


C1 - LES ALCOOLS



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

1 NOMENCLATURE

Nommer les composés suivants :

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

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

2 NOMENCLATURE

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| a) 2-méthylbutan-1-ol | d) 2-éthyl-3-méthylbutanal |
| b) 3,4-diméthylpentan-2-ol | e) 2,3-diméthylpentan-3-one |
| c) 2,3,4-triméthylpentan-3-ol | f) éthane-1,2-diol |

3 FERMENTATION ALCOOLIQUE

On veut préparer 10 L de vinaigre d'alcool à 10° par fermentation alcoolique du jus de pomme. Calculer la masse de glucose contenue dans la pomme en admettant que le rendement de la transformation du sucre en alcool est de 90%. (masse volumique de l'alcool : $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$). Le degré d'alcool d'une solution alcoolique correspond au nombre de litres de l'alcool pur contenus dans 100 L de solution.

4 EQUATIONS D'OXYDATION MENAGEE

Donner les formules semi-développées et les noms des produits éventuellement formés au cours des réactions :

butan-2-ol \longrightarrow ... ? (oxydant : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; H_3O^+)	méthylpropan-1-ol \longrightarrow ... ? ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès ; H_3O^+)
Diméthylpropanol \longrightarrow ... ? (catalyseur : Cu ; 300°C)	hexan-1-ol \longrightarrow ... ? ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en défaut ; H_3O^+)

5 OXYDATION BRUTALE

On effectue la combustion dans les CNTP de 4 moles de propanone dans un volume de dioxygène de 67,2L.

- 1°) Montrer que cette combustion est incomplète.
- 2°) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- 3°) Quel est le nombre de moles des réactifs restant et des produits formés.
- 4°) Trouver la masse de carbone formé lors de cette combustion.

6 DESHYDRATATION D'UN ALCOOL

- 1°) On déshydrate le 3-méthylbutan-2-ol. Donner la formule et le nom du composé A obtenu sachant que la liaison éthylénique n'est pas en bout de chaîne.
- 2°) On réalise l'hydratation de A. Donner le nom et la formule du composé B obtenu majoritairement.
- 3°) a) Ecrire les FSD de tous les isomères alcools du butan-2-ol.
b) Montrer que sa déshydratation conduit à un mélange de deux alcènes dont l'un est nettement majoritaire.

7

1°) Par oxydation ménagée d'un composé organique A, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et fait rosir le réactif de Schiff. En déduire la nature et les formules générales des corps A et B.

2°) On ajoute à B une solution de dichromate de potassium en milieu acide ; la solution devient verte et on obtient un composé C.

- a) Donner la formule générale de C.
- b) C peut agir sur A ; on obtient du propanoate de propyle. En déduire les FSD et les noms de A, B et C.
- c) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a permis d'obtenir C à partir de B.

8

Un arrêté ministériel limite à 5%, en volume, la proportion d'éthanol ($\rho=790 \text{ kg/m}^3$) incorporée dans les essences d'automobile. En traitant 10 mL de carburant par du permanganate de potassium, on constate que l'oxydation est terminée après addition de $5,6 \cdot 10^{-3}$ mol de l'oxydant. En supposant que seul l'éthanol est oxydé et qu'il donne de l'acide éthanóique,

- a) écrire les demi équations électroniques et l'équation bilan globale ;
- b) calculer la concentration molaire de l'éthanol dans le carburant ;

c) dire si ce carburant est conforme à la législation

9 REACTION AVEC LE SODIUM

On place 1,80 g d'un alcool A saturée et non cyclique dans un tube à essais avec un excès de sodium. Le volume du gaz dégagé est mesuré 336 mL (dans les CNTP).

1°) Ecrire l'équation de la réaction.

2°) Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'alcool.

3°) Donner la FSD et le nom de l'alcool sachant qu'il se forme de façon majoritaire au cours de l'addition d'eau sur l'alcène correspondant.

10 HYDROLYSE D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

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

1) Quelle fonction chimique possède A ?

2) La formule de C est $C_2H_4O_2$. Donner son nom et écrire sa formule semi-développée.

3) Quelles sont les caractéristiques de la réaction ci-dessus ?

4) Quelle est la formule brute de D ? Sachant qu'il comporte un noyau benzénique, écrire sa FSD.

5) Ecrire la formule semi-développée de A.

11 HYDROLYSE - DESHYDRATATION - DOSAGE

L'hydrolyse de 16,4 g d'un ester E donne 12,28 g d'un composé A et un monoacide carboxylique B. une masse de 0,06 g de B est dosée par 20 mL d'une solution 0,5 M de soude. A est chirale. La déshydratation de A donne un hydrocarbure éthylénique C dont l'oxydation donne entre autre de l'acide benzoïque. Identifier A, B, C et E.

12 IDENTIFICATION D'UN ALCOOL (E.M.S ; 2004)

1°) Un composé organique A a pour formule $C_xH_yO_z$. La combustion complète de 3,52 g de A donne 5 L de d'oxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d = 3,04$ dans les conditions où le volume molaire est $25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.a) Ecrire l'équation de la réaction de combustion.

1.b) Déterminer la FB de A.

1.c) Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les FSD possibles de A et les nommer.

2°) Afin de déterminer la FSD exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. La solution oxydante étant utilisée en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la DNPH.

2.a) Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?

2.b) B, dont la molécule est chirale, peut réduire une solution de permanganate de potassium. Donner la FSD et le nom de B. Préciser la FSD et le nom du composé C obtenu lors de la réaction de B avec l'ion permanganate.

2.c) Quelles est la FSD de A ?

13 OXYDATION CATALYTIQUE D'UN MELANGE

Un mélange d'éthanol et d'éthanal est intégralement oxydé en acide éthanoïque par le dioxygène de l'air en présence de cuivre. La réaction étant supposée totale, il faut 75 cm^3 d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium pour doser le dixième de la solution obtenue à partir de 34 g de mélange.

Quelle est la composition du mélange ?

