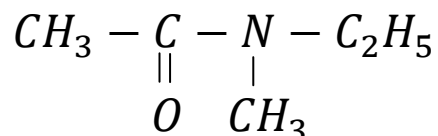
4. Equation de la réaction



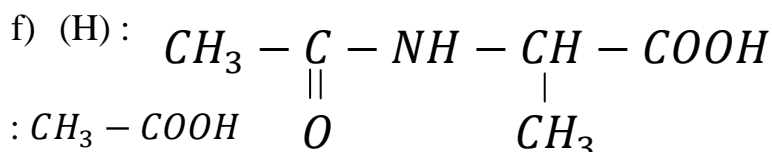
Exercice 4 :



e) (F) : N – éthyl – N – méthyléthanamide

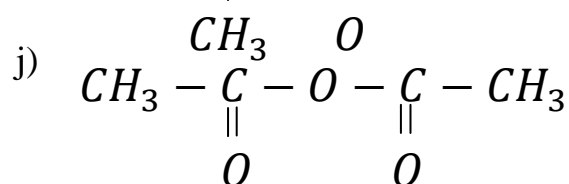


(G) : Acide chlorhydrique HCl



g) $CH_3 - COO^-$ Ion éthanoate

h) $CH_3 - COO - CH_3$ Ethanoate de méthyle



Exercice 5 :

(A) : $C_4H_{10}O$

1. a/ (B) est un aldéhyde $CH_3 - (CH_2)_2 - CHO$ butanal

b/ (A) est un alcool primaire $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2OH$

Butan – 1 – ol.

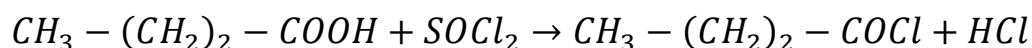
2. (C) est un acide carboxylique de formule :

$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$ Acide butanoïque

3. (D) : $CH_3 - (CH_2)_2 - C - Cl$

$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$ Chlorure de butanoyle

Equation bilan de la réaction :

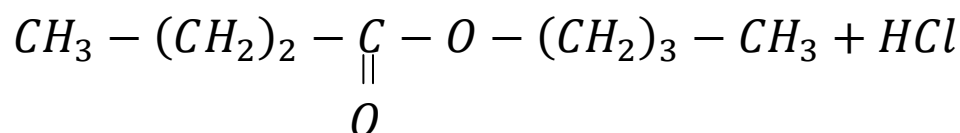
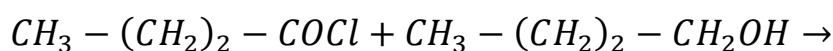


4. (E) : $CH_3 - (CH_2)_2 - C - O - C - (CH_2)_2 - CH_3$

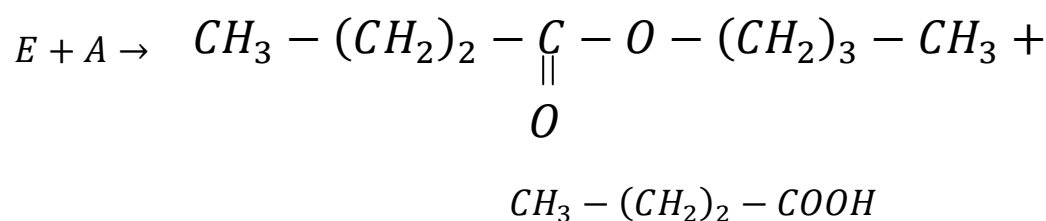
$$\begin{array}{c} || \quad || \\ O \quad O \end{array}$$

Anhydride butanoïque.

5. a/ Equation bilan

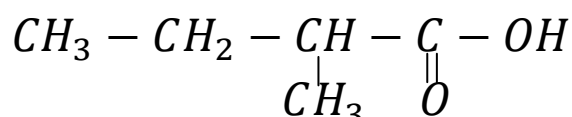


b/



Exercice 6:

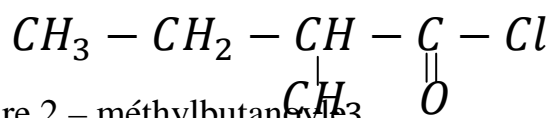
(A) :



1. (B) : cétone $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{C}} - CH_3$ Butanone

2. $A + SOCl_2 \rightarrow C + SO_2 + HCl$

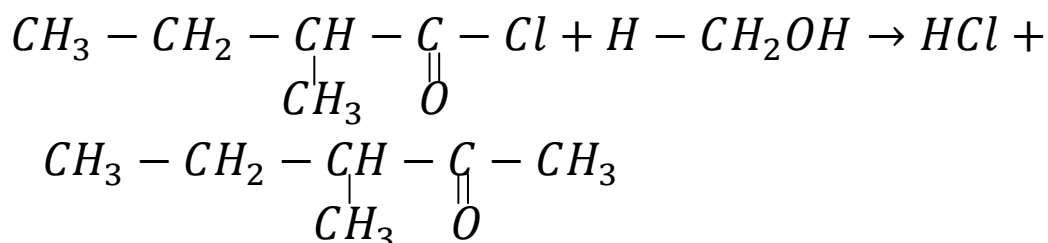
(C) : Chlorure d'acyle.



Chlorure 2 - méthylbutanoyle

3. $C + \text{méthanol} \rightarrow D$

a) Equation bilan de la réaction

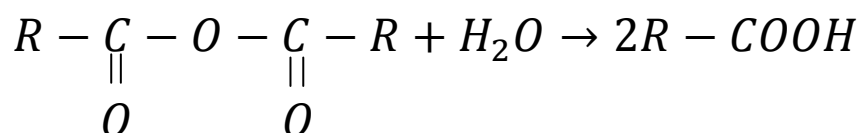


Nom : 2 - méthylbutanoate de méthyle (Ester)

b) Par rapport à la réaction de A sur du méthanol, cette réaction est rapide, totale et exothermique.

Exercice 7 :

1. Equation de la réaction d'hydrolyse



2. $m = 1,02g$, $V_b = 20cm^3$, $C_b = 1mol/l$

a) Formule semi - développée de X

L'équivalence acido - basique est obtenue lorsque :

$$n = C_b V_b \Rightarrow \frac{m}{M} = C_b V_b. \text{ Soit } M = \frac{m}{C_b V_b}$$

$$M = 51g/mol$$

On a : $M = 14x + 46$

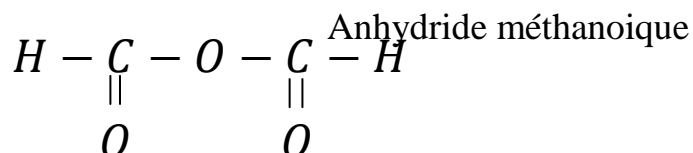
$x = \frac{M-46}{14}$; $x = 0$. Donc (X) : **HCOOH** acide méthanoïque.

b) Masse molaire M_0 de l'anhydride

$$M_0 = 2M - 18$$

$$M_0 = 74g/mol$$

Formule semi - développée :

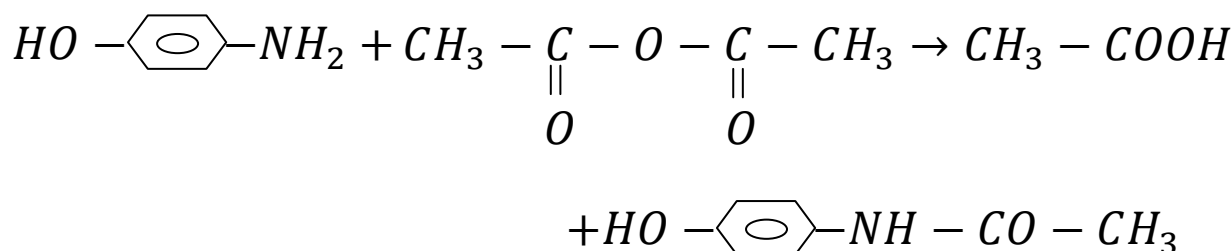


Exercice 8 :



1. Fonctions Alcool, amide, aromatique.

2. Equation de synthèse du paracétamol



3. Avec l'anhydride la réaction est rapide et totale alors qu'avec l'acide acétique elle est lente et limitée.
4. Quantité de matière et masses minimales des deux réactifs.
 - Aminophénol (n_a) et anhydride (n_{anh})

$$n_a = n_{anh} = 16 \times \frac{m_p}{M_p}$$

$$n_a = n_{anh} = 5,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- Les masses m_a et m_{anh}

On a : $m = n \times M$. Alors :


$$m_a = 5g \text{ et } m_{anh} = 5,4g$$

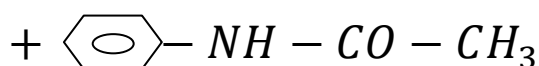
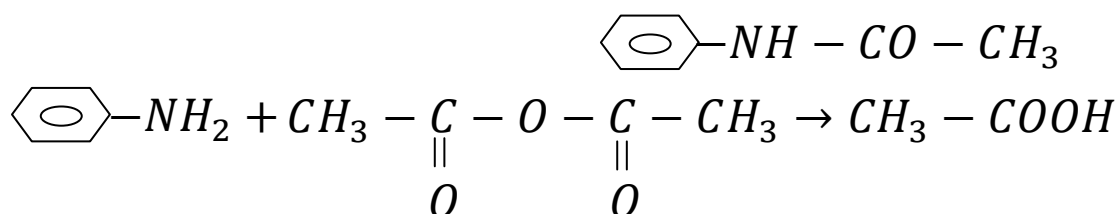
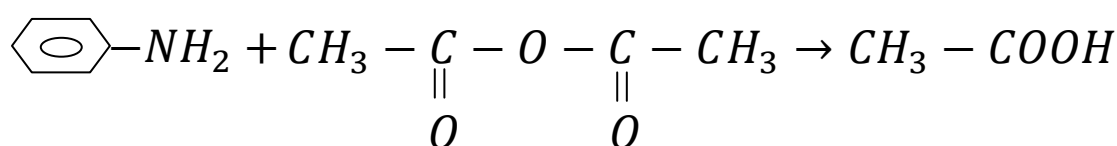
Exercice 9 :

$\rho = 1,08g/ml$: Anhydride éthanoïque

$\rho' = 1,02g/ml$: Aniline

Acétanilide : $C_6H_5 - NH - CO - CH_3$

1. $CH_3 - COOH$ et - NH_2
2. Mélange d'aniline et d'anhydride éthanoïque

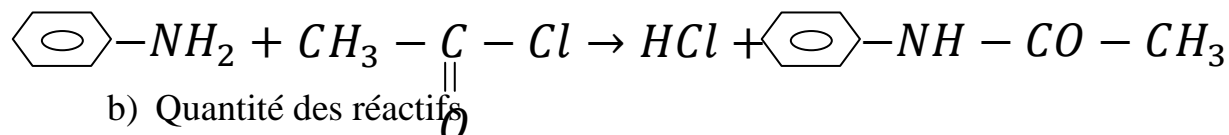


On peut également utiliser le chlorure d'acyle issu de l'acide.

3. $V_1 = 15ml$ (anhydride), $V_2 = 10ml$ (aniline).

$$m = 12,7g$$

a) Equation de la synthèse



b) Quantité des réactifs

$$\text{Aniline: } n_2 = \frac{\rho \times V_2}{M_2} = 0,11 \text{ mol}$$

$$\text{Anhydride: } n_1 = \frac{\rho \times V_1}{M_1} = 0,284 \text{ mol}$$

$n_1 > n_2$. L'aniline est en défaut.

c) Rendement r de la réaction

$$r = \frac{n}{n_2} = \frac{m}{n_2 \cdot M}$$

$$r = 85,5\%$$

Exercice 10 :

(A) Propanamide

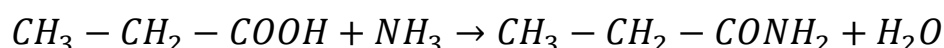
(B) Propan-1-ol

1. (A) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2$ (amide) et

(B) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ (alcool)

2. a/ (C) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ (acide propanoïque)

b/



Exercice 11:

A: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

$$\%C = 40,91 ; \%H = 4,54$$

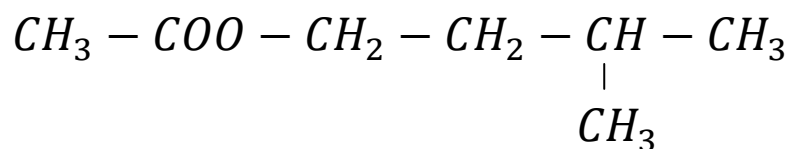
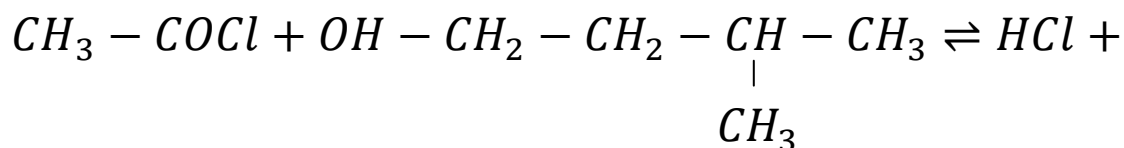
1. Formule brute de A

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{M_A}{100} \Rightarrow x = \frac{M_A \times \%C}{1200} ; x = 3$$

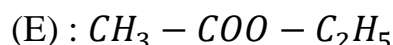
$$\frac{y}{\%H} = \frac{M_A}{100} \Rightarrow y = \frac{M_A \times \%H}{100} ; y = 4$$

$$M_A = 12x + y + 16z \Rightarrow z = 3$$

Donc (A): $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$



Exercice 12 :



1. a/ Estérification

b/ A : $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ acide éthanoïque

B : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ éthanol

E : Ethanoate d'éthyle

c/ Pour accélérer la réaction on doit chauffer et catalyser le milieu réactionnel à l'acide sulfurique.

2. Constante d'équilibre

$$K_e = \frac{[E] \times [H_2O]}{[A] \times [B]} ; K_e = \mathbf{0,4356}$$

3. Composition du mélange à l'équilibre

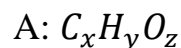
$$n_{ac} = 2\text{mol}, \quad n_{al} = 1\text{mol}$$

$$\text{Ester} : n_E = 0,933\text{mol}$$

$$\text{Alcool} : n_{al} = 0,067\text{mol}$$

$$\text{Acide} : n_{ac} = 1,067\text{mol}$$

Exercice 13 :



$$\%C = 64,58 ; \quad \%O = 24,60$$

1. $A + \text{NaOH} \rightarrow B + C$

$$d = 2,41$$

a) (C) est un alcool et (A) un ester.

b) Formule brute de A et C

$$\text{On a } 14x = 29d \Rightarrow x = \frac{29d}{14}$$

$$x = 5$$

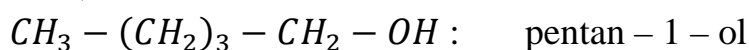
Donc : (C): C₅H₁₀O

(A) Est un ester de formule générale: C_xH_{2x}O₂

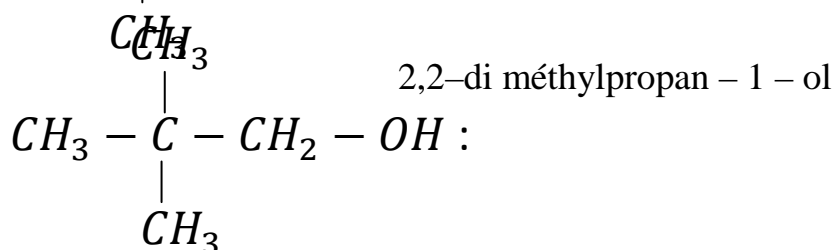
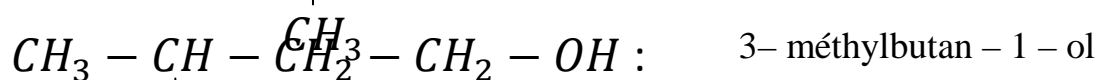
$$\frac{12x}{\%C} = \frac{32}{\%O} \Rightarrow x = 7$$

(A): C₇H₁₄O₂

c) Formules des isomères de C



2 - méthylbutan - 1 - ol

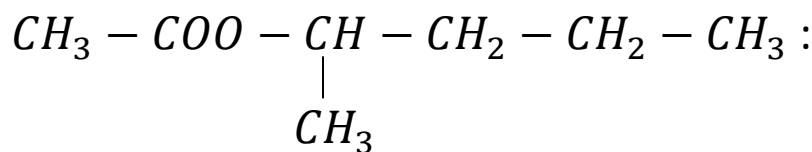


d) Déduction de A et B

C : est le 2- méthylbutan - 1 - ol.

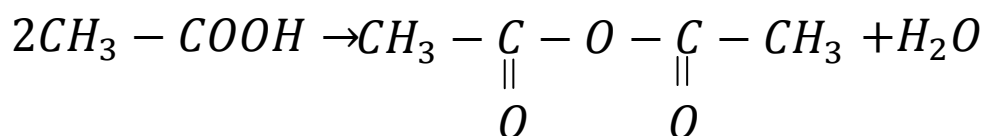
B : CH₃ - COOH acide éthanoïque

A :



Ethanoate de 2 - méthylbutyle.

2. a) Equation bilan de la réaction

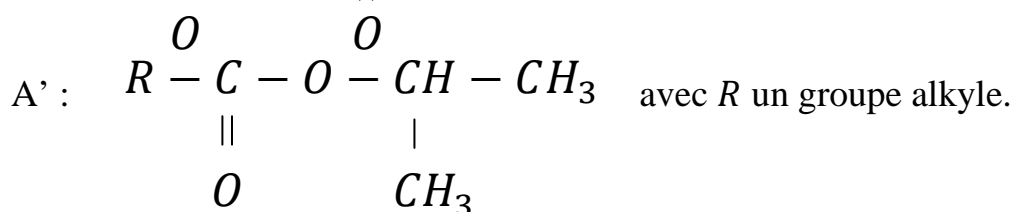
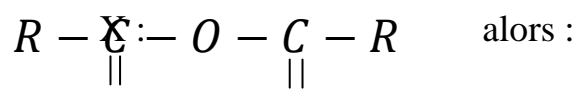


b) Masse m_E de E

$$r = \frac{2n_E}{n_B} \Rightarrow m_E = 40,8g$$

3. Identification de X, Y A', Z et X

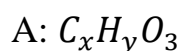
X est un anhydride symétrique. Donc :



On a : $n + 4 = 7 \Rightarrow n = 3$. D'où

- X : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$
 Anhydride 2 - méthylpropanoïque
- Y : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ Acide 2 - méthylpropanoïque
- A' : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$
 2 - méthylpropanoate d'isopropyle
- Z : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_3$
 N - méthyl - 2 - méthylpropanamide
- W : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{Cl}$
 Chlorure 2 - méthylpropanoyle

Exercice 14:



1. Déterminons x et y

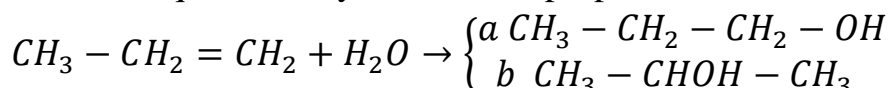
$$\frac{12x}{\%C} = \frac{48}{\%O} \Rightarrow x = \frac{48 \times \%C}{\%O}$$

$$x = 5$$

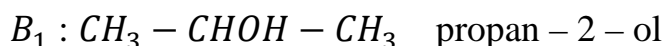
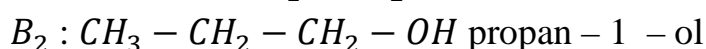
$$\frac{y}{\%H} = \frac{48}{\%O} \Rightarrow y = \frac{48 \times \%H}{\%O}$$

$$y = 8$$

2. a/ Equation d'hydratation du propène



- identification de B_1 et B_2



b/ $A_1 : CH_3 - CH_2 - COOH$ acide propanoïque

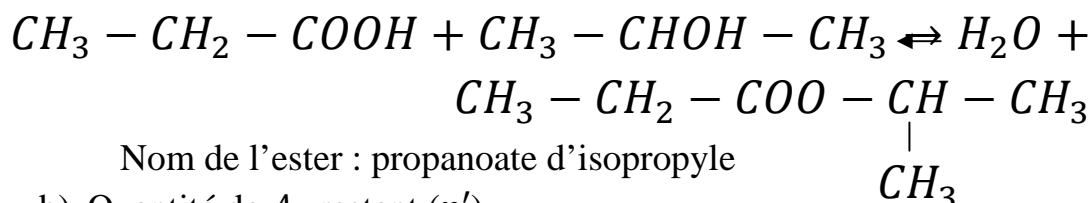
$A_2 : CH_3 - COOH$ acide éthanoïque

$A : CH_3 - CH_2 - \underset{\parallel}{C} - O - \underset{\parallel}{C} - CH_3$ anhydride éthanoïque propanoïque

3. n mol (A_1) et n' mol (B_1) $n = 3,5$ g d'ester

$$\begin{cases} C = 1 \text{ mol/l} \\ V = 21 \text{ ml} \end{cases} \text{ NaOH}$$

a) Equation de la réaction de A_1 et B_1



b) Quantité de A_1 restant (n')

L'équivalence acido - basique est obtenue lorsque : $n' = CV$

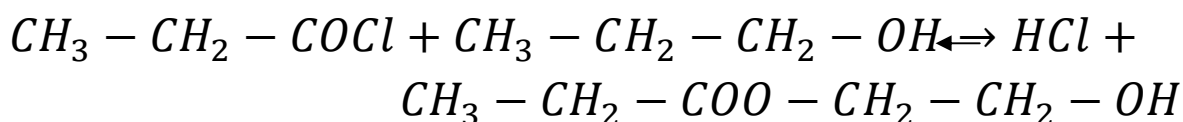
$$n' = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- Déduction de n

$$n = n' + n_E \Rightarrow n = n' + \frac{m}{M} ; n = 5,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

c) $n' = 0,05 \text{ mol}$ (B_2) et chlorure de A_1

- Equation bilan



- Masse de chlorure d'acyle

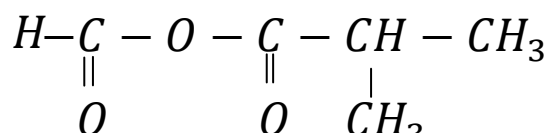
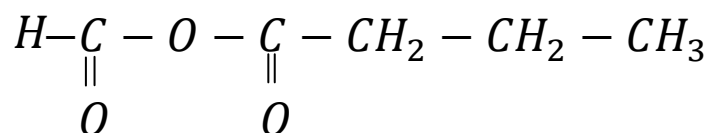
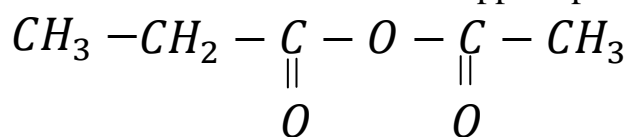
La réaction étant totale, on écrit : $n' = n_0 = \frac{m_0}{M_0}$

$$m_0 = n' \times M_0, \quad m_0 = 4,625g$$

Exercice 15 :

A: $C_5H_8O_3$

1. Formules semi – développées possibles de A



2. $M_B = 78,5g$

a) A_1 et A_2 sont des acides carboxyliques

A est un anhydride d'acides.

B chlorure d'acyle.

C amide.

- b) Formules semi – développées

B : $R - COCl$

$$14x + 12 + 16 + 36,5 = M_B \quad \Rightarrow \quad x = \frac{M_B - 64,5}{14}; \quad x = 1$$

Alors : B: $CH_3 - COCl$ chlorure d'éthanoyle

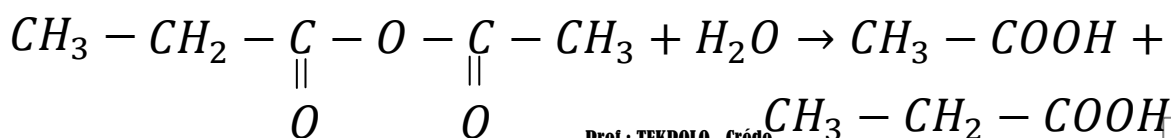
A_1 : $CH_3 - COOH$ acide éthanoïque

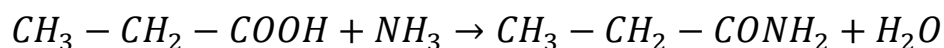
A_2 : $CH_3 - CH_2 - COOH$ acide propanoïque

A: $CH_3 - CH_2 - C - O - C - CH_3$ anhydride éthanoïque propanoïque.

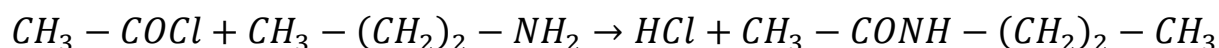
C: $CH_3 - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} || \\ O \end{array}}{C}ONH_2$ propanamide

- c) Equations des réactions





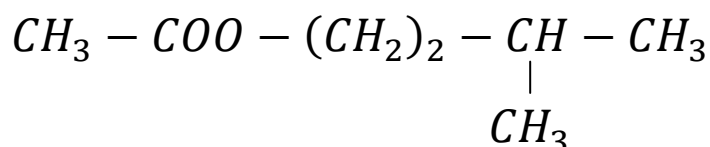
3. Equation – bilan de la réaction



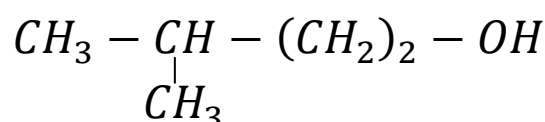
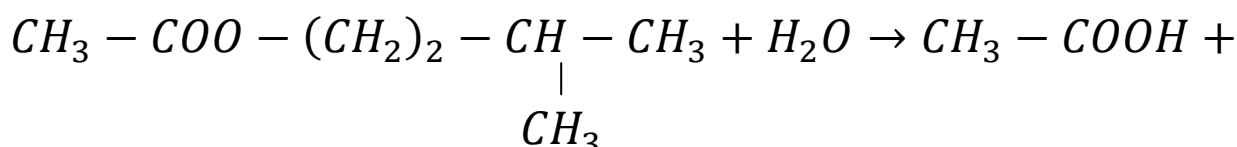
D : $CH_3 - CONH - (CH_2)_2 - CH_3$: N – propyléthanamide

Exercice 16 :

1. a/ E est un ester



b/ Equation d'hydrolyse de E

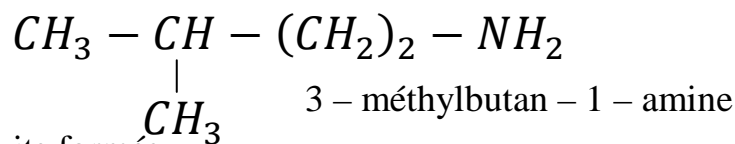


A : Acide éthanoïque

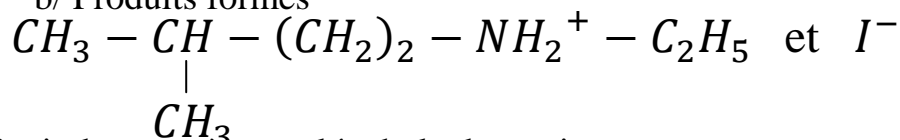
B : 3 – méthylbutan – 1 – ol

c/ Lente, Limité, Athermique

2. a/ B :



b/ Produits formés



Il s'agit du caractère nucléophile des amines.

Exercice 17 :

1. A est un ester

2. $B \rightarrow D + H_2$

D est un aldéhyde tel que $m_C = 12,6g$; $m_H = 0,9g$; $m_O = 2,4g$

a) Formule brute la plus simple de D

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{16z}{m_O} \Rightarrow x = 7z$$

$$\frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} \Rightarrow y = 6z$$

Pour $z = 1$, on a : **C_7H_6O**

b) $V_a = 5ml$, $C_m = 16,1g/l$

$C_b = 0,1mol/l$; $V_b = 6,6ml$

Masse molaire de B et E :

L'équivalence acido – basique est obtenue lorsque :

$$n_E = n_b \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_b$$

$$\frac{C_m V_a}{M_E} = C_b V_b \Rightarrow M_E = \frac{C_m V_a}{C_b V_b} ;$$

$$M_E = 122g/mol$$

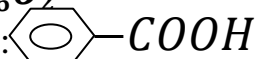
$B \rightarrow D + H_2$

$$M_B = M_D + 2$$

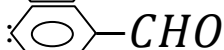
$$M_B = 108g/mol$$

B : **C_7H_8O**

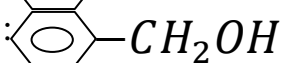
E : **$C_7H_6O_2$**

c) E :  **$COOH$**

Acide benzoïque

D :  **CHO**

Phénylméthanal

B :  **CH_2OH**

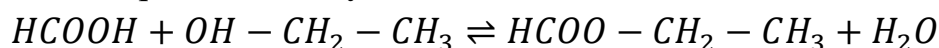
Phénylméthanol

Exercice 18 :

$$\rho_A = 1,2g/cm^3$$

$$\rho_B = 0,97g/cm^3$$

1. Equation de la synthèse de l'ester



A : acide méthanoïque , B éthanol.

Caractéristiques de la réaction : Lente, Limitée, Athermique.

2. $V_A = 20ml$ et V_B de B

a) Volume V_B pour que le mélange soit équimolaire

$$n_A = n_B \Rightarrow \frac{\rho_A V_A}{M_A} = \frac{\rho_B V_B}{M_B}$$

$$V_B = \frac{\rho_A V_A M_B}{M_A} ; V_B = 39,6 \text{ ml}$$

b) H_2SO_4 : catalyseur

Chauffage : Accélère la réaction

c) $m_E = 25,4 \text{ g}$

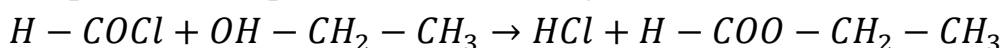
Rendement de la réaction :

$$r = \frac{n_E}{n_B} \Rightarrow r = \frac{m_E \times M_B}{\rho_B \times V_B \times M_E} ; r = 81,14\%$$

3. a/ Le dispositif empêche la réaction d'hydrolyse de l'ester. Donc le rendement de la réaction augmente par rapport au rendement théorique.

b/ Augmenter la quantité d'acide initial par rapport à l'alcool utilisé.

c/ On replace l'acide par son chlorure d'acyle.



Exercice 19 :

$$M_E = 102 \text{ g/mol}$$

1. Noms et formules développées de A et E

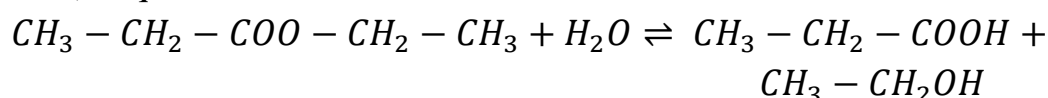
$$14x + 32 = 102 \Rightarrow x = 5$$

E : $CH_3 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_3$: Propanoate d'éthyle

A : $CH_3 - CH_2 - COOH$: Acide propanoïque

2. $m_E = 5,1 \text{ g}$

a) Equation – bilan



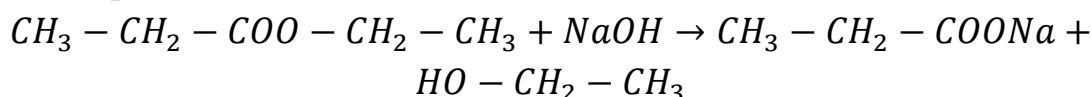
b) Quantité d'acide formé

$$n_A = CV ; n_A = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Pourcentage d'ester hydrolysé :

$$\eta = \frac{n_A}{n_E} = \frac{n_A \times M_E}{m_E} ; \eta = 33,6\%$$

3. a/ Equation – bilan



C'est la saponification.

b/ Masse de $NaOH$

$$n_E = n(NaOH) \Rightarrow m(NaOH) = \frac{m_E \times M(NaOH)}{M_E}$$

$$m(\text{NaOH}) = 2\text{g}$$

Exercice 20 :

$$C_nH_{2n}O_2 : \%O = 27,6$$

1. a/ Montrons que $n = 6$

$$\text{on a : } \frac{32}{\%O} = \frac{M}{100} = \frac{14n+32}{100} \Rightarrow 14n = \frac{3200}{\%O} - 32$$
$$14n = 84. \text{ D'où } n = 6$$

b/ Masse molaire

$$M = 116\text{g/mol}$$

2. a/ A et B sont : acide carboxylique et alcool.

b/ Athermique, Limitée, Aboutissant à un équilibre chimique.

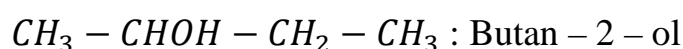
3. A : $C_2H_4O_2$

a) A est un acide carboxylique

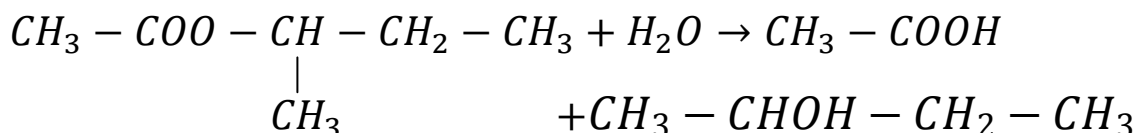
b) A : $CH_3 - COOH$ Acide éthanoïque

4. a/ B : $C_4H_{10}O$

b/ On en déduit que C est une cétone. Et donc B est un alcool secondaire.

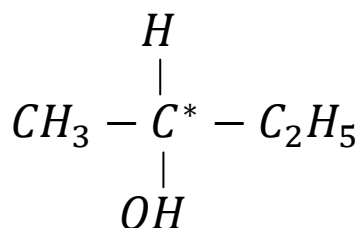


5. a/

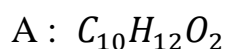


b/ Il s'agit de l'alcool B car il comporte un atome de carbone asymétrique.

B :



Exercice 21 :



1. a/ A est un ester

b/ Formules brutes de C

soit C : C_xH_yO

on a : $m_C = 78,69\text{mg}$, $m_H = 8,2\text{mg}$; $m_O = 13,11\text{mg}$

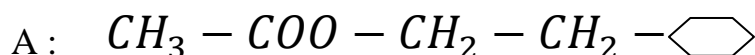
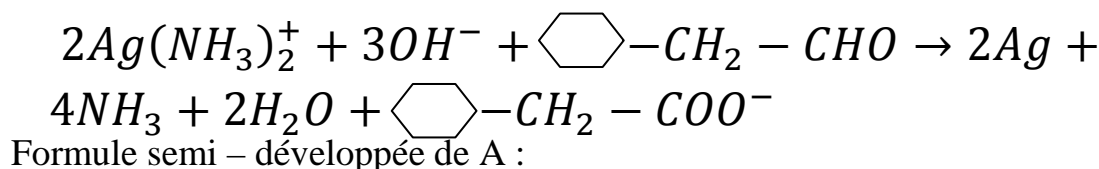
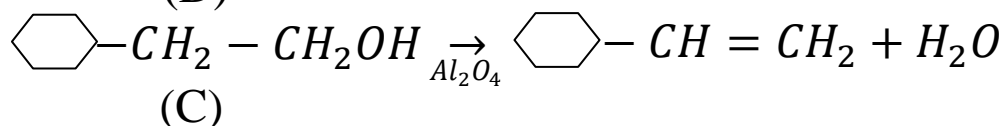
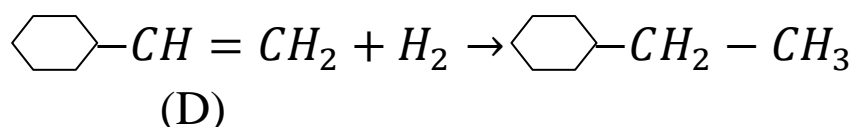
$$\frac{12x}{m_C} = \frac{16}{m_O} \Rightarrow x = 8$$

$$\frac{y}{m_H} = \frac{16}{m_O} \Rightarrow y = 6$$

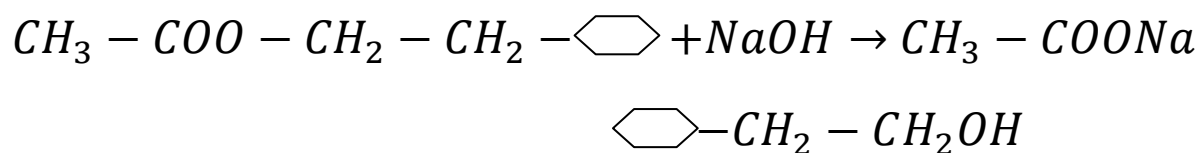
Donc C est $C_8H_{10}O$. On en déduit que B est $C_2H_4O_2$ (acide éthanique).

c/ A : $CH_3 - COO - C_8H_9$

2. Equations des réactions effectuées



3. a/ Pourcentage de A



$$n_A = n_b \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = C_b(V_b - V'_b)$$

$$m_A = M_A C_b(V_b - V'_b) ; m_A = 0,656\text{g}$$

$$\%A = 65,6$$

b/ Pourcentage de C

A l'équivalence acido - basique :

$$n_a = C_b V_b''$$

$$n_{a1} + n_{a2} = C_b V_b'' \text{ avec } n_{a1} = n_C$$

$$n_C + 2n_{anh} = C_b V_b''$$

$$n_C + 2(n - n_C) = C_b V_b''$$

$$n_C = C_b V_b'' - 2n \Rightarrow m_C = M_C \left(\frac{2m}{M} - C_b V_b'' \right) ;$$

$$m_C = 0,12g ; \%(C) = 12$$

Les autres éléments du liquide constituent **22,4%**.

Exercice 22 :

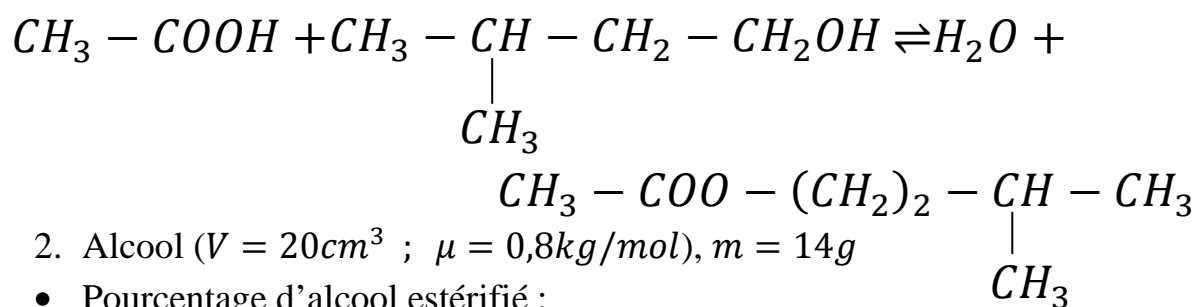
A/



1. Acide : $CH_3 - COOH$ acide éthan^{CH₃}oïque

Alcool : $CH_3 - CH - CH_2 - CH_2OH$ 3 - méthylbutan - 1 - ol
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

Equation de la réaction :



2. Alcool ($V = 20cm^3$; $\mu = 0,8kg/mol$), $m = 14g$

• Pourcentage d'alcool estérifié :

$$\eta = \frac{n_E}{n_{al}} = \frac{m \times M_{al}}{\mu \times V \times M}, \quad \eta = 59,23\%$$

Conclusion : La limite n'est pas atteinte.

B/

1. Acide éthan^{CH₃}oïque : $CH_3 - COOH$

Pentan - 1 - ol : $CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2OH$

2. $n_{al} = n_{ac} = 0,5mol$, $n_{ac(r)} = 0,17mol$

a) Quantité n d'alcool estérifié

$$n = n_{ac} - n_{ac(r)} = 0,33mol$$

b) Pourcentage d'alcool estérifié

$$\eta = \frac{n}{n_{al}}, \quad \eta = 66\%$$

3. $n_{al} = 0,5mol$; $n_{ac} = 2mol$, $n_{ac(r)} = 1,54mol$

a) Quantité n' d'alcool estérifié

$$n' = n_{ac} - n_{ac(r)} = 0,46mol$$

b) Pourcentage d'alcool estérifié

$$\eta_1 = 46\%$$

- Méthode 1 : $\eta_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{m_2}{nM_1}$

$$\eta_2 = \frac{m_2(M+M')}{mM_1}$$

$$\eta_2 = 94,95\%$$

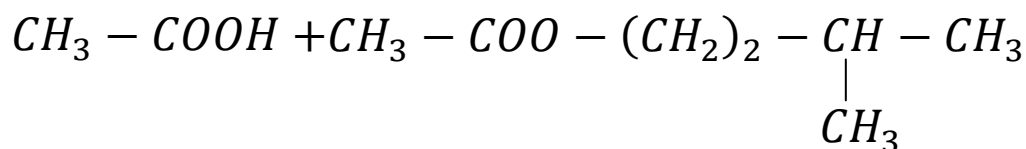
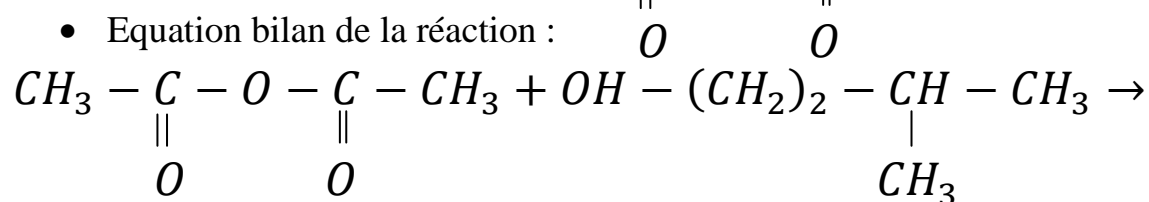
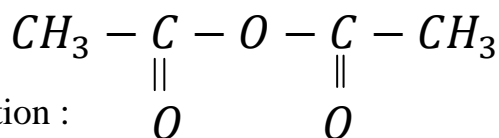
- Dans les deux cas les rendements théoriques ne sont pas atteints, soient 66% pour la (méthode 1) et 100% pour la (méthode 2).
- Origine des différences :

Méthode 1 : Durée de la réaction (*AH*), insuffisante pour que l'équilibre soit atteinte.