C2 - LES AMINES

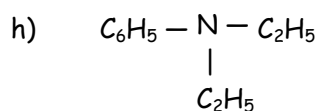
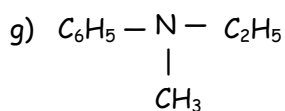
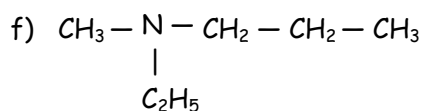
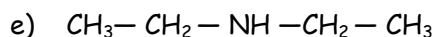
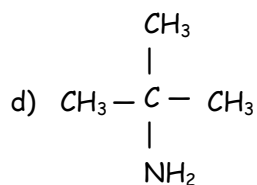
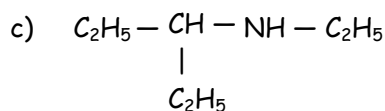
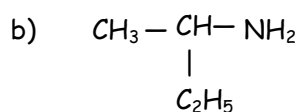
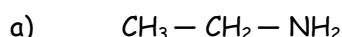


TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

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

1 NOMENCLATURE

Nommer les composés suivants :



2 NOMENCLATURE

Écrire les formules semi-développées des composés suivants :

a) méthylamine ou méthanimine

b) 2-éthylbutylamine

c) N,N-diméthyléthylamine

d) cyclohexylamine

e) isopropylamine (ou 1-méthyléthylamine)

f) N-méthylpentan-3-amine

g) iodure de tétraméthylammonium

h) bromure de diméthyl-éthyl-phénylammonium

i) diphenylamine

j) N-méthylpropanamine

3 Nomenclature et classes des amines

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

4 PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

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

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

5 FORMULE BRUTE ET CLASSES DES AMINES

Trouver la formule brute des amines $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$. x et y étant des nombres entiers. Cette formule brute est-elle la même dans le cas d'une amine primaire, secondaire, tertiaire ?

PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

6 ACTION DE L'AMMONIAC SUR UN HALOGENURE D'ALKYLE

On envoie un courant d'ammoniac en excès dans une solution contenant de l'iodométhane. Quels sont tous les composés qui sont susceptibles de se former dans le milieu réactionnel ?

7 DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE

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

- 1) Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- 2) Une masse $m = 15$ g d'une telle amine contient 2,9 g d'azote.

2.a- Déterminer la formule brute de l'amine.

2.b- Ecrire les formules développées des isomères possibles des monoamines primaires compatibles avec la formule brute trouvée.

- 3) On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée.

3.a- Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.

3.b- On verse quelques gouttes de phénolphtaléine dans un échantillon de la solution préparée.

Quelle est la coloration prise par la solution ?

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

8 DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE AROMATIQUE

On considère une amine aromatique de formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ ne comportant qu'un seul cycle.

- 1) Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.
- 2) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08 %.

2.a- Déterminer n .

2.b- Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.

3) L'un des isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par de l'iodométhane ? On supposera que l'amine de départ est en excès.

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

10 DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE

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

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

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

2.a- Ecrire l'équation de la réaction.

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

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

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

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

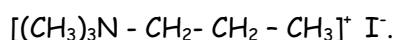
11 DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE

Une amine A de formule brute $C_4H_{11}N$ réagit sur l'iodoéthane en au moins deux étapes.

1) Que peut-on en conclure quant à la classe de l'amine ?

2) Lors de l'action de l'iodoéthane sur A, on constate qu'une mole de A peut fixer deux moles d'iodoéthane. La classe de l'amine est-elle totalement déterminée ? Quelles sont les formules semi-développées possibles pour l'amine A ?

3) Quand on fait réagir un excès d'iodométhane sur l'amine A, on obtient un composé de formule :



En déduire la formule semi-développée de A.

4) L'amine a-t-elle des propriétés acido-basiques ? Si oui, quelle en est l'origine ? Quel produit obtient-on par action de A sur une solution de chlorure d'aluminium ?

12

1) Ecrire la formule générale d'une amine primaire saturée contenant x atomes de carbone.

2) une monoamine primaire saturée B contient 23,7% en masse d'azote. Quelle est sa formule brute ?

3) Donner les formules semi-développées possibles pour B.

4) Identifier B sachant que l'atome de carbone lié à l'atome d'azote est lié en même temps à deux autres atomes de carbone.

C3 - ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

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

1 Nomenclature et préparation de dérivés d'acides carboxyliques

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

- Chlorure de propanoyle + A \rightarrow propanoate de méthyle + B
- Acide benzoïque + $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{C}$
- Ethanoate de propyle + D \rightarrow éthanoate de sodium + propan-1-ol
- Acide éthanoïque + chlorure d'éthanoyle $\rightarrow \text{E} + \text{HCl}$
- Chlorure d'éthanoyle + N-méthyléthylamine $\rightarrow \text{F} + \text{G}$
- Anhydride éthanoïque + aniline $\rightarrow \text{H} + \text{I}$
- Chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium $\rightarrow (\text{Na}^+ ; \text{Cl}^-) + \text{J}$
- Anhydride éthanoïque + méthanol \rightarrow acide éthanoïque + K
- Acide 2-méthylpropanoïque + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{L} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
- Acide éthanoïque + $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{M} + 2 \text{HPO}_3$

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

On dispose d'un alcool A de formule $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

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

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

1.b- Quel est le nom et la classe de l'alcool A ?

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

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

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

5) On peut obtenir un ester soit :

- par action de D sur A

b) - par action de E sur A

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

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

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

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

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

Donner la formule semi-développée de C en mettant en exergue son groupement fonctionnel. Quel est le nom de la fonction chimique mise en évidence ? Donner le nom de C.

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

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

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

3.b - Comparer cette réaction à celle de A sur le méthanol et conclure.

(D'après Bac D 93 ex Bac S2)

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

1) butan-2-ol

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

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

1.c- La molécule du butan-2-ol est-elle chirale ? Pourquoi ?

Représenter alors, en perspective, les deux formes énantiomères.

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

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

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

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

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

Écrire la formule semi-développée d'un ester isomère de (E) et le nommer.

(Extrait Bac D 95 ex Bac S2)

5 Tests d'identification des produits d'oxydation ménagée

Préparation de dérivés d'acides carboxyliques

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

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

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

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide	DN PH	Réactif de SCHIFF	liqueur de FEHLING
A	solution orange	solution jaune	solution incolore	solution bleue
B	solution verte	solution jaune	solution incolore	solution bleue
C	solution verte	précipité jaune	solution violette	précipité rouge brique
D	solution orange	précipité jaune	solution incolore	solution bleue

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

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

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

2.b- On considère la formation de C à partir de B par action, en milieu acide, du dichromate de potassium. Écrire les demi-équations électroniques des couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et C/B ; en déduire l'équation résumant la réaction d'oxydoréduction.

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

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

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

6 Synthèse d'un ester

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- réagit avec une solution de D. N. P. H. ;

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

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

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

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

2) Détermination de la formule de A.

La composition centésimale massique du composé A est la suivante :

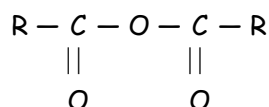
carbone : 48,6 % ; hydrogène : 8,1 % ; oxygène : 43,2 %.

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

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

8 Hydrolyse d'un anhydride d'acide

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



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

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

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

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

9 Préparation d'un savon

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

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

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

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

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

Quel est le nom général donné au produit S ?