Méthode 2 : En refroidissement, on a suspendu la réaction pendant qu'elle n'est pas encore terminée.

c) $m_E = 55,2g$ (ester)

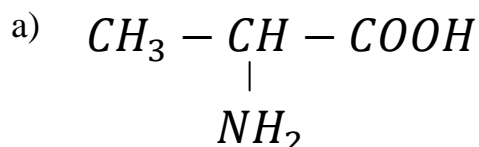
Anhydride éthanique :



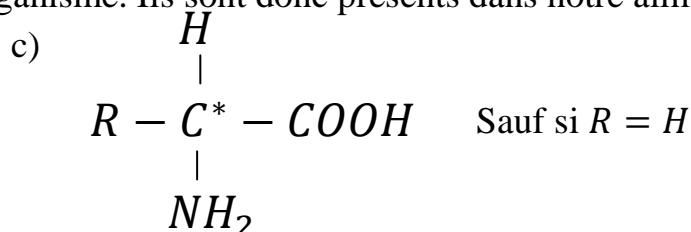
Chapitre III :

ACIDES α – AMINES

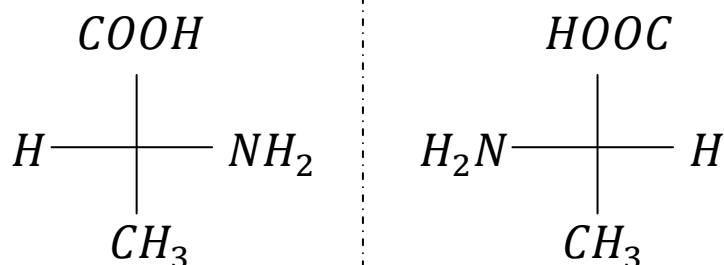
Exercice 1 :



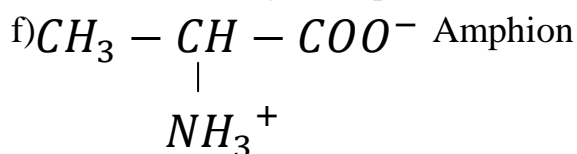
b) Les acides α –aminés essentiels sont ceux qui sont nécessaire à la construction des protéines humaines et qui ne sont pas synthétisables par notre organisme. Ils sont donc présents dans notre alimentation.



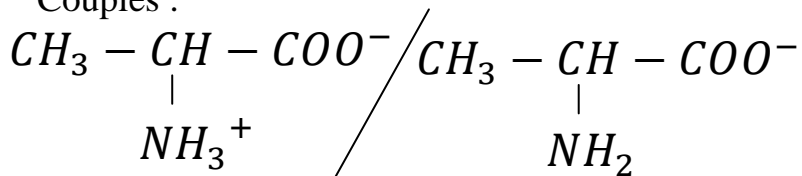
d) Représentation de Fischer de l'alanine



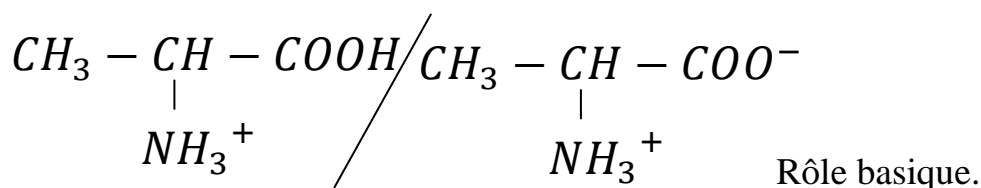
e) Le carbone asymétrique



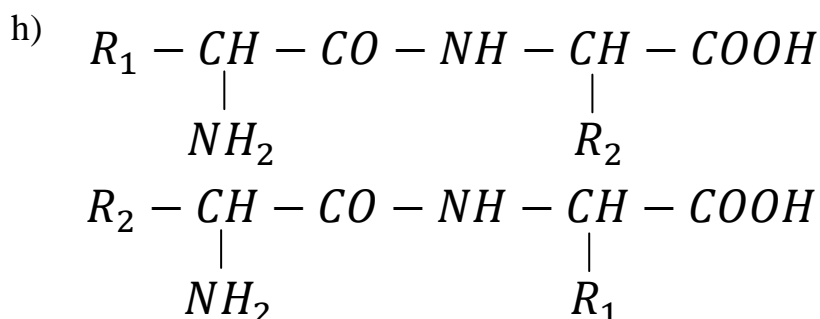
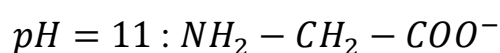
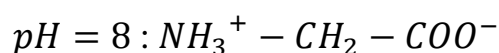
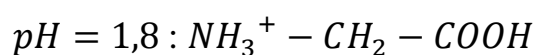
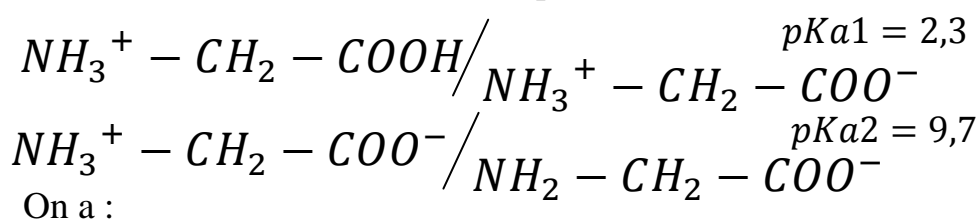
Couples :



Rôle d'un acide.



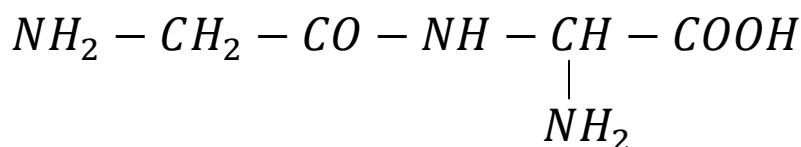
- g) $pH = 1,8$ (milieu acide)
 $pH = 8$ (milieu légèrement basique)
 $pH = 11$ (milieu très basique)



- i) On appelle liaison peptidique, le groupe $-\text{CO} - \text{NH}-$ qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) d'un acide α -aminé et le groupe ($-\text{NH}_2$) d'un autre.

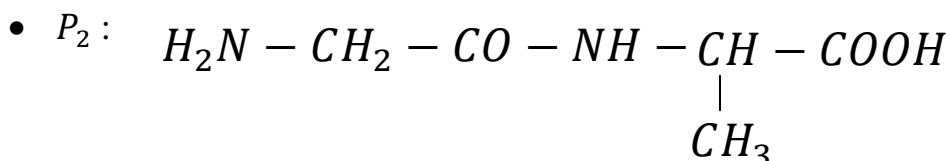
Elle correspond à la fonction amide.

- j) Formule semi-développée de Gly-Ala



Sans précaution, il peut se former le dipeptide Ala-Gly.

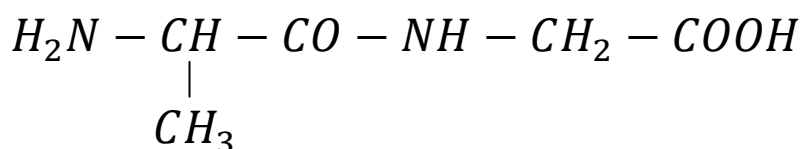
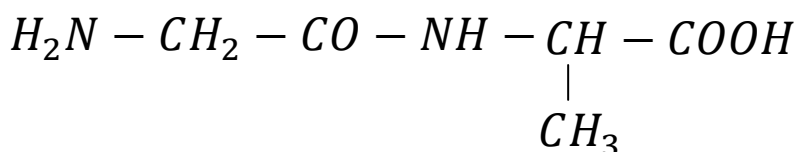
- On bloque la fonction $-NH_2$ de (1) et ($-COOH$) de (2), les autres fonctions des autres restant actives.



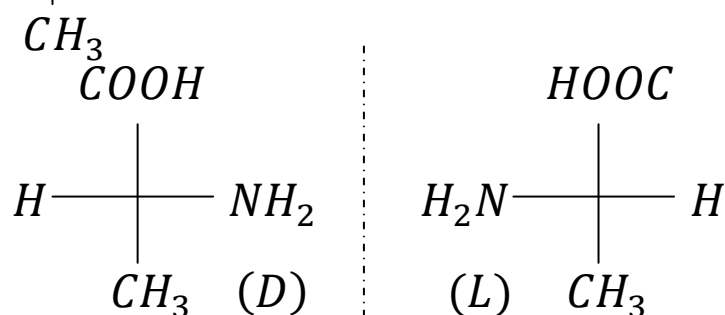
Exercice 3 :

1. $M = 146g/mol$

a) Formules semi-développées des dipeptides

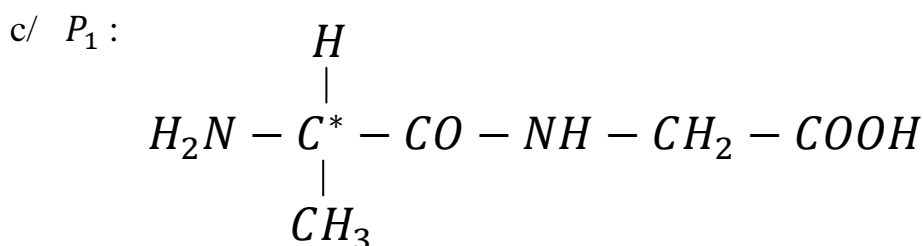


b) Formule de A :



2. a/ Pour obtenir P_1 , on bloque la fonction amine de la glycine et la fonction acide de l'alanine tout en gardant les autres fonctions actives.

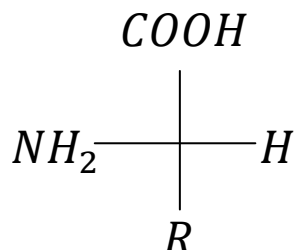
b/ on active la fonction acide pour augmenter sa réactivité avec la fonction amine.



3. On obtiendra six stéréoisomères de P_1 .

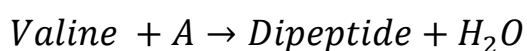
Exercice 4 :

1. Représentation de Fischer de A

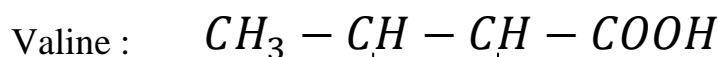


2. Détermination de R

$$M_P = 188 \text{ g/mol}$$



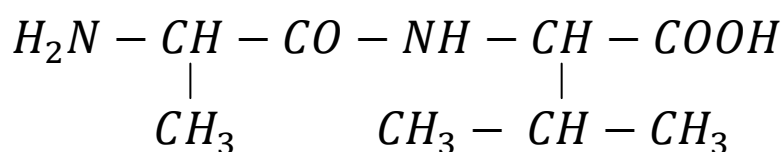
$$M_{\text{val}} + M_A = M_P + 18$$



$$117 + (M_R + 74) = 188 + 18 \Rightarrow M_R = 15$$

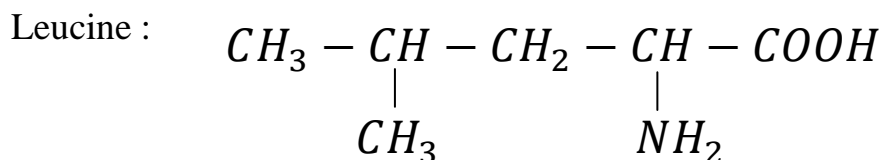
Donc : (R) : $\text{CH}_3 -$

3. Formule semi – développée du dipeptide



Pour bloquer une fonction acide carboxylique, on peut la transformer en ester.

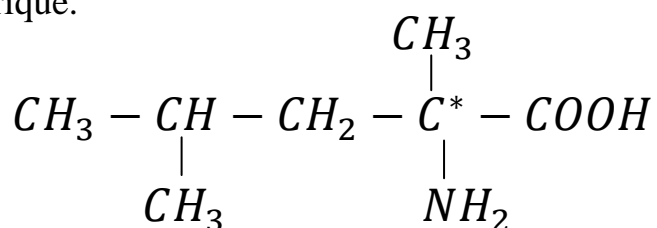
Exercice 5 :



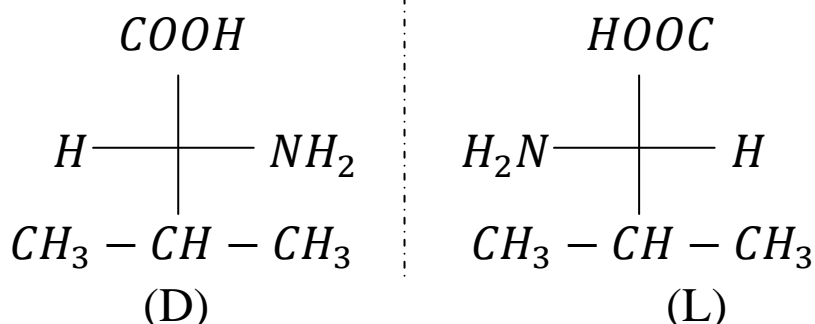
1. C'est un acide α – aminé.

Nom : Acide 2 – amino – 4 – méthylpentanoïque.

2. La leucine est chirale car la molécule comporte un atome de carbone asymétrique.



Représentation de Fischer :



3. $\text{Leucine} + \text{R} - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} \rightarrow \text{Dipeptide} + \text{H}_2\text{O}$

a) Formule semi-développée et nom de l'acide α -aminé.

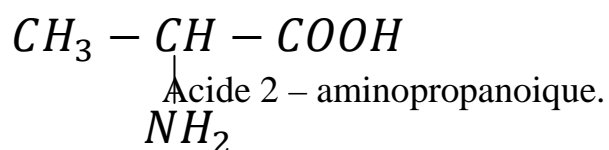
$$M_L + M_A = M_P + 18$$

$$131 + M_A = 202 + 18 \Rightarrow M_A = 89 \text{ g/mol or}$$

$$M_A = M_R + 74$$

$$M_R = 15 \text{ g/mol. Donc : Donc : (R): CH}_3 -$$

Alors :



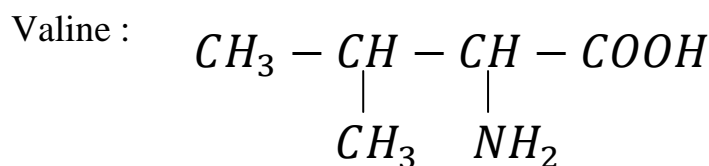
b) 4 dipeptides

4. Etapes de la synthèse

On bloque la fonction acide de la leucine et la fonction amine de l'acide 2-aminopropanoïque.

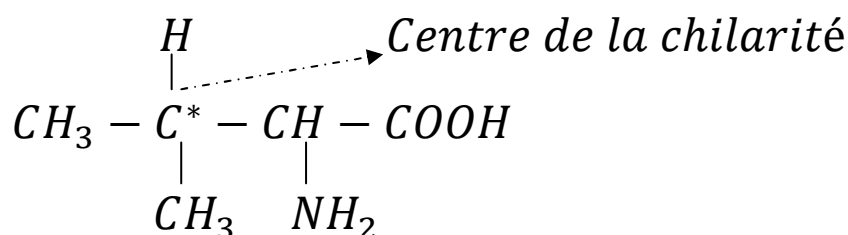
Nom : Ala - Leu

Exercice 6 :



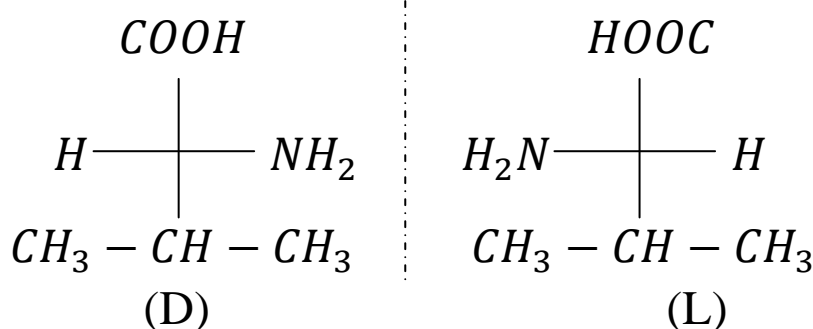
1. Montrons que la molécule est chirale

Elle comporte un atome de carbone asymétrique :

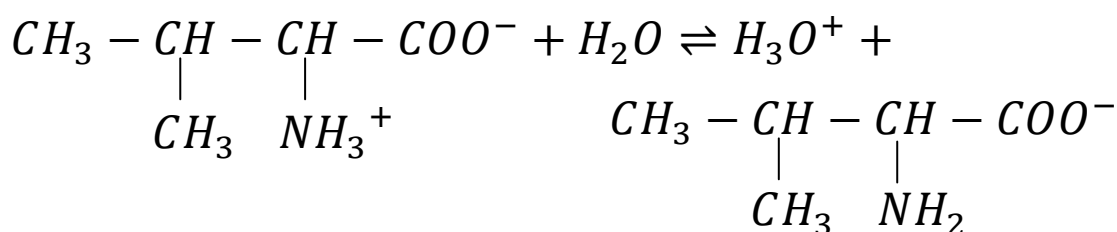
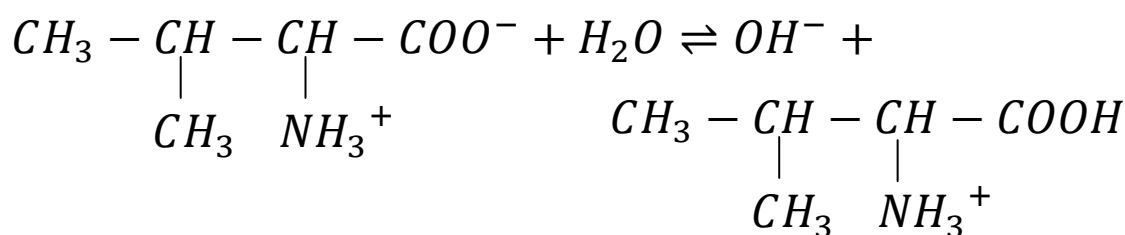


D'où la molécule est chirale.

Représentation de Fischer des deux énantiomères.

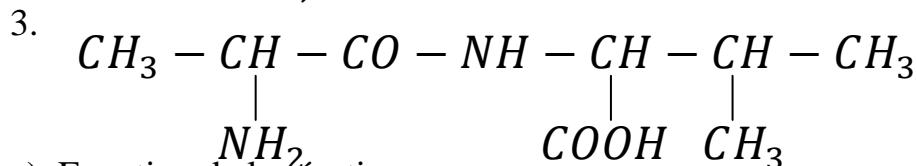
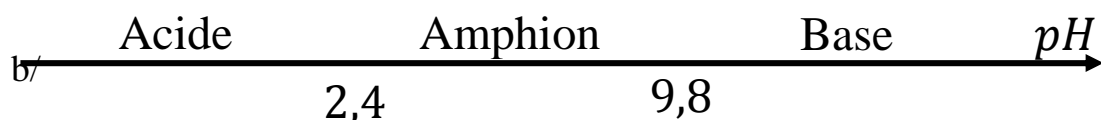


2. a/ Equation des réactions du zwitterion avec l'eau

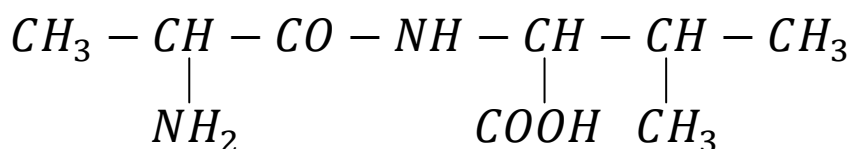
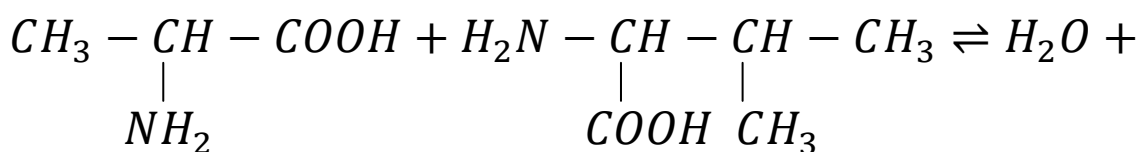


$pK_a = 2,4$ pour le couple (forme acide)/amphion.

$pK_a = 9,8$ pour le couple amphion/(forme basique).

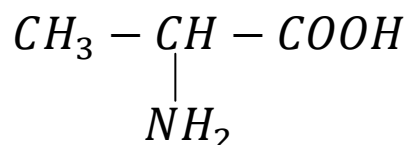


a) Equation de la réaction

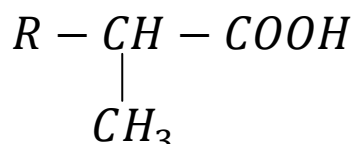


b) Nom de l'autre acide α -aminé.

Acide 2 - aminopropanoïque.



Exercice 7 :



1. L'atome de carbone asymétrique
2. $V_a = 20cm^3$, $V_b = 10cm^3$ et $C_b = 0,1mol/l$

$$V = 100cm^3 \rightarrow m = 655mg \text{ de leucine.}$$

a) Masse molaire de la leucine

A l'équivalence acido - basique :

$$C_a V_a = C_b V_b$$

$$\frac{n}{V} \times V_a = C_b V_b \Rightarrow \frac{m}{MV} \times V_a = C_b V_b$$

$$M = \frac{m \times V_a}{V \times V_b \times C_b} ; M = 131g/mol$$

b) Formule brute de R

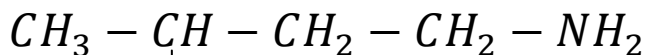
$$M = M_R + 74 \Rightarrow M_R = 57g/mol$$

$$14x + 1 = 57 \Rightarrow x = 4$$

Donc : (R) : $C_4H_9 -$

3. (A) : 3 – méthylbutan – 1 – amine

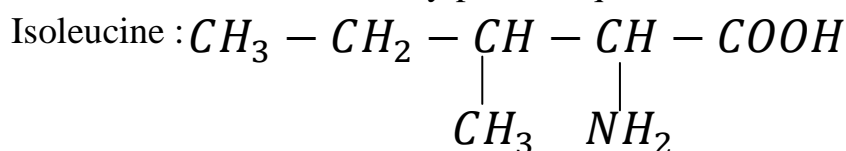
a) Formule semi – développée de (A)



b) Formule semi – développée de la leucine

Leucine : $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ NH_2 \end{array}}{CH} - COOH$

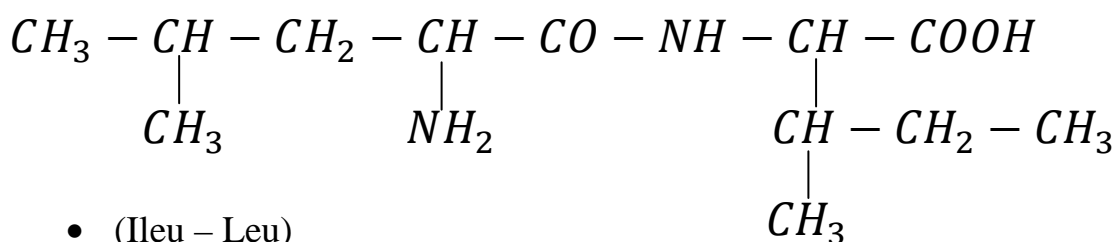
Acide 2 – amino – 4 – méthylpentanoïque



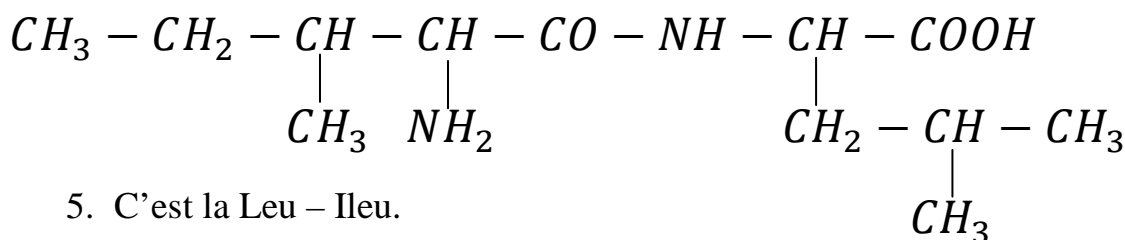
Acide 2 – amino – 3 – méthylpentanoïque

4. Formules semi – développées des dipeptides

• (Leu – Ileu) :

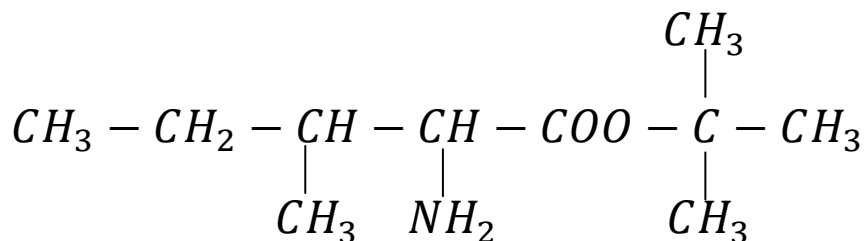


• (Ileu – Leu)



5. C'est la Leu – Ileu.

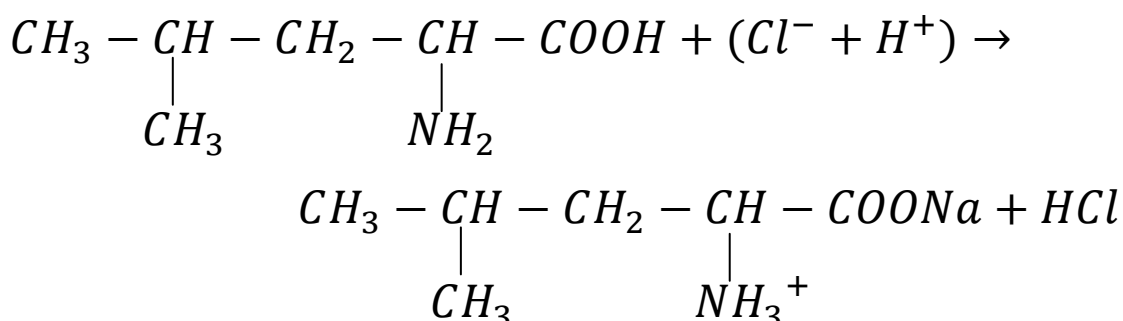
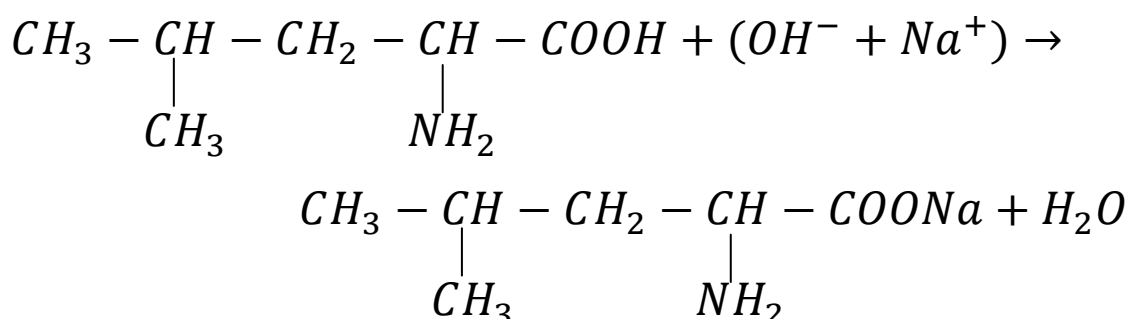
6.



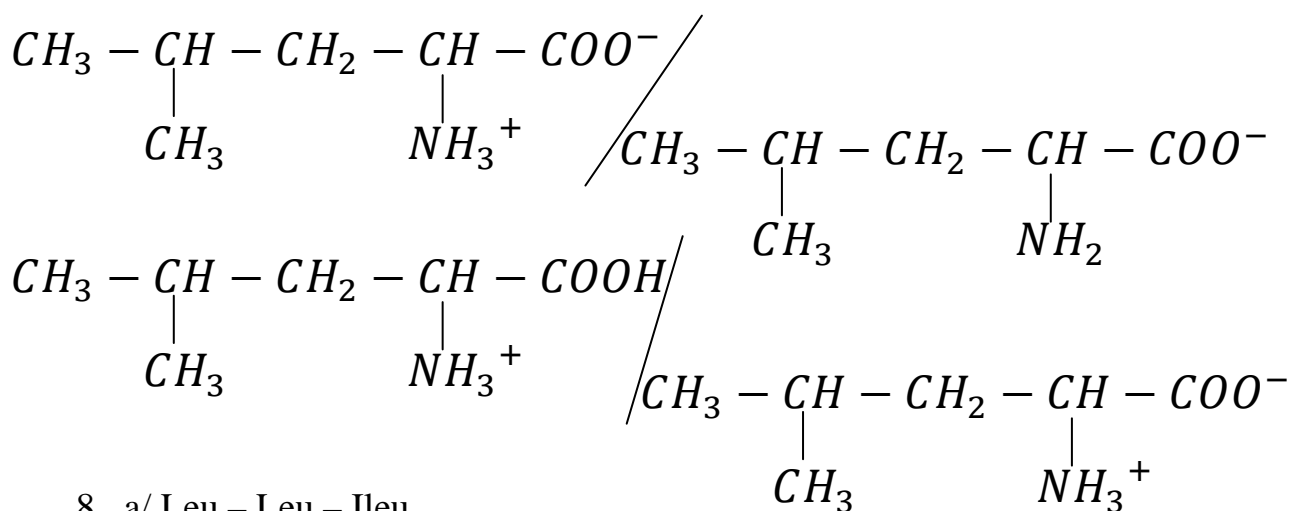
7. a/ $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ NH_3^+ \end{array}}{CH} - COO^-$: Amphion.

Cet ion résulte du transfert d'un proton H^+ du groupe $-COOH$ vers le groupe $-NH_2$.

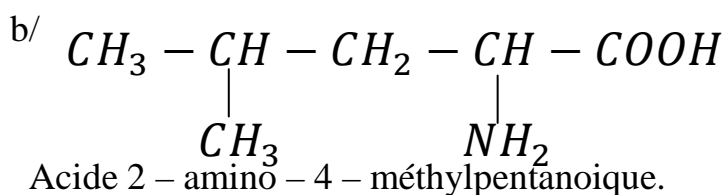
b/



c/ Déduisons les couples acide/base

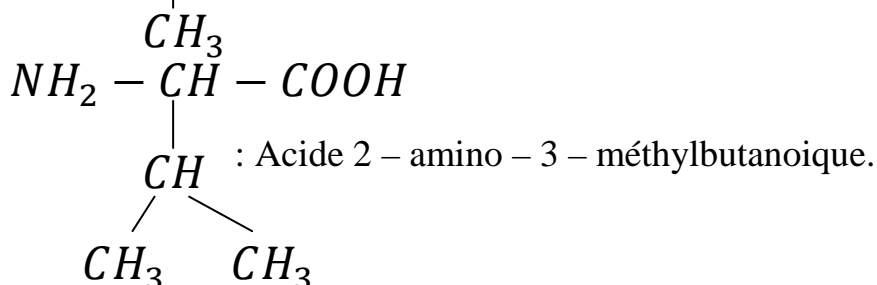


8. a/ Leu – Leu – Ileu
 Leu – Ileu – leu
 Ileu – Leu – Leu



$H_2N - CH_2 - COOH$: Acide 2 – aminoéthanoïque.

$NH_2 - CH - COOH$: Acide 2 – aminopropanoïque.



Exercice 8 :

$$S : \begin{cases} V = 100cm^3 \\ m = 0,111g \end{cases}$$

$$V_S = 20cm^3$$

$$C_a = 0,05mol/l ; V_a = 5cm^3 \text{ d'HCl.}$$

1. a/ Formule semi – développée de X

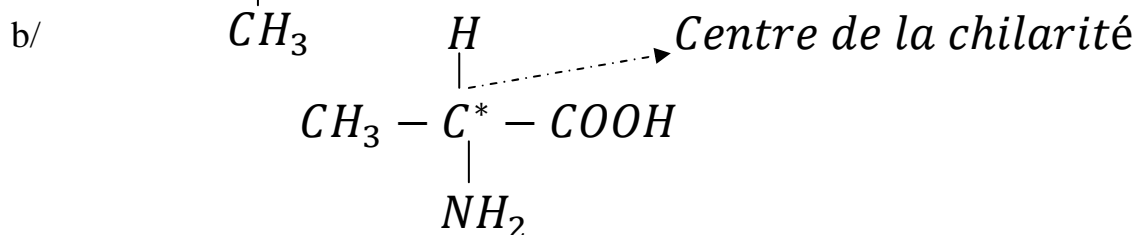
A l'équivalence acido – basique :

$$C_S V_S = C_a V_a \Rightarrow \frac{m}{MV} \times V_S = C_a V_a$$

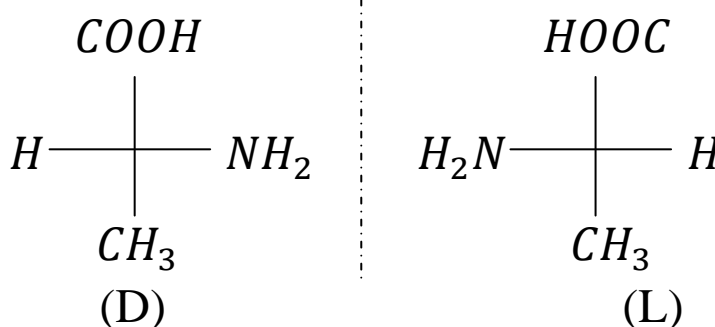
$$M = \frac{mV_S}{V C_a V_a} ; M = 89g/mol$$

$$M = M_R + 74 \Rightarrow M_R = 15g/mol$$

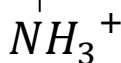
(X): $NH_2 - CH - COOH$ Acide 2 – aminopropanoïque.



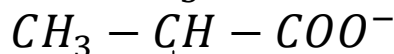
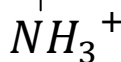
Représentation de Fischer :



2. a/ $CH_3 - CH - COO^-$ Amphion.



: Forme acide



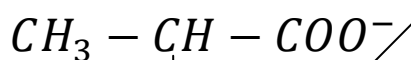
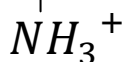
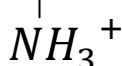
: Forme basique



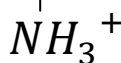
b/ Couples acide/base



$pK_{a1} = 2,3$



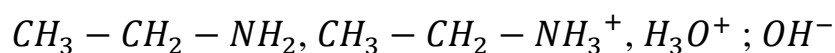
$pK_{a2} = 9,7$



3. $X \rightarrow B + CO_2$

$$C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, \text{ pH} = 11$$

a) Inventaire



$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Relation d'électroneutralité :

$$[H_3O^+] + [CH_3 - CH_2 - NH_3^+] = [OH^-]$$

En négligeant la concentration en ions $[H_3O^+]$ devant les autres, on a :

$$[CH_3 - CH_2 - NH_3^+] \approx [OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Relation de la conservation de matières :

$$C_b = [CH_3 - CH_2 - NH_3^+] + [CH_3 - CH_2 - NH_2]$$

$$[CH_3 - CH_2 - NH_2] = C_b - [CH_3 - CH_2 - NH_3^+]$$

$$[CH_3 - CH_2 - NH_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

b) Déduction du pK_a du couple

$$pK_a = pH + \log \left(\frac{[CH_3-CH_2-NH_3^+]}{[CH_3-CH_2-NH_2]} \right); \quad pK_a = 10,8$$

c) On a $pH = pK_a$

Volume V_a d'acide chlorhydrique :

$$V_a = \frac{V_{aE}}{2}$$

Or à l'équivalence acido – basique :

$$C_a V_{aE} = C_b V_b \Rightarrow 2C_a V_a = C_b V_b$$

$$V_a = \frac{C_b V_b}{2C_a}; \quad V_a = 2,5ml$$

Exercice 9 :

1. $m = 8,5g$, $V = 2,13cm^3$

a) Montrons que la densité $d = 3,03$

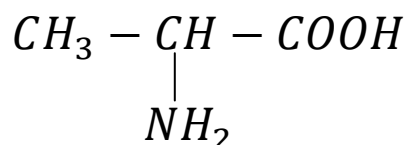
$$\text{Par définition : } d = \frac{\mu}{\mu_{air}} = \frac{m}{V\mu_{air}} = 3,069$$

$$\text{D'où } d = 3,07$$

b) Masse molaire

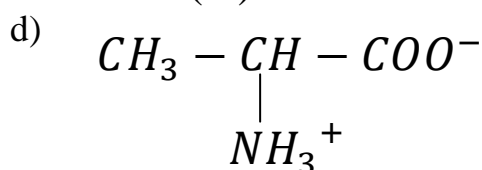
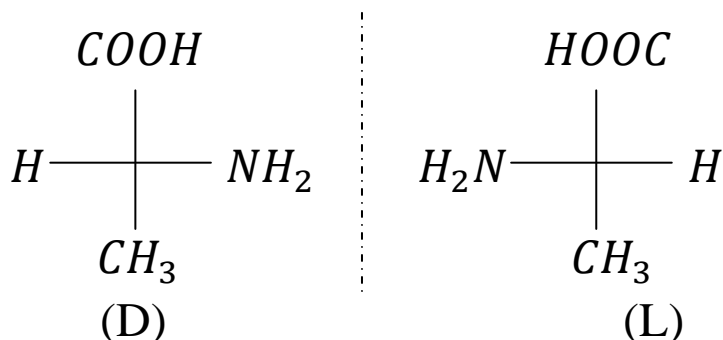
$$M = 29d ; \quad M = 89g/mol$$

Formule semi – développée :

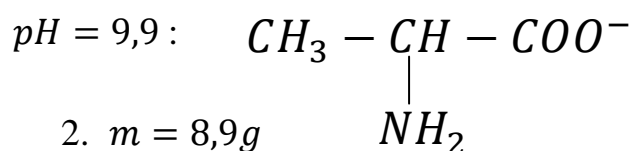
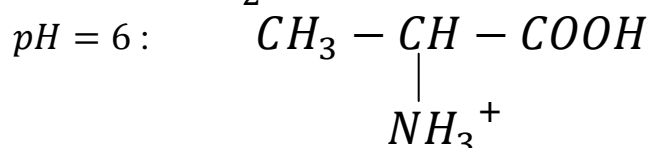
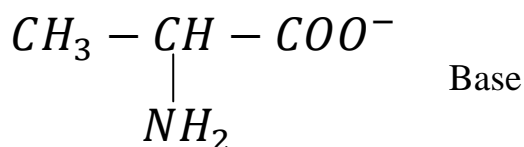
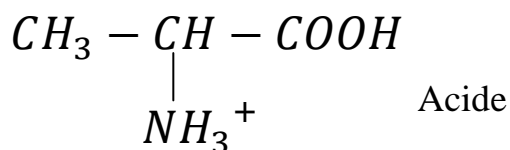


c) Le composé est chiral car il comporte un atome de carbone asymétrique.

Représentation de Fischer :

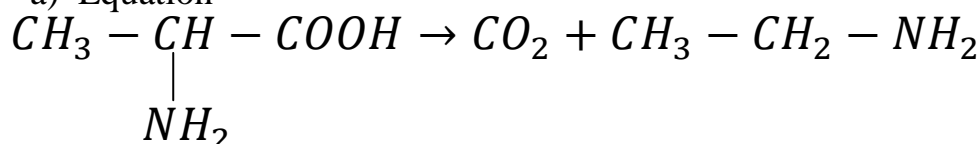


Amphion



2. $m = 8,9g$

a) Equation



b) Masse m_a d'amine obtenue

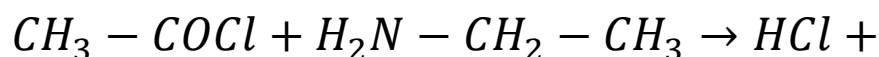
$$r = \frac{n_a}{n} \Rightarrow m_a = \frac{r \times m \times M_a}{M}$$

$$m_a = 3,6g$$

c) Formule et nom de l'amine



d)



N – éthyléthanamide.

Chapitre IV :

DOSAGE ACIDE – BASE

Exercice 1 :

$$C = 0,1 \text{ mol/l}$$

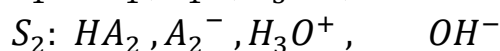
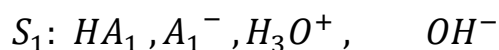
$$HA_1: pH_1 = 3$$

$$HA_2: pH_2 = 4,5$$

1. A la même concentration, $pH_1 < pH_2$

HA_1 est donc le plus fort.

2. a/ Espèces chimiques



Pourcentage de AH restant :

$$\text{On a : } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{R.E.N : } [A^-] \approx [H_3O^+]$$

$$\text{R.C.M : } [AH] = C - [A^-]$$

$$r = \frac{[AH]_{rest}}{[AH]_i}$$

$$r = \frac{C - [H_3O^+]}{C}$$

AN :

$$\text{Pour } S_1 : r_1 = 99\%$$

$$\text{Pour } S_2 : r_2 = 99,9\%$$

3. a/ Constante d'acidité

$$\text{Par définition : } Ka = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

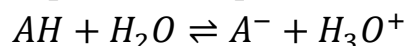
$$\text{Donc : } Ka_1 = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ et } Ka_2 = 10^{-8}$$

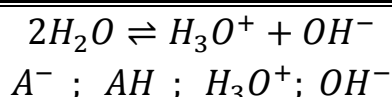
b/ $r_1 < r_2$ et $Ka_1 > Ka_2$. Dans les deux cas HA_1 est donc le plus fort.

Exercice 2 :

$$C = 0,1 \text{ mol/l}, pH = 2,4$$

1. a/ Concentration des espèces chimiques





- $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

$$[H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$[OH^-] = 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

- Relation d'électroneutralité

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \cdot [H_3O^+] \gg [OH^-]. \text{ Donc :}$$

$$[A^-] = [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- Relation de conservation de matière

$$[AH] = C - [A^-]$$

$$[AH] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

b/ Calcul du K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} ; K_a = 1,650 \cdot 10^{-4}$$

2. a/ $K_a(\text{éth}) = 10^{-pK_a} = 1,585 \cdot 10^{-5}$

$K_a > K_a(\text{éth}) \Rightarrow$ l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque.

Exercice 3 :

1. $n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } (CH_2Cl - COOH), V = 500 \text{ cm}^3$

a) Concentration molaire C de la solution

$$C = \frac{n}{V} ; C = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

b) $pH = 2,5$, calculons la valeur du K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$$K_a = 1,462 \cdot 10^{-3}$$

2. CH_3COOH/CH_3COO^- , $pK_a = 4,8$

Pour le couple : $CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$, $pK_a = -\log K_a$

$pK_a = 2,84$.. un acide est d'autant plus fort que son pK_a est faible. Donc

$CH_2ClCOOH$ est le plus fort des deux.

Exercice 4 :

$pH = 2,7$

$(S_1): C_1 = 0,005 \text{ mol/l } (CH_2ClCOOH)$

(S₂): C₂ = 0,25 mol/l (CH₃COOH)

(S₃): C₃ = 0,002 mol/l (HCl)

1. Concentration en ions H₃O⁺ dans les trois solutions

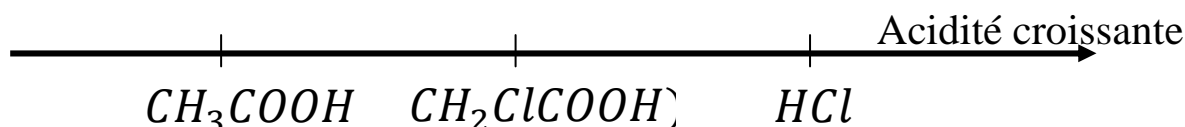
$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Classement :

$$C_3 = [H_3O^+] \text{ (réaction avec l'eau est totale)}$$

[H₃O⁺] < C₁ < C₂. (S₁) réagit plus avec l'eau que (S₂). D'où le classement :



2. $pK_a(CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-)$

$$pH = 2,7$$

On a $[A^-] = [H_3O^+]$ et $[AH] = C_1 - [A^-]$. Donc :

$$pK_a = -\log \frac{[H_3O^+]^2}{C_1 - [A^-]} ; pK_{a1} = 2,9$$

3. $pK_{a2} = 4,8$

$pK_{a1} < pK_{a2}$. Ce qui confirme le classement précédent.