3.b- Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

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

10 Synthèse d'un médicament

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

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

11 Synthèse d'un médicament

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

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

- 1) Retrouver les formules serni-développées et nommer l'acide carboxylique et l'amine dont il est issu.
- 2) Proposer une méthode de synthèse rapide et efficace de l'acétanilide et écrire l'équation correspondante (on envisagera deux possibilités).
- 3) Dans un réacteur on introduit $V_1 = 15 \text{ mL}$ d'anhydride éthanoïque et un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'aniline $C_6H_5NH_2$ et un solvant approprié. Après expérience la masse d'acétanilide pur isolé est de $m = 12,7$ grammes.

3.a- Rappeler l'équation de la synthèse.

3.b- Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'un de ces réactifs est en excès.

3.c- Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au réactif limitant.

(Extrait Bac S2 98)

12 Synthèse d'une amide

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

- 1) Donner la formule semi-développée des deux composés A et B. A quelles familles appartiennent-ils ?
- 2) Plusieurs étapes sont nécessaires afin de réaliser la synthèse de A.

2.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.

2.b- On fait ensuite réagir le composé C avec l'ammoniac. Un composé D, intermédiaire entre C et A, est alors obtenu. Indiquer le nom de D. Écrire l'équation-bilan correspondante. De quel type de réaction s'agit-il ?

2.c- Enfin, la déshydratation du composé D conduit à la formation du composé A. Écrire l'équation de cette réaction.

3) Dans la pratique, il est possible d'utiliser, à la place du composé C, un dérivé E de ce dernier. E est obtenu par action du pentachlorure de phosphore (PCl_5) ou du chlorure de thionyle (SOCl_2) sur C. Donner la formule semi-développée et le nom de E.

13 Préparation de deux amides isomères

(Les parties A et B sont indépendantes.)

Un chimiste réalise deux séries d'expériences aboutissant chacune à la formation d'un composé non cyclique, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, dont la molécule contient deux atomes de carbone tétraédrique.

Partie A

Le produit $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ final obtenu dans cette première partie est noté A. L'addition d'eau sur le propène conduit à une masse $m = 240$ g d'un mélange de deux alcools B et C, dont l'un, B, est primaire et représente 1 % de la masse m .

1) Donner les noms et les formules de B et C, ainsi que la classe de C.

2) Après avoir été séparés l'un de l'autre, les alcools B et C sont respectivement oxydés en D et E par un excès de solution acidifiée de dichromate de potassium.

Donner la formule et le nom des composés organiques D et E.

3) En l'absence de dérivés chlorés, A se prépare en deux étapes à partir de la solution aqueuse de D.

3.a- Écrire l'équation-bilan de chacune des deux étapes.

3.b- Nommer le produit intermédiaire F et le produit final A.

3.c- Calculer la masse maximale de A susceptible d'être obtenue.

Partie B

Un isomère A' de A peut se préparer en deux étapes.

4) L'acide éthanoïque est tout d'abord transformé en chlorure d'acyle G.

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

5) G réagit ensuite avec une amine primaire B pour donner A'.

5.a- Donner le nom et la formule semi-développée de B et de A' après avoir établi l'équation de la réaction.

5.b- Indiquer la propriété de l'atome d'azote de l'amine B mise en évidence au cours de la réaction réalisée.

14 Identification de dérivés d'acides carboxyliques

1) On chauffe un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'acide propanoïque avec de l'oxyde de phosphore P_4O_{10} .

La distillation fractionnée des produits de la réaction permet d'isoler trois composés organiques A, B et C. Tous réagissent vivement avec l'eau :

- A engendre l'acide éthanoïque ;
- B conduit à l'acide propanoïque ;
- C donne naissance à un mélange équimolaire des acides éthanoïque et propanoïque.

1.a- Identifier les composés A et B. Donner leurs formules semi-développées et leurs noms. Écrire les équations de leurs réactions de formation.

1.b- Identifier le corps C. Donner sa formule semi-développée. Écrire l'équation de sa réaction de formation.

2) A réagit sur l'ammoniac pour donner le un composé organique X et l'éthanoate d'ammonium Y. La déshydratation, par chauffage, de Y donne le composé X.

2.a - Écrire les équations traduisant la transformation de A en X et la transformation de Y en X.

2.b- Écrire l'équation globale de la réaction, à chaud, de A sur l'ammoniac. Donner les formule semi-développée et le nom de X. Quelle est sa fonction chimique ?

2.c- Sachant qu'on a obtenu une masse $m = 35,4$ g de X avec un rendement de 85 %, quelle est la masse de composé A utilisée ?

C4-CINETIQUE CHIMIQUE

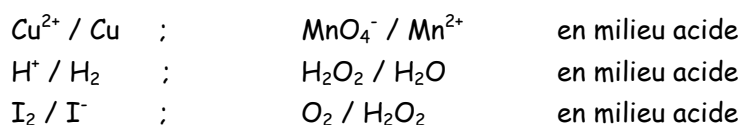


TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

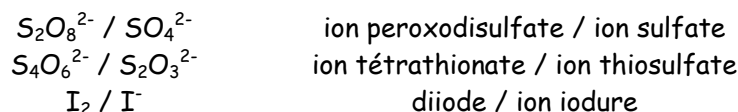
1 Révision sur les réactions d'oxydoréduction

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

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



2) On considère les couples suivants



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

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

2 Oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée

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

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

1) Etablir l'équation de la réaction.

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

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

t en min	1	2	3	4	5	6	7
$[I_2]$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,28	0,51	0,70	0,82	0,93	1,00	1,05

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

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

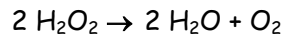
5) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

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

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

3 Dismutation de l'eau oxygénée

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



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

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

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

1.c- Les résultats de l'expérience sont dans le tableau suivant :

t en min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	80
$V(O_2)$ en L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,08									

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

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

- Calculer cette vitesse à la date $t_1 = 10$ min puis à la date $t_2 = 30$ min.

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

2) Une étude complète montre que $v(t)$ est liée à la concentration C par une relation de type :

$$v = k.C \text{ avec } k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.I.}$$

2.a- Cette relation permet-elle de retrouver $v(30 \text{ min})$ de la question 1.d ?

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

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

4 Réaction autocatalytique

A la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium

($K^+ + MnO_4^-$), de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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

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

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

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

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

3) La courbe ci-dessous représente les variations de la concentration $[Mn^{2+}]$ en fonction du temps. Définir la vitesse moyenne de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur entre les dates

$t_0 = 0 \text{ s}$ et $t_2 = 4,5 \text{ s}$.