La présence du chlore augmente la force de l'acide.

Exercice 5 :

1. a/ un acide est d'autant plus fort que son pK_a est faible. Donc : l'acide le plus fort est : CCl_3COOH et le plus faible est CH_3COOH .

b/ CCl_3COOH : Acide trichloroéthanique.

CH_3COOH : Acide éthanique

- Eléments mis en évidence dans le tableau :

Influence du nombre d'atomes de chlore sur la force d'un acide faible.

2. $V = 1l$, $pH = 3,1$

a) Concentration des espèces

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$[A^-] = [H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l (REN et approximation)}$$

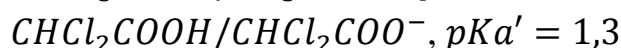
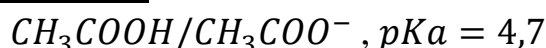
$$pK_a = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]} \Rightarrow \frac{[AH]}{[A^-]} = 10^{pK_a - pH}$$

$$[AH] = 4.10^{-2} \text{ mol/l}$$

b) Quantité n_a d'acide éthanique

$$C_a = [AH] + [A^-] \Rightarrow n_a = V([AH] + [A^-])$$
$$n_a = 4,1.10^{-2} \text{ mol/l.}$$

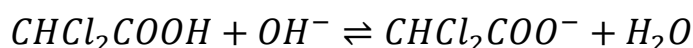
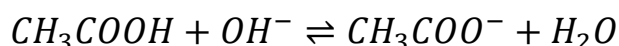
Exercice 6 :



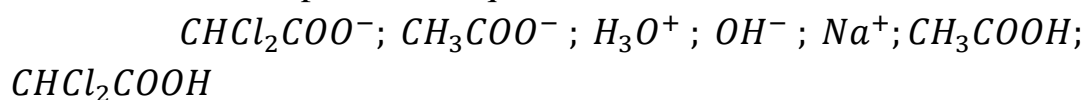
1. $pKa' < pKa \Rightarrow$ le plus fort des deux acides est : $CHCl_2COOH$

2. $n_a = 0,1 \text{ mol}$ (acide éthanique) ; $n_a' = 0,1 \text{ mol}$ (acide dichloroéthanique) ; $n_b = 0,1 \text{ mol}$ (NaOH) ; $V = 1 \text{ l}$, $pH = 3$.

a) Réactions chimiques



Inventaire des espèces chimiques :



b) Evaluons $\frac{[A^-]}{[AH]}$ pour chaque couple

$$pKa = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH-pKa}$$

Alors :

- $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 2.10^{-2}$

- $\frac{[CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]} = 50$

c) Relation de conservation de matière

$$\frac{n_a}{V} = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

$$\frac{n_a'}{V} = [CHCl_2COO^-] + [CHCl_2COOH]$$

- Concentration des espèces chimiques

$$[Na^+] = \frac{n_b}{V} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\frac{n_a}{V} = 0,02[CH_3COOH] + [CH_3COOH]$$
$$\frac{n_a}{V} = 1,02[CH_3COOH] \Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{n_a}{1,02V}$$
$$[CH_3COOH] = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$
$$[CH_3COO^-] = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$
$$\frac{n_{a'}}{V} = 50[CHCl_2COOH] + [CHCl_2COOH]$$
$$\frac{n_{a'}}{V} = 51[CHCl_2COOH]$$
$$[CHCl_2COOH] = \frac{n_{a'}}{51V}$$
$$[CHCl_2COOH] = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$
$$[CHCl_2COO^-] = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$
$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Exercice 7 :

(S₁) : pH = 2,8 et (S₂) : pH = 1,9.

C = 8 · 10⁻² mol/l ; NaOH

Pour V₂ = 10 cm³ ; V_b = 15 cm³

1. Calculons C₁ et C₂

A l'équivalence : C₂V₂ = CV_b ⇒ C₂ = $\frac{CV_b}{V_2}$

$$C_2 = C_1 = 0,12 \text{ mol/l}$$

2. a/ Concentration en ion hydronium dans les deux solutions

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Pour (S₁) : [H₃O⁺] = 1,58 · 10⁻³ mol/l

Pour (S₂) : [H₃O⁺] = 1,26 · 10⁻² mol/l

b/ Coefficient de dissociation α

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C}$$

Donc :

- α₁ = 1,32% et α₂ = 10,42%

b/ l'acide monochloroéthanique est plus fort que l'acide éthanique à cause de la présence de l'atome de chlore. De plus il réagit plus avec l'eau que l'acide éthanique. Donc :

(S₁): acide éthanique

(S₂) : acide monochloroéthanique

3. $V_b = 10\text{cm}^3$, $C_b = 8.10^{-2}\text{mol/l}$

$V_1 = 10\text{cm}^3$, $pH = 5,05$

a) Concentration des espèces chimiques

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 8,91.10^{-6}\text{mol/l}$$

$$[OH^-] = 1,12.10^{-9}\text{mol/l}$$

$$[Na^+] = \frac{V_b C_b}{V_1 + V_b} = 4.10^{-2}\text{mol/l}$$

• Relation d'électroneutralité :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3OO^-]$$

$$[CH_3OO^-] = 4.10^{-2}\text{mol/l}$$

• Relation de conservation de matière

$$\frac{V_1 C_1}{V_1 + V_b} = [CH_3OO^-] + [CH_3COOH]$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH] = 2.10^{-2}\text{mol/l}$$

b) Dédution du Ka et du pKa

$$Ka = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3OO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow Ka = 1,78.10^{-5}$$

$$pKa = -\log Ka \Rightarrow pKa = 1,7$$

c) $pKa(CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-) = 2,9$

$$2,9 < 4,7 \Rightarrow CH_2ClCOOH \text{ est plus fort que } CH_3COOH.$$

Exercice 8 :

$C_2H_5 - NH_2$: $V_b = 30\text{cm}^3$; $C_b = 0,1\text{mol/l}$

$C_2H_5 - NH_3^+$: $V_a = 10\text{cm}^3$; $C_a = 0,2\text{mol/l}$

$pH = 11$

1. Recensement qualitatif des espèces chimiques



Recensement quantitatif des espèces chimiques :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11}\text{mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-3}\text{mol/l}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b} = 5.10^{-2}\text{mol/l}$$

Dans la relation d'électroneutralité, en négligeant la concentration en ion hydronium, on a :

$$[C_2H_5 - NH_3^+] = [OH^-] + [Cl^-] = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Relation de la conservation des matières :

$$\frac{C_a \times V_a + C_b \times V_b}{V_a + V_b} = [C_2H_5 - NH_3^+] + [C_2H_5 - NH_2]$$

$$[C_2H_5 - NH_2] = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Calcul du K_a et du pK_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [C_2H_5 - NH_2]}{[C_2H_5 - NH_3^+]} \Rightarrow K_a = 1,451 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = 10,8$$

2. Lorsqu'on substitue un atome d'hydrogène du groupe NH_3 par C_2H_5 le pK_a augmente. Et donc la basicité augmente et l'acidité diminue.

Exercice 10 :

$$C = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

1. Classification

<i>pH</i>	2	2,9	3,4	7,9	8,4	12
Solution	F	A	D	B	E	C

2. Concentration molaire des espèces chimiques dans A

H_3O^+ ; OH^- ; $HCOO^-$; $HCOOH$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 7,91 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$\text{REN} : [HCOO^-] = [H_3O^+] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{RCM} : [HCOOH] = C - [HCOO^-] = 8,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- Proportion d'acide réagi :

$$\alpha = \frac{[HCOO^-]}{C} = 12,6\%$$

- Valeur du pK_a

$$pK_a = -\log \frac{[HCOO^-] \times [H_3O^+]}{[HCOOH]} = 3,74$$

3. $V_A = V_B = 20ml$ et $pH(M) = 3,75$

a) Concentration des espèces dans (M) :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,8 \cdot 10^{-4} mol/l$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 5,62 \cdot 10^{-11} mol/l$$

$pH(M)$ est voisin du pK_a . On a alors une solution tampon.

$$\text{Donc : } [HCOOH] = [HCOO^-]$$

$$\text{RCM : } [HCOOH] + [HCOO^-] = \frac{CV_A + CV_B}{V_A + V_B} = C$$

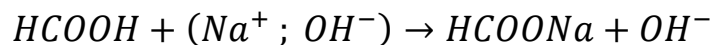
$$2[HCOOH] = C \Rightarrow [HCOOH] = \frac{C}{2} = 5 \cdot 10^{-3} mol/l$$

$$[HCOO^-] = 5 \cdot 10^{-3} mol/l$$

b) Le pH varie peu lors d'une dilution moyenne ou lors d'un ajout modéré de base forte ou d'acide fort.

4. $V_a = 20ml$

a) Equation de la réaction



b) Volume V_c à verser pour avoir $pH = pH(M)$

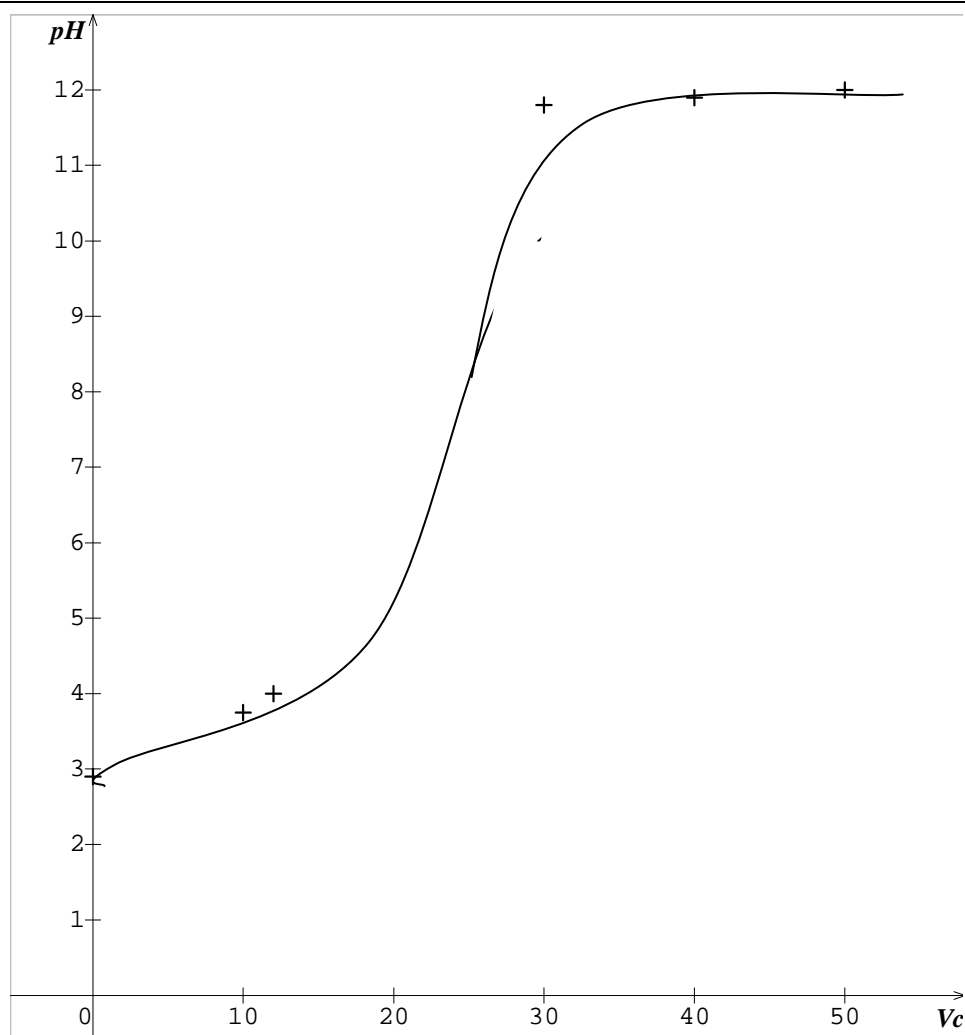
$$V_c = \frac{V_{cE}}{2}. \text{ Or } CV_a = CV_{cE}. \text{ Donc: } V_c = \frac{V_a}{2} = 10ml$$

c) Allure de courbe $pH = f(V_c)$

$$V_c = 0 \quad ; \quad pH = 2,9$$

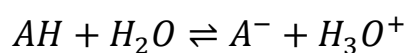
$$V_c = 10ml \quad ; \quad pH = 3,75$$

$$V_c = \infty \quad ; \quad pH = pH(NaOH) = 12$$



Exercice 11 :

1. a/ C'est un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence. $pHE \in [7,2 ; 8,8]$. On a donc un pHE basique.
- b. Equation bilan de la réaction

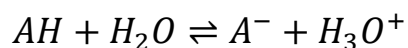


Calculons C_a :

A l'équivalence acido – basique : $C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a}$

$$C_a = 0,11 \text{ mol/l}$$

2. a/ Réaction de AH avec l'eau



On a les couples : AH/A^- et H_3O^+/H_2O

- b/ Concentration des espèces chimiques dans S

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

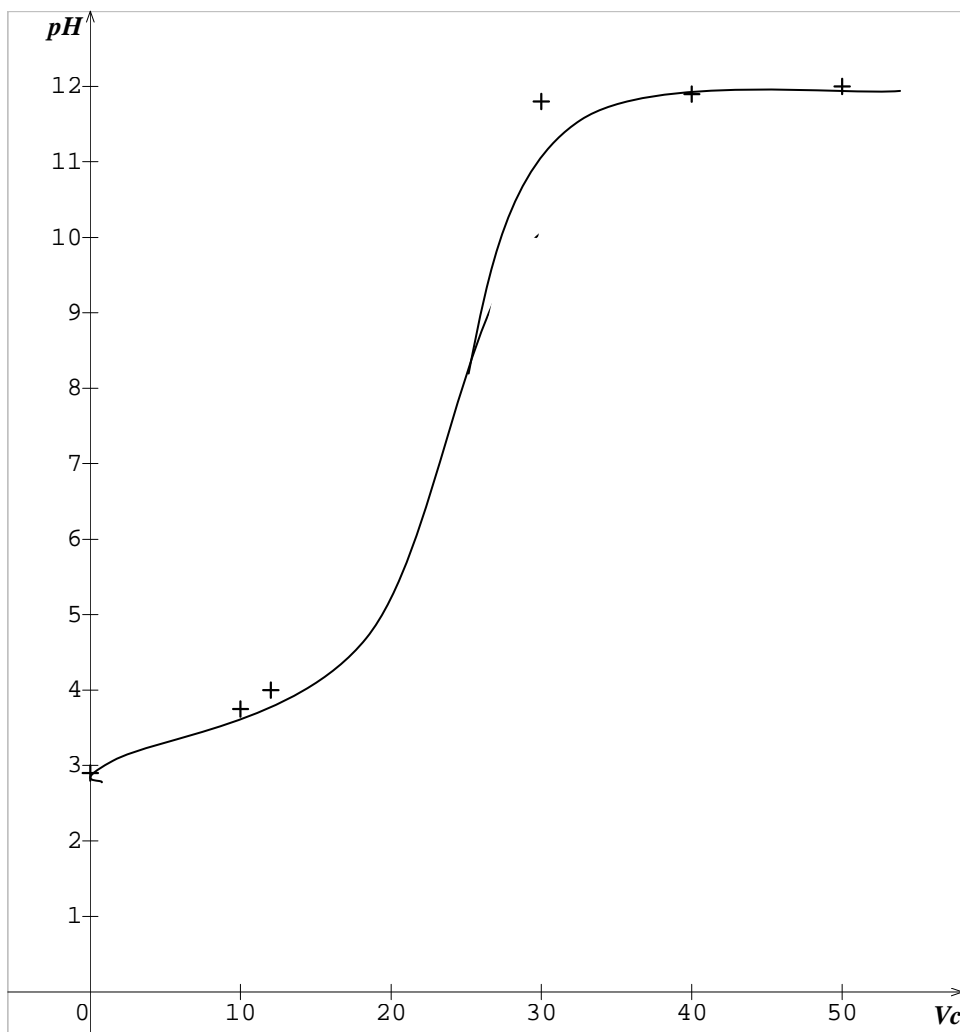
$$\text{REN : } [A^-] = [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{RCM : } [AH] = C - [A^-] = 0,1 \text{ mol/l}$$

Déduisons la valeur du pK_a :

$$pK_a = -\log \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]} = 3$$

c/ Allure de la courbe du pH



Détermination de pHE

$$[H_3O^+] = 10^{-pHE} ; [OH^-] = 10^{-14+pHE}$$

$$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_b + V_a} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$pHE = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$\text{R.E.N : } [A^-] = [Na^+] = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{R.C.M : } \frac{C_a V_a}{V_b + V_a} = [A^-] + [AH] = [H_3O^+] - [OH^-] + [Na^+]$$

$$\text{Or : } [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_b + V_a} \text{ et } C_a V_a = C_b V_b.$$

$$\text{Donc : } [AH] = -[H_3O^+] + [OH^-]$$

$$pHE = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \Rightarrow pHE = pKa + \log[A^-] - \log[AH]$$

$$\log[AH] + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$\log(-[H_3O^+] + [OH^-]) + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$\log(-10^{-pHE} + 10^{-14+pHE}) + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$\log 10^{-pHE} (-1 + 10^{-14+2pHE}) + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$\log 10^{-pHE} + \log(-1 + 10^{-14+2pHE}) + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$-pHE + \log(-1 + 10^{-14+2pHE}) + pHE = pKa + \log[A^-]$$

$$\log(-1 + 10^{-14+2pHE}) = pKa + \log[A^-]$$

$$-1 + 10^{-14+2pHE} = 10^{pKa + \log[A^-]}$$

$$10^{-14+2pHE} = 10^{pKa + \log[A^-]} + 1$$

$$-14 + 2pHE = \log(10^{pKa + \log[A^-]} + 1)$$

$$pHE = 7 + \frac{1}{2} \log(10^{pKa + \log[A^-]} + 1)$$

$$pHE = 7,93 \approx 8$$

d/ Calcul de V_1 de S te V_2 de $NaOH$ pour avoir une solution tampon

$$V = V_1 + V_2 \text{ et } V_2 = \frac{V_1}{2}. \text{ Donc : } V = \frac{3}{2} V_1$$

$$V_1 = \frac{2}{3} V = 66,67 \text{ cm}^3 \text{ et } V_2 = 33,33 \text{ cm}^3$$

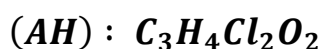
3. a) $V_S = 350 \text{ cm}^3$ et $m = 5,5 \text{ g}$

Formule brute de AH

$$C_a V = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{C_a V}, M = 143 \text{ g/mol}$$

On pose la formule : $C_x H_{2x-2} Cl_2 O_2$

$$M = 14x + 101 \Rightarrow x = 3$$



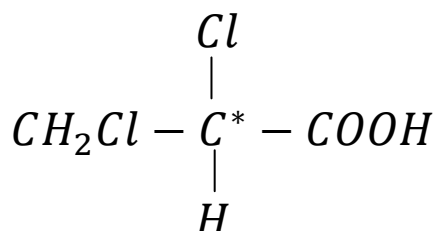
b) Isomères possibles

$CHCl_2 - CH_2 - COOH$: Acide 3,3 – dichloropropanoïque

$CH_2Cl - CHCl - COOH$: Acide 2,3 – dichloropropanoïque

$CH_3 - CHCl_2 - COOH$: Acide 2,2 – dichloropropanoïque

• l'acide 2,3 – dichloropropanoïque a deux stéréoisomères à cause de la présence d'un atome de carbone asymétrique.

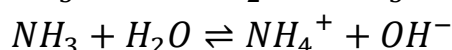
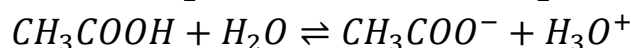
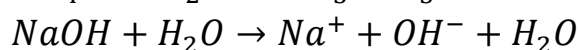
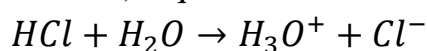


Exercice 12 :

$pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

$pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

1. a) Equation bilan des réactions



b) (S_1) , (S_2) , (S_4) sont des acides et (S_3) , (S_5) sont des bases.

2. (S_4) , $pH = 3,4$

a) Montrons que $C = 10^{-2pH+pKa} + 10^{-pH}$

On a : $C = [A^-] + [AH]$. Or $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$ et

$$pKa = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]} \Rightarrow pKa = 2pH + \log[AH]$$

$$\Rightarrow [AH] = 10^{pKa-2pH}$$

$$D'où : C = 10^{-2pH+pKa} + 10^{-pH}$$

b) Calcul de C

$$C = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

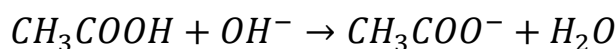
3. pH de (S_1) et (S_3)

$$(S_1), pH_1 = -\log C = 1,98$$

$$(S_3), pH_3 = 14 + \log C = 12$$

4. $V_4 = 100ml$

a) Equation de la réaction



b) Volume V_3 pour que le $pH = 4,8$

$$V_3 = \frac{V_{bE}}{2} = \frac{V_4}{2} \Rightarrow V_3 = 50ml$$

- c) Propriétés des solutions tampons
 d) Concentration des espèces chimiques

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}} \Rightarrow [OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COOH] = \frac{C}{2} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

e) $pHE = 8,2$

A l'équivalence acido – basique, la solution est essentiellement constituée d'ions

CH_3COO^- à caractère basique. D'où $pHE > 7$.