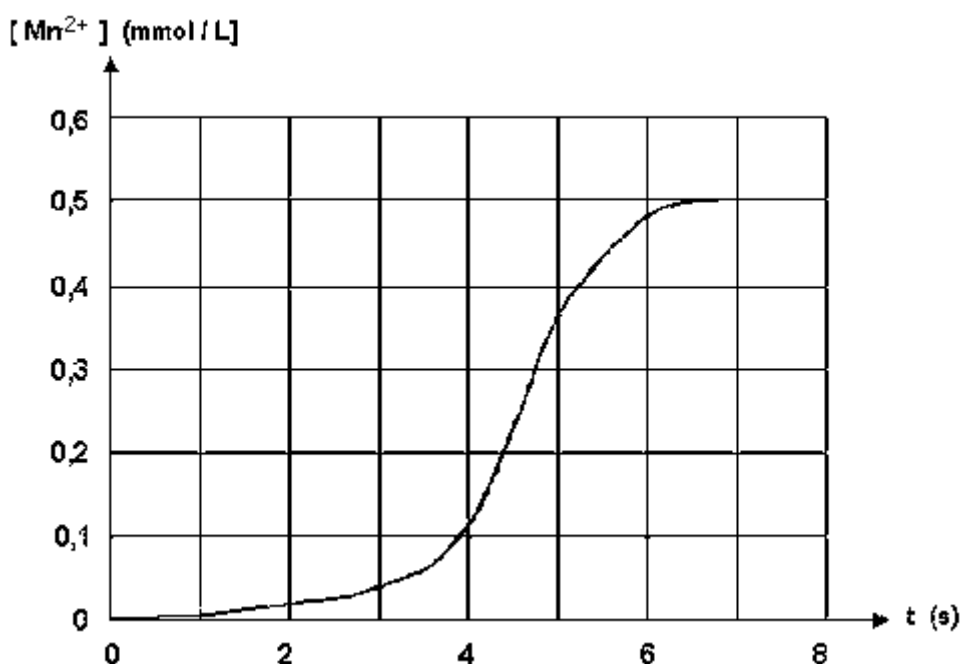
4) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur aux dates

$t_1 = 2 \text{ s}$, $t_2 = 4,5 \text{ s}$ et $t_3 = 5,5 \text{ s}$.

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

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

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

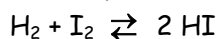


6) Temps de demi-réaction.

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

5 Synthèse de l'iodure d'hydrogène

On se propose d'étudier la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène



Pour ce faire, quatre ballons de 1 L contenant respectivement $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de diiode et $5 \cdot 10^{-3}$ mole de dihydrogène sont maintenues à 350°C dans une étuve. A différents instants, les ballons sont retirés puis refroidis aussitôt ; on dose alors le diiode restant dans chaque ballon par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon.

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

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

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

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

On donne : $E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

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

3)

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

3.2 - Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène

3.2.a - A la date $t = 100$ min

3.2.b - Au temps de demi réaction : $\tau_{1/2}$

3.2.c - Comparer les valeurs trouvées. Interpréter. (**Bac S1 S3 98**)

6

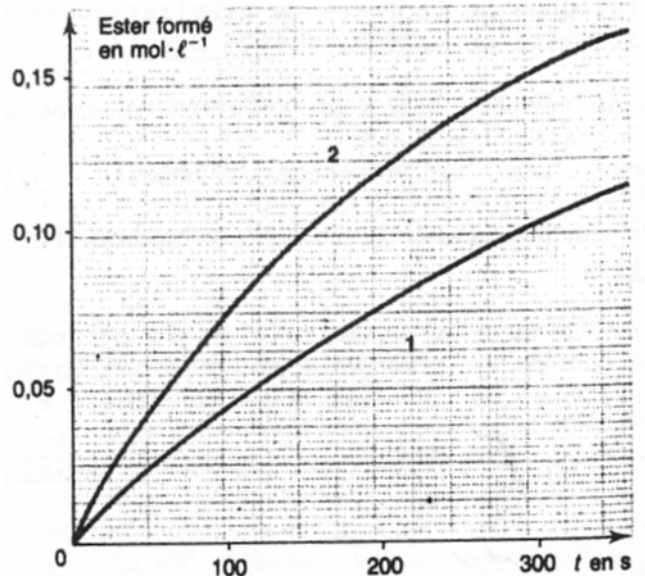
1) A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

2) Préciser les caractères de cette réaction.

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

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

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



3.a- Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$.

On expliquera la méthode utilisée.

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

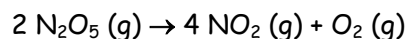
3.c- Déterminer les concentrations, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas.

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

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

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

Le pentoxyde de diazote N_2O_5 se décompose selon la réaction :



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

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
P_t (bar)	0,746	0,756	0,766	0,783	0,797	0,807	0,814	0,820	0,822	0,825
$[\text{NO}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)										

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

1.1- Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O_2 et de dioxyde d'azote NO_2 apparues au même instant.

1.2- En déduire, en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.

2) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

2.1- Exprimer alors n en fonction de P_t et P_0 et n_0 quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.

2.2 - Compléter le tableau.

2.3 - Vitesse de formation de $[NO_2]$ en fonction du temps.

2.3.a - Tracer la courbe donnant les variations de la concentration $[NO_2]$ du dioxyde d'azote formé en fonction du temps.

Echelles : 1 cm pour 20 s et 2 cm pour 1 mmol.L^{-1} .

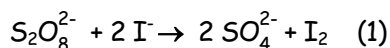
2.3.a - Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant $t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$.

2.3.b - Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date

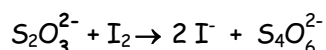
$t = 240 \text{ s}$.

(D'après Bac S1S3 1999)

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



Si on verse à l'avance une quantité de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans le milieu réactionnel, il réagit avec le diiode formé selon l'équation-bilan :



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

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

- 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique 1 mol.L^{-1}

- Assez d'eau pour considérer le volume constant.

- 2 mL de thiosulfate de sodium de même concentration molaire volumique que la solution d'iodure de potassium.

A l'instant de date $t = 0$, on ajoute 2 mL de peroxodisulfate à 5 mol.L^{-1} ; à l'instant de date $t_1 = 52 \text{ s}$ apparaît la coloration du diiode, on ajoute alors 2 mL de thiosulfate qui fait disparaître la coloration brune ; elle réapparaît à la date $t_2 = 147 \text{ s}$. On ajoute encore 2 mL de solution de thiosulfate ; ainsi de suite. Ce qui permet de dresser le tableau de mesures ci-dessous :

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

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

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

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

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

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

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

1) Donner la formule semi-développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.
Donner les représentations spatiales des deux énantiomères.

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

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

A une date t, on prélève un tube qu'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique C_b = 10⁻² mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

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

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

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

Echelle : 1 cm ↔ 10 min et 1,5 cm ↔ 10⁻⁴ mole.

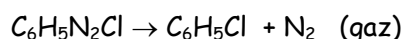
3.b - Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer graphiquement.