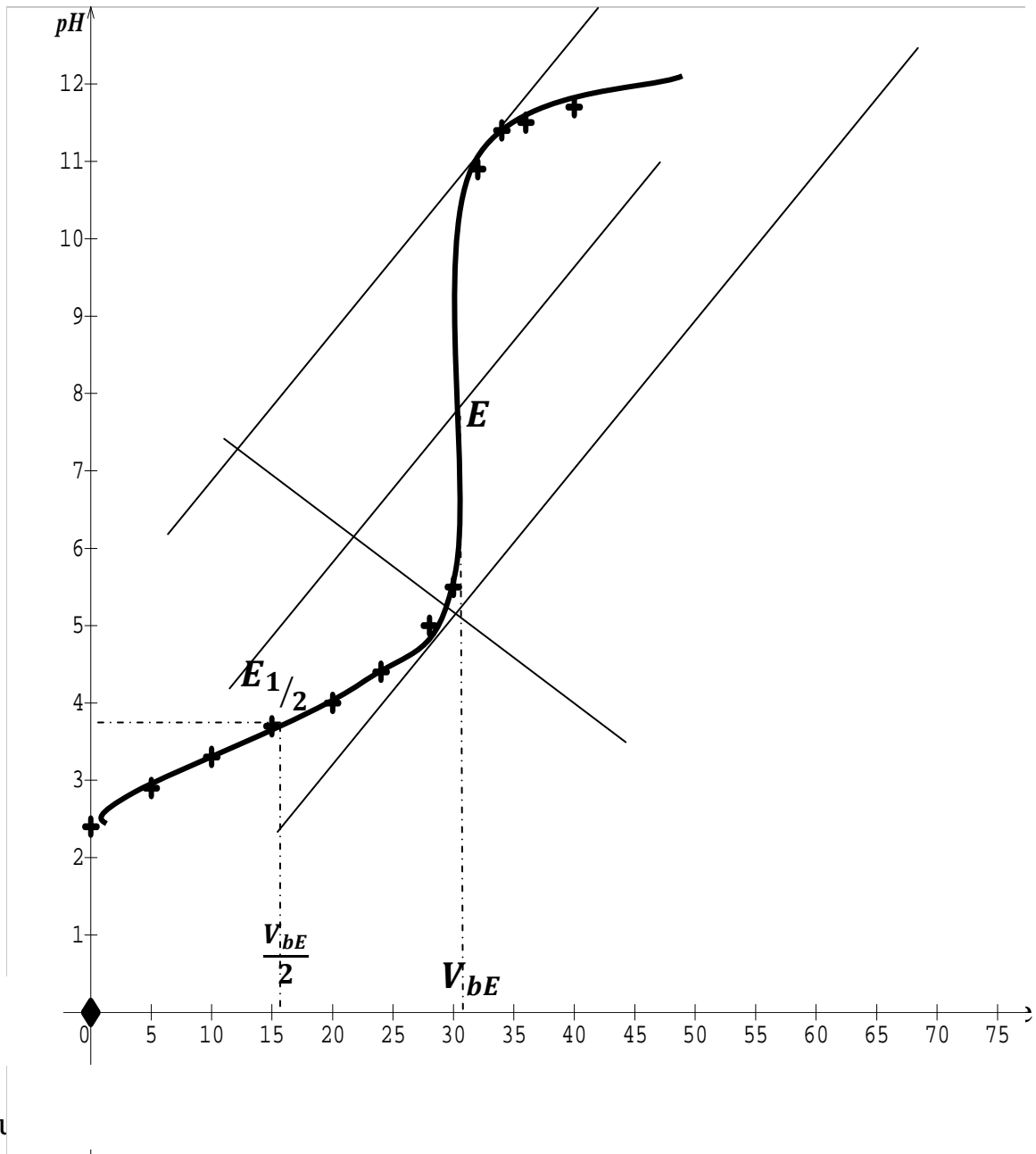
f) $V_3 = \infty$. Alors $pH_{lim} = pH(NaOH) = 12$

5. Laissé au soin de l'apprenant.

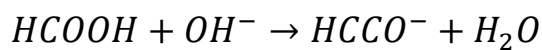
Exercice 14 :

$V(\text{cm}^3$ de soude)	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	2,9	3,3	3,7	4,0	4,4	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

1. Courbe du $pH = f(V_b)$



Equation du dosage :



3. Point d'équivalence E . Voir figure. La méthode utilisée est celle des tangentes. On a $V_{bE} = 31\text{cm}^3$

Concentration C_a de l'acide :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{mol/l}$$

4. Dédution de K_a

On l'obtient en déterminant le $pH = pK_a$ au point de demi – équivalence. Soit :

$$\frac{V_{bE}}{2} = 15,5 \text{ cm}^3 \Rightarrow pK_a = 3,8$$

$$\text{Donc : } K_a = 10^{-pK_a} = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

5. $C = 0,10 \text{ mol/l}$

a) Masse du solide NaOH à ajouter à $V_a = 1 \text{ l}$

Quantité à ajouter pour obtenir l'équivalence :

$$n_E = CV_a .$$

$$\text{A la demi – équivalence : } n'_E = \frac{n_E}{2} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{CV_a}{2}$$

$$m = \frac{MCV_a}{2}$$

$$m = 2 \text{ g}$$

b) Masse m' de HCOONa

$$n' = \frac{CV_a}{2} \Rightarrow m' = \frac{M'CV_a}{2}$$

$$m' = 3,4 \text{ g}$$

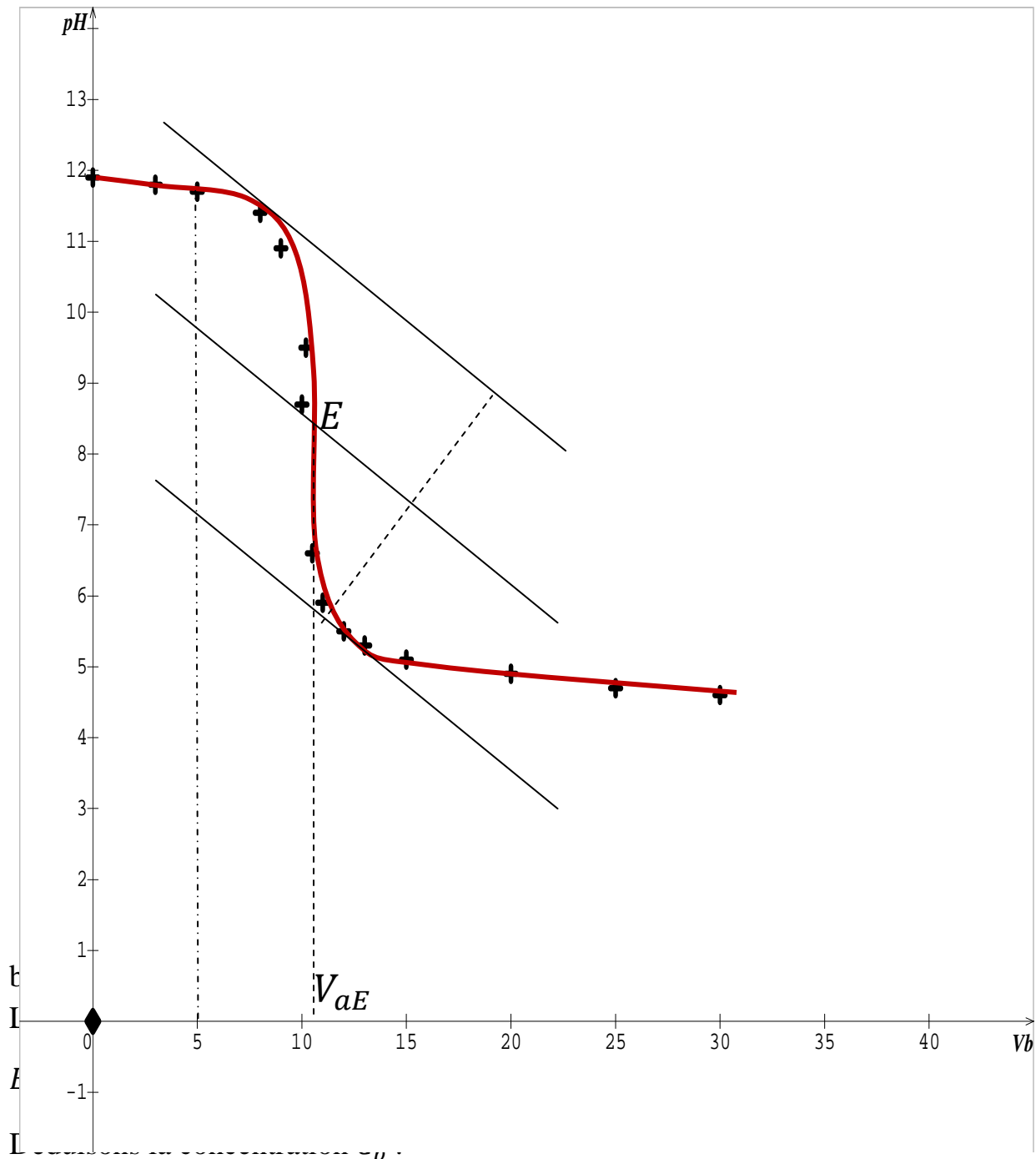
Exercice 15 :

$$V_b = 10 \text{ cm}^3$$

Acide propanoïque : $C_a = 10^{-2} \text{ mol/l}$

pH	11,9	11,8	11,7	11,6	11,4	10,9	10,2	8,7	6,6	5,9	5,5	5,3	5,1	4,9	4,7	4,6
$V_a(\text{cm}^3)$	0	3	5	7	8	9	9,5	10	10,5	11	12	13	15	20	25	30

1. a/ Traçons pH en fonction de V_a



L'équivalence acido – basique est obtenue lorsque :

$$C_a V_{aE} = C_b V_b \quad \Rightarrow \quad C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$$

$$C_b = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

2. a/ Coordonnées du point de demi – équivalence

$$\frac{V_{aE}}{2} = 5\text{cm}^3. \text{ Et graphiquement on a : } \mathbf{pH = 11,7.}$$

$$\text{Donc : } \mathbf{E_1 \left(\begin{array}{l} V_a = 5\text{cm}^3 \\ \mathbf{pH = 11,7} \end{array} \right)}$$

Coordonnées du point de la double équivalence.

$2V_{aE} = 20\text{cm}^3$. Graphiquement on a : $\mathbf{pH = 4,9}$. Donc le point de la double

$$\text{équivalence est : } \mathbf{E_2 \left(\begin{array}{l} V_a = 20\text{cm}^3 \\ \mathbf{pH = 4,9} \end{array} \right)}.$$

La solution tampon est celle obtenue en $\mathbf{E_2}$ car le $\mathbf{pH = pKa}$.

$$\text{Alors : } \mathbf{pKa = 4,9.}$$

b/ $\mathbf{pH_{lim} = 3,75}$ pour $V_a = \infty$

Retrouvons la valeur du \mathbf{pKa} .

Espèces en solution : $\mathbf{H_3O^+}$; $\mathbf{OH^-}$; $\mathbf{Na^+}$; $\mathbf{C_2H_5COO^-}$; $\mathbf{C_2H_5COOH}$

$$[\mathbf{Na^+}] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}. \text{ Or } V_a + V_b = \infty \Rightarrow [\mathbf{Na^+}] = \mathbf{0}$$

$$[\mathbf{H_3O^+}] = 10^{-\mathbf{pH_{lim}}} = \mathbf{3,5 \cdot 10^{-4} mol/l}$$

$$\text{REN : } [\mathbf{H_3O^+}] = [\mathbf{OH^-}] + [\mathbf{C_2H_5COO^-}]$$

$$[\mathbf{C_2H_5COO^-}] = [\mathbf{H_3O^+}] - [\mathbf{OH^-}]$$

$$[\mathbf{OH^-}] \ll [\mathbf{H_3O^+}]. \text{ Donc :}$$

$$[\mathbf{C_2H_5COO^-}] = [\mathbf{H_3O^+}] = \mathbf{3,5 \cdot 10^{-4} mol/l}$$

RCM :

$$[\mathbf{C_2H_5COO^-}] + [\mathbf{C_2H_5COOH}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_a}{1 + \frac{V_b}{V_a}}. \text{ Or } \frac{V_b}{V_a} = 0 \text{ dans ces conditions.}$$

$$[\mathbf{C_2H_5COO^-}] + [\mathbf{C_2H_5COOH}] = C_a \Rightarrow$$

$$[\mathbf{C_2H_5COOH}] = C_a - [\mathbf{C_2H_5COO^-}]$$

$$[\mathbf{C_2H_5COOH}] = \mathbf{9,65 \cdot 10^{-3} mol/l}$$

$$\mathbf{pKa} = \mathbf{pH} + \log \frac{[\mathbf{C_2H_5COOH}]}{[\mathbf{C_2H_5COO^-}]} \Rightarrow \mathbf{pKa = 4,9}$$

3. $\mathbf{A_1H} : C_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{mol/l}$ (acide 2 – chloropropanoïque)

$\mathbf{A_2H} : C_2 = 6 \cdot 10^{-1} \text{mol/l}$ (acide 3 – chloropropanoïque)

$\mathbf{A_3H} : C_3 = 7 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$ (HCl)

a) Calcul du \mathbf{pH} commun

$$\mathbf{pH} = -\log C_3 = 2,15$$

b) Concentrations de \mathbf{AH} et $\mathbf{A^-}$

$$[\mathbf{OH^-}] \ll [\mathbf{H_3O^+}]$$

• Dans $\mathbf{A_1H}$

$$[A_1^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [A_1^-] = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[A_1H] = C_1 - [A_1^-]$$

$$[A_1H] = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- Dans A_2H

$$[A_2^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [A_2^-] = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[A_2H] = C_2 - [A_2^-]$$

$$[A_2H] = 5,94 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

- Dédution des pKa

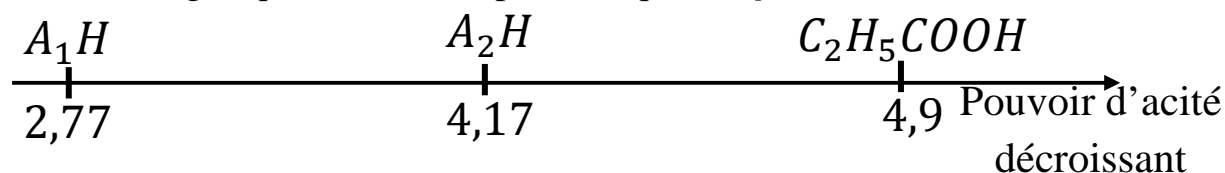
$$pKa = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]} \text{ . donc :}$$

$$pKa_1 = 2,77$$

$$pKa_2 = 4,17$$

4. a/ Classement

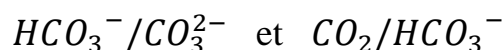
Un acide organique est d'autant plus fort que son pKa est faible.



Exercice 19 :

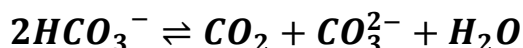
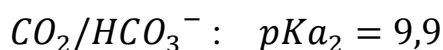
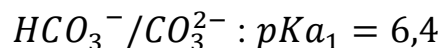
$$C = 0,1 \text{ mol/l}, NaOHCO_3$$

1. couples acide – base



HCO_3^- peut se comporter à la fois comme un acide ou une base. Donc c'est un ampholyte.

2. $pKa_1 = 6,4$ et $pKa_2 = 9,9$



Montrons que :

$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+] \times [A]}{[HCO_3^-]}$$

$$Ka_2 = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[B]}$$

$$\frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{[H_3O^+] \times [A]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[B]}{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]} \Rightarrow \frac{[A] \times [B]}{[HCO_3^-]} = \frac{Ka_1}{Ka_2}$$

$$AN : K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 3162,3$$

3. Calculons à l'équilibre : $\frac{[A]}{[HCO_3^-]}$ et $\frac{[B]}{[HCO_3^-]}$

$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+] \times [A]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow \frac{[A]}{[HCO_3^-]} = \frac{Ka_1}{[H_3O^+]}$$

$$Ka_2 = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[B]} \Rightarrow \frac{[B]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{Ka_2}$$

4. Déduisons que $[H_3O^+] = \sqrt{Ka_1 \times Ka_2}$

$\frac{[A]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[HCO_3^-]}{[B]} = \frac{Ka_1 \times Ka_2}{[H_3O^+]^2} \Leftrightarrow \frac{[A]}{[B]} = \frac{Ka_1 \times Ka_2}{[H_3O^+]^2}$ or à l'équilibre, $n_A = n_B$. Le volume réactionnel étant constant au cours de la réaction, on déduit que :

$$\frac{[A]}{[B]} = 1$$

$$\text{Alors } \frac{Ka_1 \times Ka_2}{[H_3O^+]^2} = 1$$

$$\text{D'où : } [H_3O^+] = \sqrt{Ka_1 \times Ka_2}$$

5. Calcul du pH

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ka_1 \times Ka_2} \Leftrightarrow 10^{-pH} = \sqrt{Ka_1 \times Ka_2}$$

$$-pH = \log \sqrt{Ka_1 \times Ka_2} = \frac{1}{2} \log(Ka_1 \times Ka_2)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(Ka_1 \times Ka_2)$$

$$pH = 8,15$$

$pH < 7$. D'où la solution est basique.

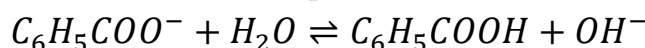
Exercice 20 :

1. $m = 2,228g$ (C_6H_5COONa), $V = 200ml$ et $pH = 8,1$

a) Juste après la dispersion des ions, le $pH = 7$. On a une solution neutre.

b) Les ions hydronium contenus dans le solvant (eau) ont diminué car l'ion $C_6H_5COO^-$, benzoate a un caractère basique. Donc susceptible de capter des ions hydronium.

Equation :



c) Concentration initiale C

$$C = \frac{n}{v} = \frac{m}{M \times V} \Rightarrow C = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- Concentration de $C_6H_5COO^-$ et C_6H_5COOH

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$[OH^-] \gg [H_3O^+]$. Alors on a :

$$[C_6H_5COO^-] = [Na^+] - [OH^-] \text{ or } [Na^+] = C$$

$$[C_6H_5COO^-] = C - [OH^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COOH] = C - (C - [OH^-])$$

$$[C_6H_5COOH] = [OH^-]$$

$$[C_6H_5COOH] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

- Montrons que $pKa = 4,2$

$$pKa = -\log \left(\frac{[H_3O^+] \times [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \right)$$

$$pKa = -\log \left(\frac{7,9 \cdot 10^{-9} \times 10^{-2}}{1,26 \cdot 10^{-6}} \right)$$

$$pKa = 4,2$$

2. HCl : $v = 1 \text{ ml}$; $C_a = 1 \text{ mol/l}$

a) Montrons que $pH = 4,2$

Faisons l'approximation, $V + v \approx V$. Donc :

$$[H_3O^+] = \frac{Cv}{V} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Après la réaction avec $C_6H_5COO^-$, on a :

$$[C_6H_5COO^-] = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[C_6H_5COO^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COOH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} . \text{ On a :}$$

$$[C_6H_5COOH] = [C_6H_5COO^-]$$

$$pKa = pH + \log 1 \Rightarrow pH = 4,2$$

b) Solution tampon

Propriétés :

Légère variation de pH lors d'une dilution moyenne.

Légère variation du pH lors de l'ajout d'acide fort ou de base forte.

c) Lorsqu'on dilue deux fois, le pH augmente d'une unité.

Donc : $pH = 6,2$.