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

10 On donne : Masses molaires en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14

Constante des gaz parfaits R = 8,2.10⁻² L.atm/mol.K

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

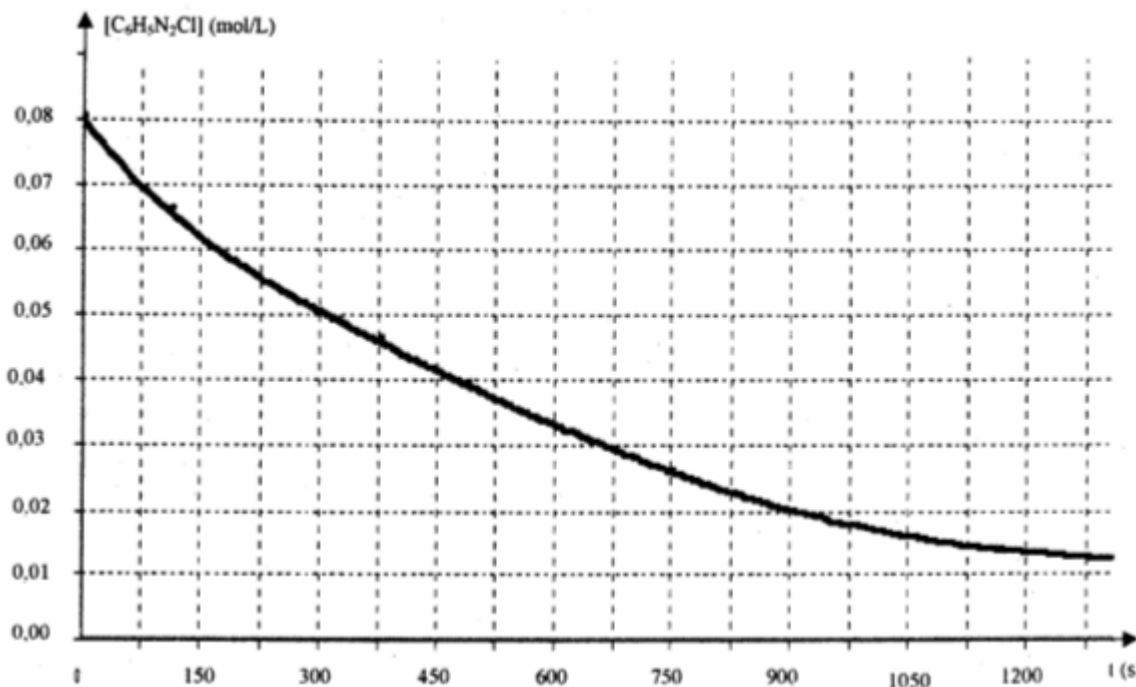


Le diazote formé, très peu soluble dans l'eau, se dégage. La mesure du volume x de diazote dégagé à température et sous pression constantes permet de suivre le déroulement de la réaction. On utilise un volume $V = 35 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de benzène diazonium à $11,25 \text{ g.L}^{-1}$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

- 1) Vérifier que la concentration initiale du chlorure de benzène diazonium vaut $C_0 = 8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) Montrer que la concentration $[C_6H_5N_2Cl]$ de la solution de chlorure de benzène diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de C_0 et x par la relation :

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

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



- 3.a- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction τ .
- 3.b- Calculer le volume x de diazote dégagé à la date τ .
- 3.c- Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium puis la déterminer à $t_1 = \tau$ et à $t_2 = 0,25 \text{ h}$.
- 3.d- Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre t_1 et t_2 ?

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

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

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

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

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

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

2)

2.a- Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation précédemment écrite,

établir les relations : $x = \frac{V(\text{H}_2)}{12}$ et $C_R = 0,5 - 25x$.

(x est en mol, $V(\text{H}_2)$ en L et C_R en mol.L^{-1})

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

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$V(\text{H}_2)$ (mL)	0	57,6	96	124,8	144	1631,2	177,6	187,2	201,6
x (mol)									
C_R (mol.L^{-1})									

3)

3.a- Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions H_3O^+ entre les dates $t_1 = 200 \text{ min}$ et $t_2 = 500 \text{ min}$.

3.b- Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium $V(\text{H}_3\text{O}^+)$ à la date

$t_1 = 200 \text{ min}$.

4)

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

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

5)

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

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

C5 - Autoprotolyse de l'eau - PH d'une solution aqueuse Indicateurs colorés



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

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

1) Pour quelles valeurs du rapport des concentrations $\frac{[A]}{[B]}$ peut-on dire que l'espèce chimique A est ultraminoritaire par rapport à l'espèce chimique B ?

2) Dans quelles conditions le produit ionique de l'eau prend la valeur $K_e = 10^{-14}$?

3) Une solution aqueuse a été réalisée par dissolution de chlorure de sodium NaCl et de chlorure de calcium CaCl_2 dans l'eau. Ecrire l'équation traduisant l'électroneutralité de la solution.

4) Répondre par vrai (V) ou faux (F) puis justifier.

Une solution est dite neutre si :

	V	F
a) le nombre de charges positives contenues dans la solution est égal au nombre de charges négatives.		
b) Le pH de cette solution est égal à 7.		
c) le nombre d'ions hydronium H_3O^+ est égal au nombre d'ions hydroxyde OH^- contenus dans la solution.		

5) Une solution S_1 possède une concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On prélève 50 mL de S_1 auxquels on ajoute 450 mL d'eau distillée. On obtient une solution S_2 de concentration C_2 .

On dilue 25 fois la solution S_2 . On obtient une solution S_3 de concentration C_3 .
Calculer les concentrations C_2 et C_3 des solutions diluées.

6) A 25°C , une solution aqueuse S est telle que $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = 6,5 \cdot 10^2$

- 1) Calculer les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- .
- 2) Calculer le pH de la solution S.

7) Une solution d'acide chlorhydrique a un pH = 2,4.

1) Dans un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de cette solution chlorhydrique, on ajoute un volume $V_2 = 5 \text{ cm}^3$ d'eau pure. Quel est le pH final ?

2) Quel volume d'eau V faudrait-il verser dans un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution initiale pour que le pH augmente de 1 unité ?

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

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

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

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

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

9 Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'ammoniac, on peut lire :

$$\text{NH}_3 \begin{cases} \text{Masse molaire : } 17 \text{ g/mol} \\ \text{Masse volumique : } 450 \text{ kg/m}^3 \\ \text{Pourcentage massique : } 33 \% \end{cases}$$

1) Quel volume V faut-il prélever pour préparer 500 mL d'une solution S de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$?

2) Décrire le mode opératoire pour préparer les 500 mL de S . (quelques schémas clairs et annotés sont suffisants).

3) La solution a un $\text{pH} = 11,1$ à 25°C . Calculer les concentrations et les quantités de matière des ions H_3O^+ et OH^- présents dans S .

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

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

2) Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 .

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

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

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

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

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

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

Indicateur	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune

Bleu de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune

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

3) Après détermination du pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre, on calcule la valeur de la concentration en ions hydroxyde. On trouve $[OH^-] = 2.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

11 Ionisation de l'ammoniac en solution aqueuse

Pour étudier l'ionisation de l'ammoniac en solution aqueuse, on prépare des solutions ayant toutes la même molarité totale : $[NH_3] + [NH_4^+] = C_0 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ en diluant des quantités croissantes de chlorure d'ammonium dans des solutions d'ammoniac de molarités croissantes. On dispose ainsi de 10 solutions numérotées de n=1 à n=10, la solution de rang n ayant une concentration de n/100 (en mol/dm³) en ammoniac et de (10-n)/100 en chlorure d'ammonium.

1°) a) Écrire les équations d'ionisation dans l'eau de l'ammoniac et du chlorure d'ammonium. b) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution n. c) Ecrire les relations algébriques liant entre elles les molarités de ces espèces chimiques.

2°) On mesure les pH de toutes ces solutions avec un pH-mètre donnant une précision de 0,05 unité de pH :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	8.30	8.65	8.90	9.10	9.25	9.45	9.60	9.85	10.20	11.10

a) Montrer que dans toutes ces solutions, $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$.

b) Exprimer en fonction de n et $[OH^-]$ les molarités de l'ammoniac et des ions ammonium, ainsi que le rapport de ces deux dernières concentrations.

C6- Acides forts - bases fortes

Réaction entre un acide fort et une base forte - Dosage



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

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

Le volume molaire sera pris égal à $24,8 \text{ L}$ à 25°C sous la pression de 1 bar .

Les mesures de pH se font toutes à 25°C .

1 Questions de cours

- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution en solution aqueuse d'un acide fort.
- Donner la relation entre le pH d'une solution aqueuse d'acide fort et la concentration C_A de cet acide pour $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < C_A < 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
- Dans quel domaine de concentration C_A la relation, à 25°C , $\text{pH} = 14 - \log C_A$ est-elle valable ?
- Définir un acide fort.

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

Le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort AH est égal à $2,7$; Calculer sa concentration C_A .

- Quelles sont les mesures de sécurité à prendre lors de la manipulation d'acides forts et de bases fortes de concentration supérieure à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
- On verse progressivement n_B moles d'une base forte dans une solution aqueuse contenant n_A moles d'un acide fort et quelques gouttes de bleu de bromothymol. Quand observe-t-on le virage de l'indicateur ?

g) Qu'est-ce que l'équivalence ?

Comment détermine-t-on pratiquement le point équivalent ?

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

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

Solutions d'acide fort et Solutions de base forte

Exercice 1 : Préparation de solutions aqueuses d'acide fort et de base forte

1°) On dissout un volume $V = 3,36 \text{ L}$ de chlorure d'hydrogène gazeux supposé parfait et pris à la pression de 1 bar et à la température de 25°C , dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau pure. Puis on dilue la solution obtenue à 15 L .

- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.
- Déterminer la quantité de matière de HCl dissoute ; en déduire le pH de la solution.

2°) On dissout dans 500 mL d'eau 2 mg d'hydroxyde de sodium solide. Quel est le pH de la solution obtenue ?

2 Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

On dissout un volume $V = 3,36$ L de chlorure d'hydrogène, pris à la pression de 1 bar et à la température de 25°C , dans $V = 50$ mL d'eau pure. On assimile le gaz à un gaz parfait. La dissolution n'entraîne pas de changement de volume.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.
- 2) Déterminer la quantité de matière de HCl dissoute. En déduire le pH de la solution.

3 Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium

On dissout dans un volume $V = 500$ mL d'eau une masse $m = 2$ mg d'hydroxyde de sodium solide. Quel est le pH de la solution obtenue ?

4 Préparation d'une solution d'acide bromhydrique

Une solution de 1 L d'acide bromhydrique (qui est un acide fort) a un $\text{pH} = 3$.

Quel volume de bromure d'hydrogène (considéré comme un gaz parfait) a-t-il fallu dissoudre dans 1 L d'eau pure pour obtenir cette solution ?

5 Préparation d'une solution d'hydroxyde de potassium

Le pH d'une solution de 1 L d'hydroxyde de potassium (qui est une base forte) vaut 9,5. Quelle masse de KOH a-t-il fallu utiliser pour obtenir une telle solution ?

6 Dilution et pH

On considère une solution aqueuse d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) de volume $V_A = 50$ mL et de concentration

$C_A = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est 3,2.

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

7 Ion éthanolate

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

- 1) L'ion éthanolate est-il une base forte ? Si oui, écrire l'équation de sa réaction avec l'eau pure.
- 2) On prélève 10 mL de la solution et on complète avec 90 mL d'eau pure. Quel est le pH de la solution finale ?

8 Indicateur coloré et dilution

On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On lui ajoute quelques gouttes d'hélianthine.

- 1) Quelle est la couleur de la solution ?
- 2) On prélève un volume $V_A = 20$ mL de cette solution et on rajoute 780 mL d'eau pure. Quelle est alors la couleur de la solution ?

9 Acide sulfurique

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

1) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau pure.

2) On veut préparer 10 L d'une solution A de H_2SO_4 de pH égal à 3,2. Pour cela, on part d'une solution commerciale de H_2SO_4 de densité (par rapport à l'eau) $d = 1,815$ et contenant 90 % d'acide pur H_2SO_4 (pourcentage en masse). Quel volume de cette solution commerciale doit-on utiliser ?

3) On mélange 200 mL de cette solution A avec 550 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les quantités de matière des différentes espèces en solution ainsi que le pH de la solution finale.

10 Un acide fort en solution aqueuse

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

1) En utilisant le fait que dans une solution, il y a autant d'ions positifs que d'ions négatifs et que l'élément Cl est susceptible de se retrouver sous la forme d'ions Cl^- uniquement, calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. En déduire la valeur du produit ionique de l'eau. Commenter le résultat.

2) Comment expliquer le fait que le pH soit de 6,8 et non de 7 comme le donnerait la formule $pH = pC_A$?

Mélanges d'acides forts et de bases fortes

11 Mélanges d'acides

1) On mélange, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH = 2,7$ et un volume $V_2 = 300 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH = 4$. Quel est le pH de la solution finale ?

2) On mélange un volume $V_3 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide iodhydrique HI (acide fort) de pH inconnu et un volume $V_4 = 150 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH = 4,5$. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 3,2. Quel est le pH inconnu ?

12 Potasse et acide iodhydrique

On mélange un volume $V_B = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de potassium ou potasse ($K^+ + OH^-$) de concentration C_B inconnue et volume $V_A = 10 \text{ mL}$ d'acide iodhydrique ($H_3O^+ + I^-$) de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange a un $pH = 10$.

1) Ecrire l'équation de la réaction et calculer les quantités de matière puis les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.

2) Déterminer C_B et en déduire le pH de la solution initiale d'acide iodhydrique.

3) Quel volume V d'acide iodhydrique doit-on rajouter pour atteindre l'équivalence ?

Que vaut alors le pH ?