3. a/ Expression de $[C_6H_5COOH]$ et $[C_6H_5COO^-]$ en fonction du pH , C et du pKa .

$$pKa = pH + \log \left(\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} \right)$$

$$\log \left(\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} \right) = pKa - pH$$

$$\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = 10^{pKa-pH}$$

$$\frac{[C_6H_5COOH]}{C - [C_6H_5COOH]} = 10^{pKa-pH} \Rightarrow -1 + \frac{C}{[C_6H_5COOH]} = 10^{pH-pKa}$$

$$[C_6H_5COOH] = \frac{C}{1 + 10^{pH-pKa}}$$

$$[C_6H_5COO^-] = C \left(1 - \frac{1}{1 + 10^{pH-pKa}} \right)$$

$$[C_6H_5COO^-] = \frac{C}{1 + 10^{pKa-pH}}$$

b/ On a $pKa = -\log Ka \Rightarrow Ka = 10^{-pKa}$. Alors:

$$[C_6H_5COOH] = \frac{C}{1 + 10^{pH-pKa}} \Rightarrow [C_6H_5COOH] = \frac{C}{1 + \frac{Ka}{10^{-pH}}}$$

c/ Tableau de valeurs

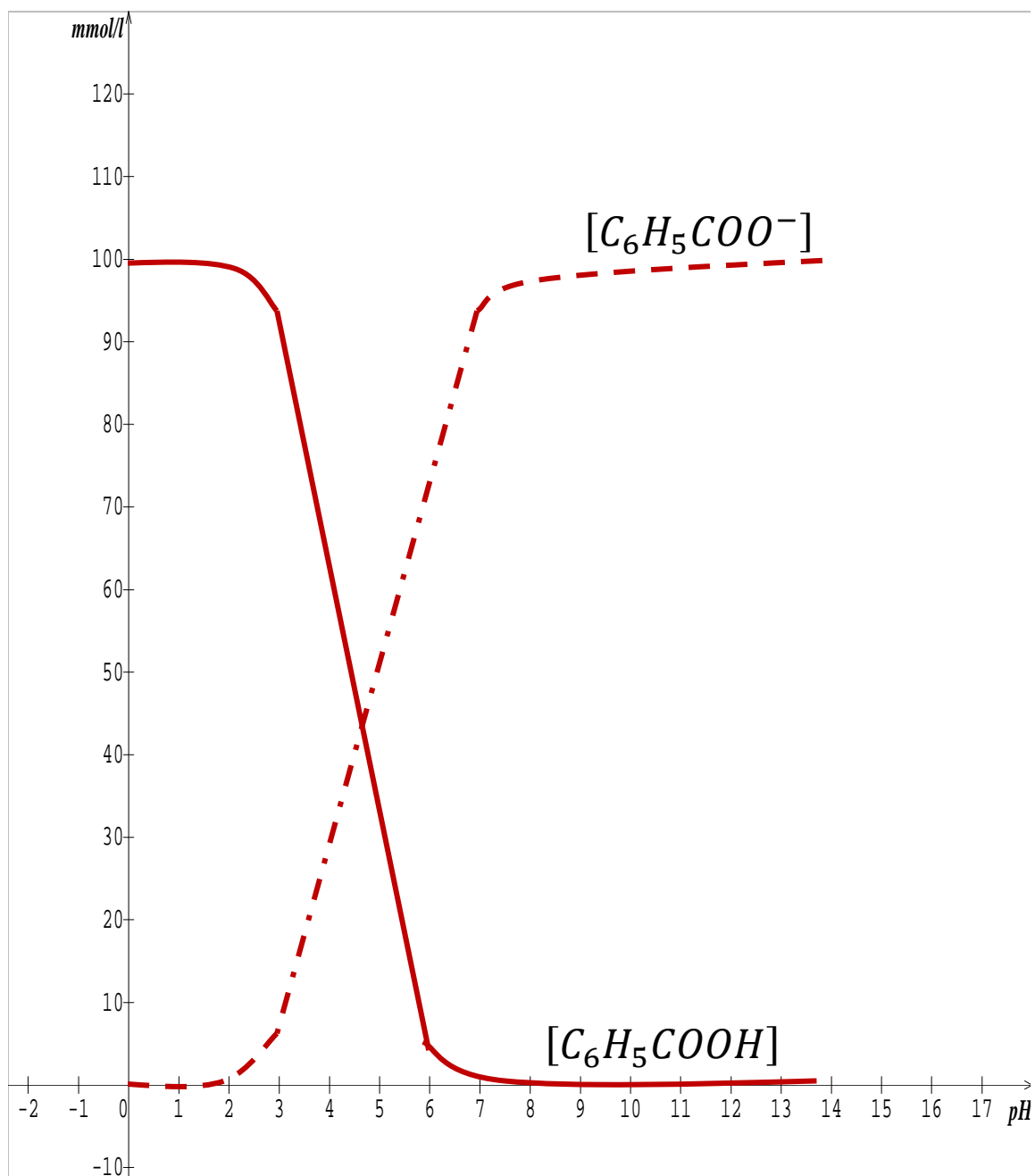
pH	0	1	2	3
$[C_6H_5COO^-]$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$[C_6H_5COOH]$	10^{-2}	10^{-2}	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$

4	5	6	7	8
$3,9 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$
$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$

9	10	11	12	13
$9,99 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$
$1,58 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$1,58 \cdot 10^{-10}$	$1,58 \cdot 10^{-11}$

14
$9,99 \cdot 10^{-2}$
$1,58 \cdot 10^{-12}$

Echelle : 1cm → unité de pH
1cm → 10^{-2} mol/l



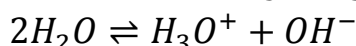
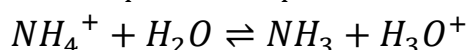
Exercice 21 :

1. $C = 10^{-2} \text{mol/l}$

a) Identification

Bécher N°	1	2	3	4
pH	7	10,6	12	5,6
Solution	C: NaCl	D: NH ₃	A: NaOH	B: NH ₄ Cl

b) Concentration des espèces chimiques dans B



Inventaire des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; NH_4^+ ; NH_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{mol/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{mol/l}$$

R.E.N : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ et on a :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$$

$$\text{R.C.M} : [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{mol/l}$$

- Déduisons le pK_a

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$pK_a = 9,2$$

- Taux de transformation de NH_4^+ en NH_3

$$\eta = \frac{[\text{NH}_3]}{C} \times 100$$

$$\eta = 2,51 \cdot 10^{-2} \%$$

2. $C = 0,1 \text{mol/l}$, $V_a = 10 \text{ml}$ de NH_4Cl et $V_b = 20 \text{ml}$ de NH_3 , $\text{pH} = 9,6$

a) Expression de $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ en fonction de V_a et V_b

On a un pH basique. Donc faisons l'approximation :

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-]$. Alors :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

D'autre part :

$$\frac{C_a V_a + C_b V_b}{V_a + V_b} = [NH_4^+] + [NH_3] \Rightarrow [NH_3] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

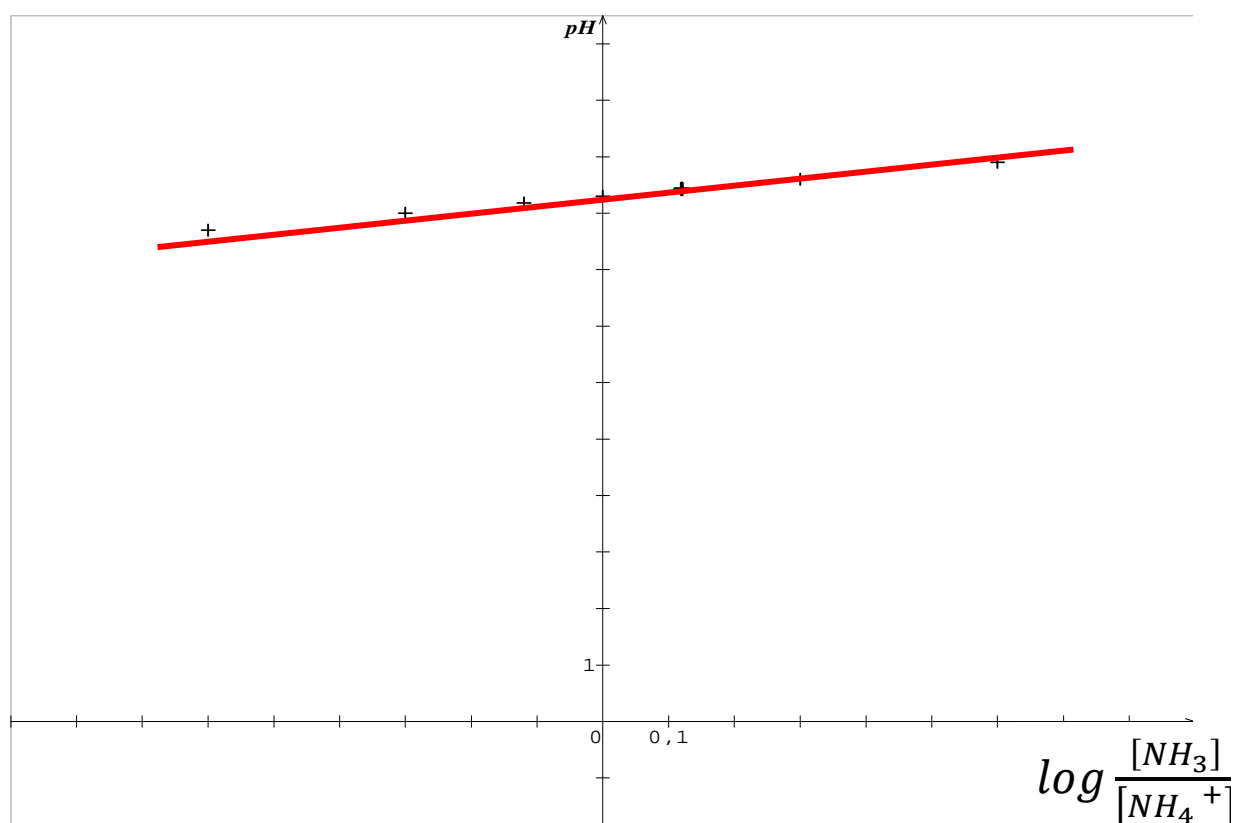
Par suite :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{V_b}{V_a} \cdot (\text{car } C_a = C_b = C)$$

b) I) Complétons le tableau

V_a	20	20	20	20	5	10	15
V_b	5	10	15	20	20	20	20
pH	8,7	9	9,18	9,3	9,9	9,6	9,43
$\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$	-0,6	-0,3	-0,12	0	0,6	0,3	0,12

ii) Traçons le graphe pH en fonction de $\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$



iii) Expression de pH en fonction de $\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

On remarque la représentation graphique est une droite. Donc pH est une fonction affine de $\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$.

$$\text{Soit } pH = a \left(\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) + b$$

$$\alpha = \frac{9,43-8,7}{0,12+0,6} = 1,01 \approx 1 \text{ (formule du coefficient directeur)}$$

A l'origine $pH = 9,3 \Rightarrow b = 9,3$. Alors :

$$pH = 9,3 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Déduction du pKa :

$$\text{On a } pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}. \text{ D'où } pKa = 9,3$$

Exercice 22:

A/

- Un acide faible est un acide qui réagit partiellement avec l'eau
- Expression de Ka

$$Ka = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]}$$

- Montrons que $Ka = \frac{C \times \alpha^2}{1-\alpha}$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} \Rightarrow [H_3O^+] = C \times \alpha$$

$$[AH] = C - [A^-] = C(1 - \alpha)$$

$$\text{Alors : } Ka = \frac{(C \times \alpha)^2}{C(1-\alpha)}. \text{ D'où } Ka = \frac{C \times \alpha^2}{1-\alpha}$$

B/ Acide trichloroéthanique A_1H

Acide dichloroéthanique A_2H

Acide monochloroéthanique A_3H

Acide éthanique A_4H

$$A_4H : \begin{cases} C_4 = 10^{-4} \text{ mol/l} \\ pH_4 = 3,4 \end{cases}$$

$$pKa(A_3H/A_3^-) = 2,9$$

$$A_1H : \begin{cases} \alpha = 0,67 \\ pH_1 = 1 \end{cases}$$

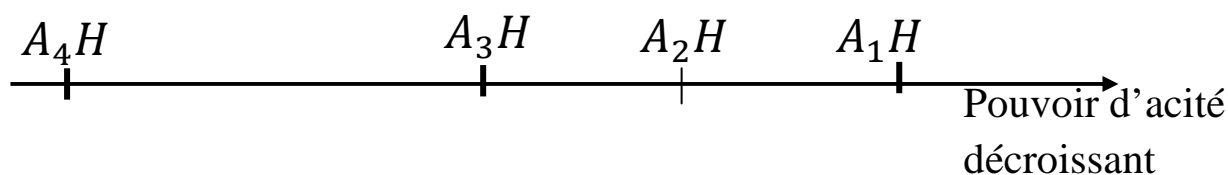
$$A_2H : \begin{cases} [A_2H] = [A_2^-] \\ pH_2 = 1,3 \end{cases}$$

- Montrons que l'acide acétique est un acide faible
 $-\log C_4 = 2 \neq pH_4$. d'où l'acide acétique est un acide faible.
- Calcul des pKa

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$C = \frac{0,1}{0,67} = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$\begin{aligned} \text{Alors } K_a &= 0,204 \Rightarrow pK_{a_1} = 0,69 \\ [A_2H] &= [A_2^-] \Rightarrow pK_{a_2} = pH = 1,3 \\ [H_3O^+] &= 10^{-pH} = \alpha C \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-pH}}{C} = 3,98 \cdot 10^{-2} \\ \text{Alors : } K_a &= 1,65 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pK_{a_4} = 4,8 \\ \text{Classification :} \end{aligned}$$

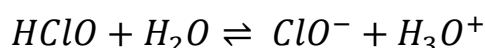


L'acidité augmente lorsque la basicité diminue.

c) Le nombre d'atomes de chlore augmente la force d'un acide.

C/

a) Equation de la réaction



b) $V_a = 25ml$; $C_a = 10^{-2}mol/l$

$NaOH$, $C = 10^{-2}mol/l$

- Déterminons V_{bE} :

A l'aide de la méthode des tangentes, on a : $V_{bE} = 7ml$

- Valeur du pK_a :

$$\frac{V_{bE}}{2} = 3,5ml \Rightarrow pH = pK_a = 7,7$$

- Calcul de $\frac{[HClO]}{[ClO^-]}$ à $pH = 6$

$$pK_a = pH + \log \frac{[HClO]}{[ClO^-]} \Rightarrow \frac{[HClO]}{[ClO^-]} = 10^{pK_a - pH}$$

* $pH = 6$, $\frac{[HClO]}{[ClO^-]} = 50,12$

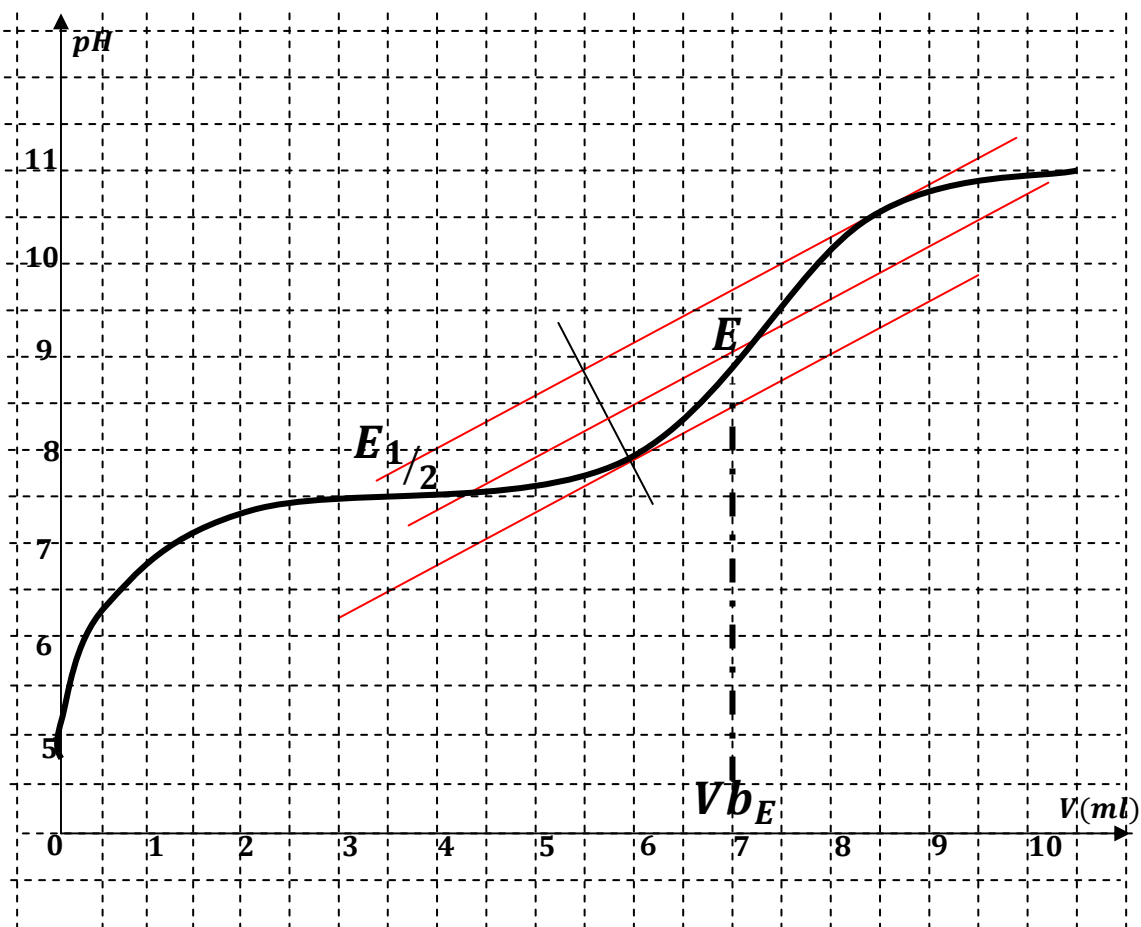
* $pH = 8$, $\frac{[HClO]}{[ClO^-]} = 0,5012$

- Valeur de pH à laquelle l'eau est bien traitée :

A $pH = 6$, $[HClO] \gg [ClO^-]$

A $pH = 8$, $[HClO] < [ClO^-]$

Donc l'eau est mieux traitée à $pH = 6$.

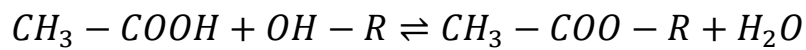


Chapitre V :

CINETIQUE CHIMIQUE

Exercice 1 :

1. Equation bilan de la réaction :

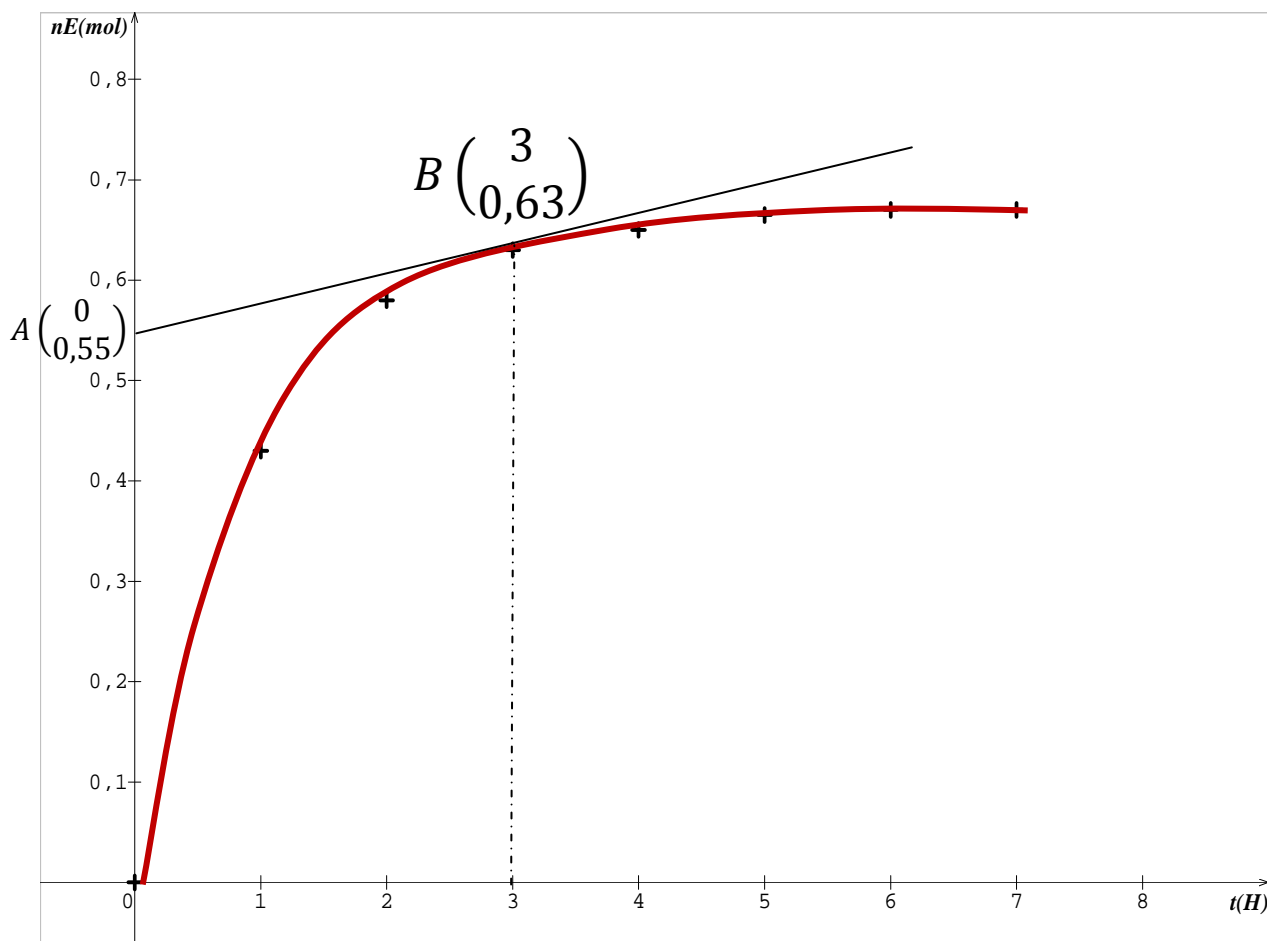


• Complétons le tableau :

$t(H)$	1	2	3	4	5	6	7
n_{ar}	0,57	0,42	0,37	0,35	0,335	0,330	0,330
n_E	0,43	0,58	0,63	0,65	0,665	0,67	0,67

$$n_E = n_{ai} - n_{ar} = 1 - n_{ar}$$

2. Courbe $n_E = f(t)$



3. La vitesse d'estérification moyenne est le rapport de la variation de la quantité d'ester par la variation du temps entre deux instants t_1 et t_2

$$v_{moy} = \frac{\Delta n_E}{\Delta t}$$

La vitesse instantanée de formation d'ester à l'instant t est la dérivé par rapport au temps de la quantité d'ester formé.

$$v = \frac{dn_E}{dt}$$

Graphiquement, elle représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t considéré.