13 Acide bromhydrique et soude

On mélange un volume $V_A = 50 \text{ mL}$ d'acide bromhydrique ($H_3O^+ + Br^-$), de $pH = 2,3$ et volume $V_B = 50 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium de pH inconnu.

1) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu.

2) Quel devrait être le pH de la solution de soude pour que le pH du mélange soit égal à 7 ?

3) On suppose cette condition réalisée. Si on ajoute $V' = 5 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium au mélange précédent, quel sera le pH final ?

14 Mélange d'éthanolate de sodium et d'acide chlorhydrique

On mélange $V_B = 20$ mL d'une solution d'éthanolate de sodium de concentration $C_B = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ avec $V_A = 30$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

- 1) Quel est le pH des deux solutions avant leur mélange ?
- 2) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
- 3) Calculer les quantités de matière puis les concentrations des espèces présentes en solution. La solution obtenue est-elle acide ou basique ? Déterminer son pH.

15 Divers mélanges contenant de l'acide chlorhydrique

1) On considère un volume $V = 30$ mL d'une solution A dans laquelle on a mélangé des volumes égaux d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide bromhydrique, de concentration identique C . On ajoute à cette solution un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 0,01$ mol.L⁻¹. Le nitrate d'argent est alors largement en excès. On obtient un précipité blanc de masse $m = 14,34$ mg.

1.a- Déterminer la quantité de matière d'ions Cl⁻ présents dans la solution A.

1.b- Quelle était la concentration C des solutions d'acides avant le mélange ?

1.c- Quel est le pH de la solution A ?

2) On mélange un volume $V_A = 150$ mL d'acide chlorhydrique de pH égal à 3 et un volume $V_B = 50$ mL de chlorure de potassium de concentration $C_B = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On ajoute à cette solution 50 mL d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Quelle est la quantité de matière de chlorure d'argent formé ainsi que la concentration de tous les ions restant en solution ? En déduire le pH.

Dosage d'un acide fort par une bases forte et vice-versa**16 Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par la soude**

Dans un bécher contenant un volume $V_A = 100$ mL d'acide chlorhydrique, on verse, à l'aide d'une burette, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1$ mol.L⁻¹. Le tableau ci-dessous indique pour différentes valeurs du volume V_B en mL de la solution de base versée, les valeurs correspondantes du pH.

V_B (mL)	0	1,5	3	5	7	7,5	8	8,5	8,7	9	9,3	9,5	10	10,5	11	13
pH	2,1	2,2	2,3	2,4	2,7	2,8	3,0	3,4	3,7	7,0	10,0	10,4	10,8	11,0	11,2	11,4

- 1) Construire le graphique $\text{pH} = f(V_B)$ sur papier millimétré, en indiquant l'échelle.
- 2) Déterminer la concentration C_A , en mol.L⁻¹, de la solution d'acide chlorhydrique utilisée.
- 3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion hydroxyde et l'acide chlorhydrique.
- 4) Parmi les trois indicateurs colorés cités ci-dessous quels sont ceux qui pourraient servir au dosage

de l'acide ? Comment serait repéré le volume équivalent ?

Indicateurs	Valeurs du pH				
Hélianthine	rouge	3,1	orange	4,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0	vert	7,6	bleu
jaune d'alizarine	jaune	6,0	vert	7,6	bleu

Réponses : 2) $pH_E = 7$; $V_{bE} = 9,0 \text{ mL}$; 3) $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; 4) Bleu de bromothymol ; virage du jaune au bleu.

17 Analyse d'une solution d'acide chlorhydrique

On peut lire sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique les données suivantes :
« masse volumique : $1\,190 \text{ kg.m}^{-3}$; pourcentage en masse d'acide pur : 37 % ».

1) On extrait de cette bouteille un volume $V = 3,23 \text{ mL}$ de solution, qu'on complète à 400 mL avec de l'eau pure. Calculer la concentration C_A de la solution ainsi préparée.

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

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

$V_A \text{ (mL)}$	6,2	6,4	6,6	6,8	7	7,5	8	9	10	11	12	13
pH	4,0	3,7	3,5	3,4	3,3	3,1	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4

2.a- Construire la courbe $pH = f(V_A)$.

2.b- Déterminer le volume d'acide à l'équivalence ainsi que la concentration de la solution d'acide.
Conclure.

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

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

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

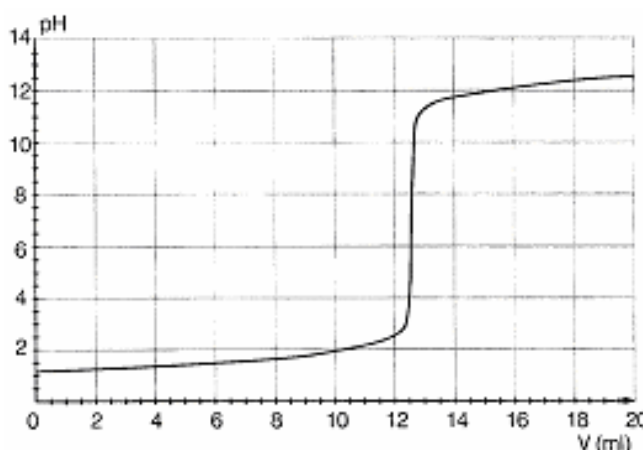
18 Dosage de l'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ par la soude

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

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

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

1) La solution de soude, utilisée pour le dosage, a été préparée à partir d'une solution commerciale de concentration $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



Décrire les différentes opérations à réaliser pour préparer 500 mL de solution de concentration $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose du matériel suivant :

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

2) Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.

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

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

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

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

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

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

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

6) Déterminer la quantité d'acide sulfamique contenu dans l'échantillon et la masse correspondante. En déduire, exprimé en pourcentage, le degré de pureté en acide sulfamique du détartrant étudié.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

20 Dosage d'une solution de monoacide fort par la soude

Masses molaires en g.mol^{-1} : Na : 23 ; O : 16 ; H : 1

Dans un laboratoire on dispose des produits suivants :

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

1) Montrer que sa concentration molaire volumique, C_b de la solution S d'hydroxyde

de sodium peut s'écrire : $C_b = \frac{167}{40} \rho$. (ρ étant exprimée en kg.L^{-1})

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

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

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

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

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

3.c- Calculer la concentration C_a de la solution sulfurique.

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

C7 - ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES COUPLES ACIDE-BASE & CONSTANTE D'ACIDITE



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$.

Les solutions sont prises à 25°C .