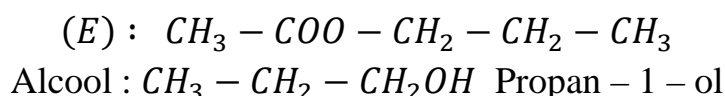
4. Vitesse à $t = 3H$

$$A \left(\begin{matrix} 0 \\ 0,55 \end{matrix} \right) \text{ et } B \left(\begin{matrix} 3 \\ 0,63 \end{matrix} \right)$$

$$v(t = 3H) = \frac{n_E(A) - n_E(B)}{t_A - t_B}$$

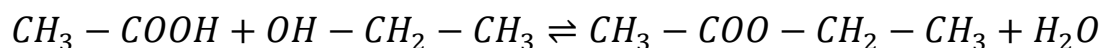
$$v(t = 3H) = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/H}$$

5. $E : C_5H_{10}O_2$



Exercice 2:

1. Equation de la reaction

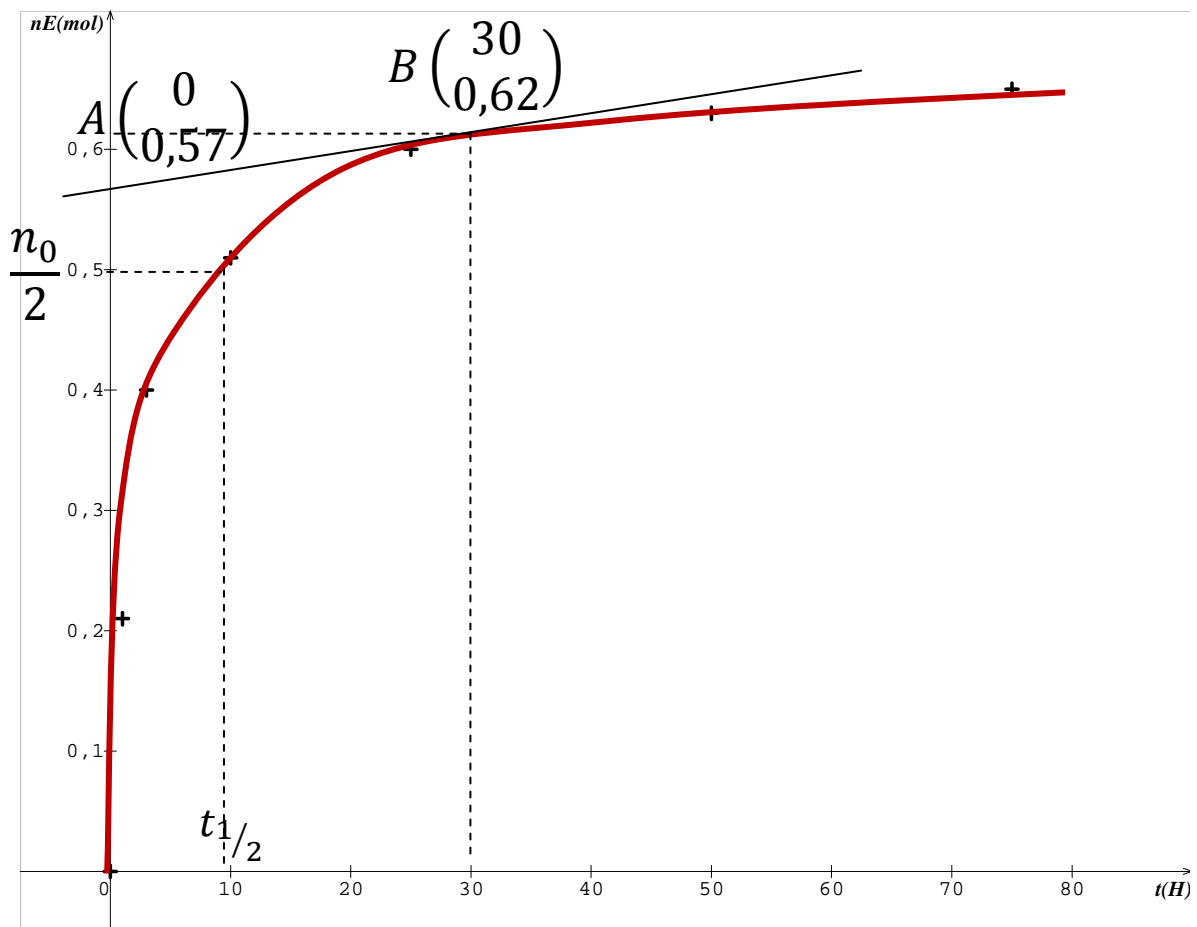


Produit formé: Ethanoate d'éthyle et de l'eau.

2. $n_E = n_{ai} - n_{ar} = 1 - n_{ar}$

$t(H)$	0	1	3	10	25	50	75	100
n_{ar}	1	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
n_E	0	0,21	0,40	0,51	0,60	0,63	0,65	0,66

Courbe $n_E = f(t)$



3. Vitesse moyenne entre $t_1 = 10H$ et $t_2 = 50H$

$$v_m = \frac{n_{E_2} - n_{E_1}}{t_2 - t_1}$$

$$v_m = 3.10^{-3} \text{mol}/H$$

4. Vitesse à $t = 30H$

$$v(t = 30H) = \frac{n_{E_B} - n_{E_A}}{t_B - t_A}$$

$$v(t = 30H) = 1,67.10^{-3} \text{mol}/H$$

5. A $t = 100H$

La tangente à la courbe est pratiquement horizontale. Donc :

$$v(t = 100H) = 0$$

- Composition du mélange :

La limite d'estérification est atteinte. On a alors :

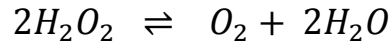
$$n_{al} = n_a = 0,34 \text{mol}$$

$$n_E = n_{H_2O} = 0,66 \text{mol}$$

6. Temps de demi – réaction :

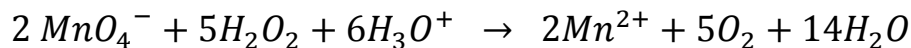
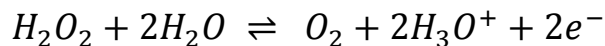
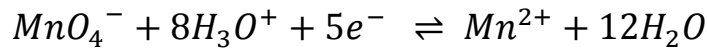
$$\frac{n_a}{2} = 0,5 \text{ mol. Graphiquement, on obtient } t_{1/2} = 9H.$$

Exercice 3 :



1. a/ Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction sans y participer.

b/ Equation – bilan de la réaction :



2. $v_0 = 20 \text{ ml}$, $v(\text{ml})$, $C = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

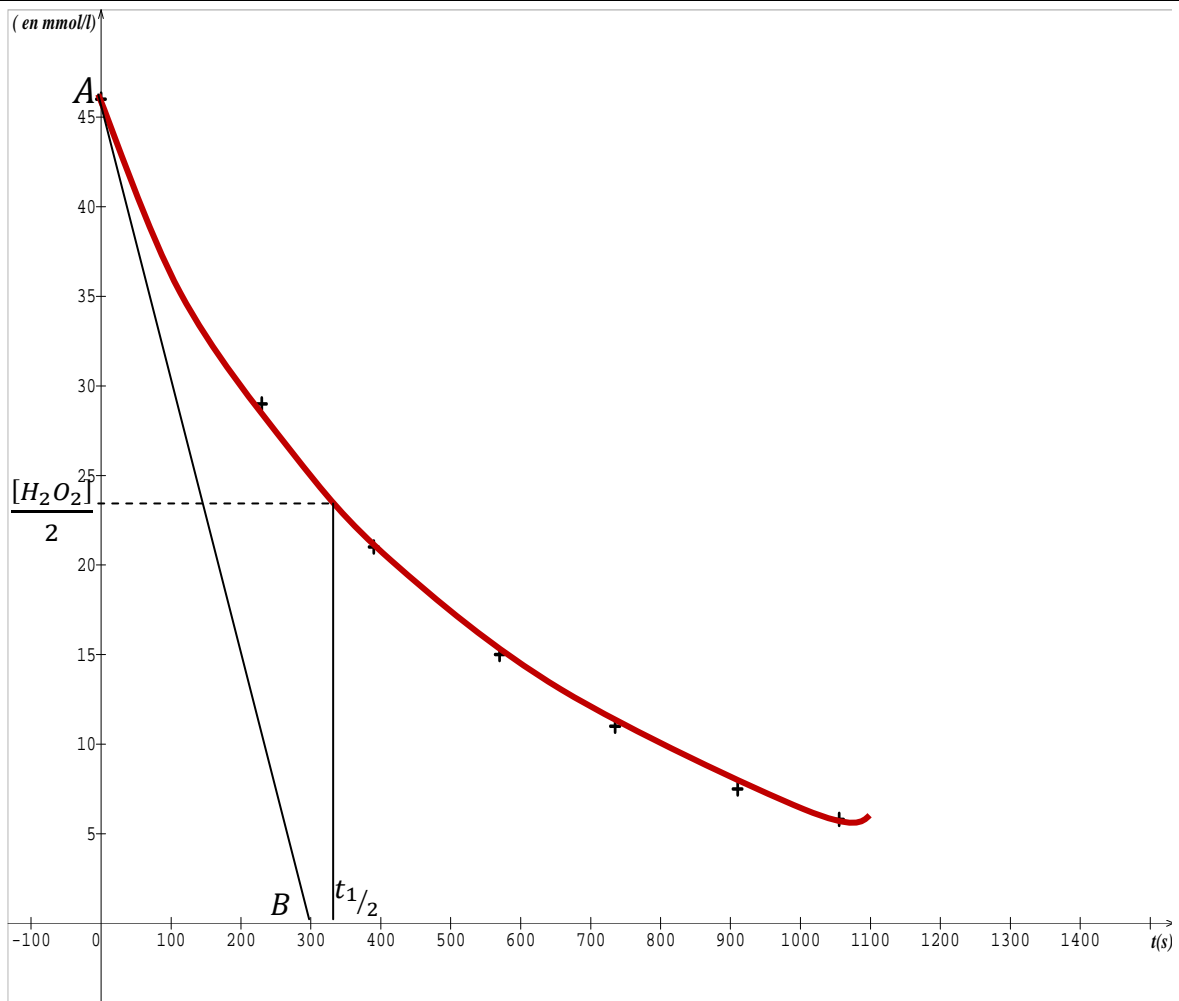
a) Expression de $[H_2O_2]$ restant avant le dosage en fonction de C , v et v_0 .

De l'équation bilan :

$$\frac{n}{5} = \frac{n'}{2} \Rightarrow n = \frac{5}{2}n'$$

$$[H_2O_2] = \frac{5C \times v}{2v_0}$$

- Courbe donnant $[H_2O_2] = f(t)$:



b) Vitesse à $t = 0$

Traçons la tangente à la courbe à $t = 0$. v représente l'opposé de la pente de cette tangente.

$$A \begin{pmatrix} 0 \\ 4,6 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix} \text{ et } B \begin{pmatrix} 300 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

$$v = -\frac{-4,6 \cdot 10^{-2}}{300} \Rightarrow v = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/l/s}$$

c) Détermination de $t_{1/2}$

Graphiquement il correspond à :

$$\frac{[H_2O_2]}{2} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l. Donc } t_{1/2} = 350 \text{ s}$$

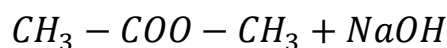
- Vitesse moyenne entre les instants 0 et $t_{1/2}$

$$v_m = -\frac{2,3 \cdot 10^{-2} - 4,6 \cdot 10^{-2}}{350 - 0}$$

$$v_m = 6,57 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/l/s}$$

Exercice 4 :

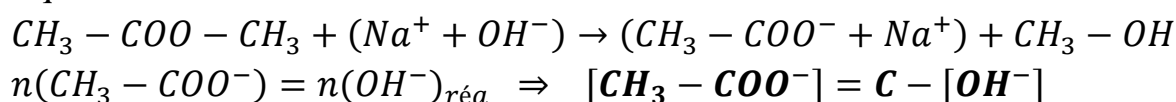
$$C = 10^{-2} \text{ mol/l ;}$$



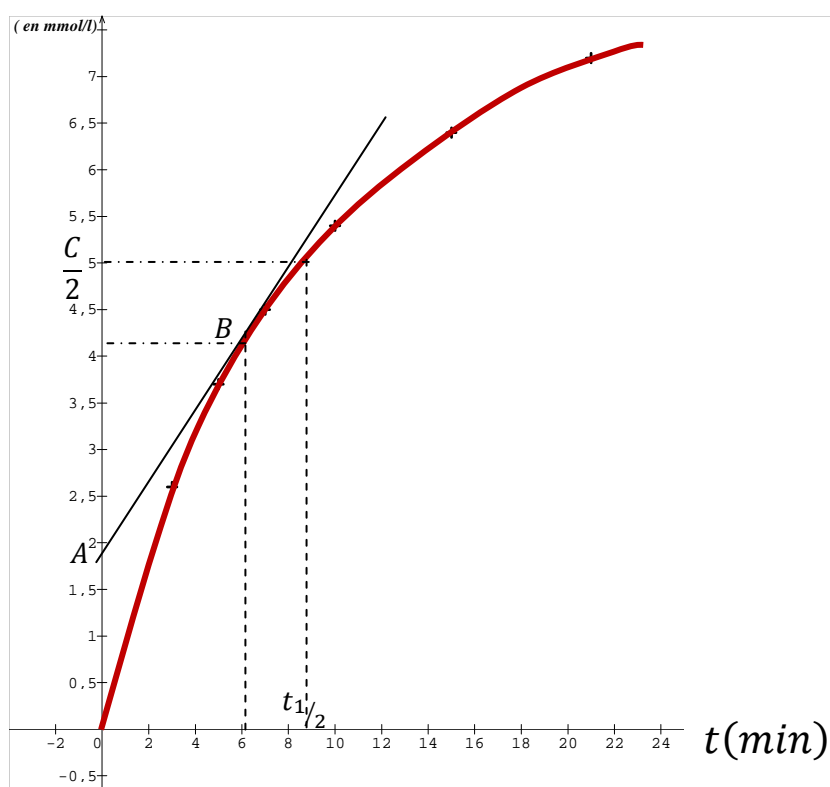
1. C'est la saponification
2. a/ Complétons le tableau :

$t(\text{min})$	3	5	7	10	15	21
$[\text{OH}^-] \times 10^{-3}$	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8
$[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]$	2,6	3,7	4,5	5,4	6,4	7,2

Equation – bilan :



b/ Traçons :



c/ temps de demi – réaction

A la date $t_{1/2}$, la moitié des ions OH^- ont disparu.

$$\text{Donc } [\text{OH}^-] = \frac{C}{2} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - \frac{C}{2} = \frac{C}{2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5.10^{-2} \text{ mol/l}$$

Sur la courbe on lit : $t_{1/2} = 8,6 \text{ min}$

d/ Vitesse moyenne de formation entre 5min et 15min

$$v_m = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\Delta t}$$

$$v_m = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l/min}$$

- Vitesse instantanée à la date $t = 6 \text{ min}$

C'est la pente de la tangente à la courbe de formation à la date $t = 6 \text{ min}$. Donc graphiquement, on a :

$$A(0 ; 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}) \text{ et } B(8 ; 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$$

$$v = \frac{4,3 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-3}}{8}$$

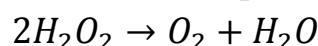
$$v = 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Exercice 5 :

$$O_2/H_2O_2, \quad E_1^0 = 0,68V$$

$$H_2O_2/H_2O, \quad E_2^0 = 1,77V$$

1. Equation bilan de la réaction de décomposition



2. a/ catalyseur (confère cours)

b/ Corps catalyseur

Le diagramme des potentiels redox permet de prévoir les réactions qui sont possibles. Les catalyseurs utilisables sont : Co^{2+} ; MnO_4^- ; Pt^{2+} ; Ag^+ ; Fe^{2+}

3. $v_m = 24 \text{ l/mol}$; $v_1 = 10 \text{ ml } (H_2O_2)$; $C = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; à $t = 0$

- a) Montrons que : $[H_2O_2]_{rest} = C - \frac{2v_{O_2}}{v_1 \times v_m}$

$$\frac{n(H_2O_2)}{2} = n_{O_2} \Rightarrow [H_2O_2]_{rea} = 2[O_2] = \frac{2v_{O_2}}{v_1 \times v_m}$$

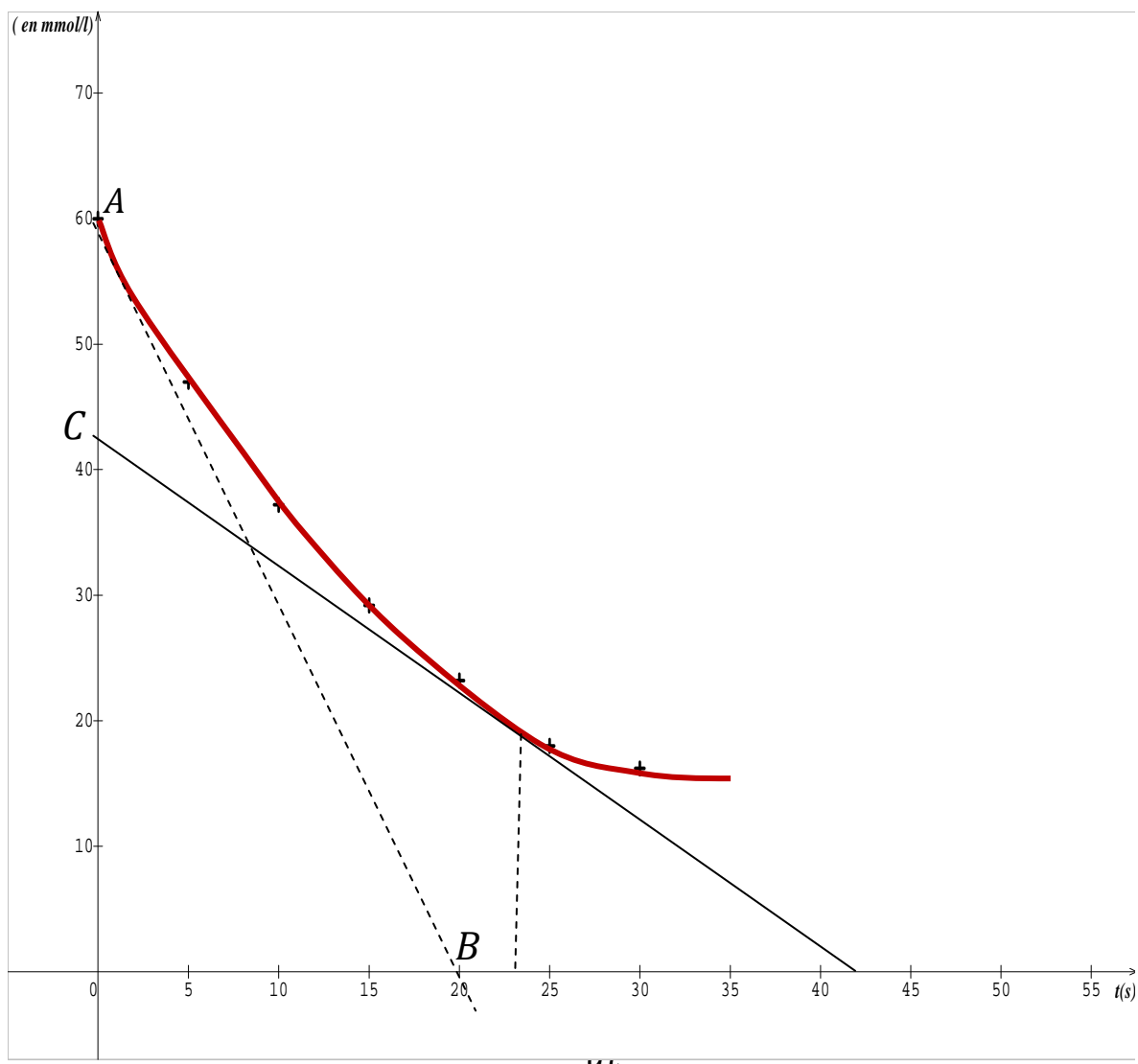
$$\text{D'où : } [H_2O_2]_{rest} = C - \frac{2v_{O_2}}{v_1 \times v_m}$$

- b) Tableau :

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25	30
v_{O_2}	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,02	5,26
$[H_2O_2]$	60	47	37,2	29,2	23,2	18	16,2

Traçons $[H_2O_2] = f(t)$

1cm \rightarrow 5min en abscisse 1cm \rightarrow 10mmol/l en ordonnée



b. Déduisons $v(0)$ et $v(23\text{min})$

$$A(0 ; 60\text{mmol/l}) \text{ et } B(20 \text{ min} ; 0)$$

$$v(t = 0) = \frac{60}{20} = 3\text{mmol/l/min}$$

$$C(0 ; 42)$$

$$v(t = 23\text{min}) = \frac{42}{44}$$

$$v(t = 23\text{min}) = 0,955\text{mmol/l/min}$$

c) vitesse moyenne entre les instants 5min et 10min

$$v_m = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

$$v_m = -\frac{37,2 - 47}{10 - 5}$$

$$v_m = 1,96\text{mmol/l/min}$$

Nom du document : CHIMIE TeS
Répertoire : C:\Users\credo\Desktop
Modèle : C:\Users\credo\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dot
m
Titre :
Sujet :
Auteur : Credo
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 06/01/1980 00:20:00
N° de révision : 18
Dernier enregistr. le : 01/01/1980 11:20:00
Dernier enregistrement par : credo
Temps total d'édition : 628 Minutes
Dernière impression sur : 01/01/1980 11:38:00
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 150
Nombre de mots : 32 214 (approx.)
Nombre de caractères : 177 179 (approx.)