1 Questions de cours

- Définir ce qu'est un acide de Brønsted, une base de Brønsted. Citer quelques exemples courants.
- Qu'est-ce qu'un acide faible ? Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.
- L'éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) a un $\text{p}K_a = 10,7$. Quelle est l'espèce chimique prédominante dans une solution de pH : 2,7 ? 10,7 ? 12,8 ?
- Comparer l'acidité de l'acide fluorhydrique HF ($\text{p}K_a = 3,2$) et de l'acide cyanhydrique HCN ($\text{p}K_a = 9,2$). Que dire de la basicité de leurs bases conjuguées ?
- Quels sont les couples de l'eau ? Quels sont les $\text{p}K_a$ associés ?
- Qu'est-ce qu'un indicateur coloré ?

g) Une solution aqueuse de base, de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un $\text{pH} = 11,7$. S'agit-il d'une base forte ou faible ?

2 Répondre par Vrai (V) ou Faux (F) en mettant une croix dans la bonne case.

	V	F
a) Plus un acide faible est dilué, plus il se comporte comme un acide fort.		
b) Les espèces présentes dans une solution d'acide éthanóique sont seulement CH_3COO^- , H_3O^+ et OH^- .		
c) Une solution aqueuse d'un acide AH de concentration $C_a = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 3,8$. Il s'agit donc d'un acide faible.		
d) Plus un acide est fort, plus son pK_a est grand.		
e) Plus une base est forte, plus elle est dissociée en solution aqueuse.		
f) Une solution pour laquelle $\text{pH} = \text{pK}_a$ contient autant de moles de l'espèce HA (resp. BH^+) que de moles de l'espèce A^- (resp. HA_{aq}).		
g) Une base est d'autant plus forte que le pK_a du couple considéré est petit.		
h) L'aniline, dont le pK_a du couple est 4,6 est une base plus faible que l'ammoniaque ($\text{pK}_a = 9,2$).		

3 pK_a du couple HF/F^-

Le pH d'une solution d'acide fluohydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 2,6. Calculer la constante d'acidité K_a du couple HF/F^- , ainsi que son pK_a .

4 Calcul de la constante d'acidité K_a à partir du pH et des concentrations initiales

Le pH d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 7,9. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire la constante d'acidité K_a du couple $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$, ainsi que son pK_a .

5 Calcul de la concentration initiale en fonction du pH et de pK_a

Donnée : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$

Une solution d'acide éthanóique de concentration C_b a un $\text{pH} = 3,9$. Calculer la concentration C_a de cette solution.

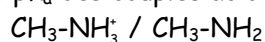
6 MELANGE D'ACIDE ETHANOÏQUE ET D'ETHANOATE DE SODIUM

On mélange 20 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_a = 30 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium obtenue en dissolvant une masse $m = 656 \text{ mg}$ d'éthanoate de sodium dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure.

Quel est le pH de la solution ?

7 pH de solutions d'acide et de base

Données : Les pK_a des couples acido-basiques



4,8.

ion méthylammonium / méthylamine acide éthanóique / ion éthanoate

On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous. Les solutions sont de même concentration molaire.

Numéro du bécher	1	2	3	4	5
Nom du composé	Acide nitrique	Chlorure de méthylammonium	Ethanoate de sodium	Hydroxyde de sodium	Acide éthanóïque

- 1) Ecrire les équations-bilans des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.
- 2) Classer, par ordre de pH croissant, les cinq solutions. Justifier ce classement, sans calcul.

8 Calcul du pH d'un acide faible à partir du pK_a et de sa concentration C_a

Donnée : $pK_a(CH_3COO^-/CH_3COOH) = 4,8$

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

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.
- 2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'acide n'est ni trop diluée ni trop concentrée.
- 3) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanóïque dans cette solution.

9 Calcul du pH d'une base faible à partir du pK_a et de sa concentration C_b

Donnée : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

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

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'ammoniac n'est ni trop diluée ni trop concentrée.
- 3) Calculer le coefficient d'ionisation β de l'ammoniac dans cette solution.

10 Détermination expérimentale du pK_a d'un couple acido-basique

On souhaite étudier le couple acido-basique ion éthylammonium/éthylamine ($C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$) noté ensuite BH^+/B .

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'eau sur le chlorure d'éthylammonium.
- 2) On place dans un bécher un volume $V_a = 50 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'éthylammonium de concentration $C_a = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute à l'aide d'une burette un volume V_b d'une solution aqueuse d'éthylamine de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On relève à chaque fois le pH.

V (mL)	5	10	15	20	25	30	35
pH	10,1	10,4	10,5	10,7	10,8	10,9	11,0

2.a- Tracer la courbe $pH = f\left(\log \frac{[B]}{[BH^+]}\right)$ et déterminer son équation.

2.b- En déduire la valeur du pK_a du couple BH^+/B .

11 Comparaison de la force de deux acides faibles

Une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse d'acide éthanóïque à $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont le même pH, égal à 3,0.

- 1) Ecrire pour chaque acide l'équation-bilan de sa réaction de dissociation dans l'eau.
- 2) Dire qualitativement lequel de ces deux acides est le plus dissocié.
- 3) Calculer le coefficient de dissociation de chaque acide.

12 Coefficient de dissociation et dilution

Donnée : Acide éthanóïque $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Une solution est formée d'acide éthanóïque à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On en prélève 10 mL et on complète à 100 mL avec de l'eau pure. On obtient ainsi une solution S'. On prélève 50 mL de S' et on complète à 500 mL toujours avec de l'eau pure. On obtient la solution S''.

- 1) Calculer la concentration de chaque solution S' et S''.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.
- 3) Calculer pour les trois solutions le coefficient de dissociation. Conclure.

13 Etude d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible d'un couple acide-base dont les formes acide et base conjuguées ont des couleurs ou teintes différentes.

L'hélianthine est, en solution aqueuse, un indicateur coloré qui peut être considéré comme un acide faible dont le couple acide/ base sera noté en abrégé HIn/In^- et a un $\text{p}K_a$ égal à 3,8.

- 1) Donner l'équation chimique traduisant la réaction de l'hélianthine avec l'eau.
- 2) Définir la constante K_a et le $\text{p}K_a$ de cet indicateur.
- 3) La couleur d'une solution contenant quelques gouttes d'hélianthine apparaît :

- rouge, couleur de sa forme acide, si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$
- jaune, couleur de sa forme basique, si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

- 4) Dans quel type de dosage l'utilisation de cet indicateur est-elle la plus appropriée :
 - dosage d'une solution d'acide faible par une solution de base forte ?
 - dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort ?

Justifier la réponse à l'aide d'un exemple.

- 5) Pourquoi, lors d'un dosage acide/base colorimétrique, utilise-t-on seulement quelques gouttes d'indicateur coloré ?

14 Détermination expérimentale de la constante d'acidité d'un couple acide-base

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

- 1) Proposer un montage pour réaliser cette expérience.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 3) Soit C la nouvelle concentration de la solution. Etablir la relation entre C , C_0 , V_0 et V .

4) On mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de V. Compléter le tableau et tracer la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$.

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

4.a- Déterminer l'équation de la courbe obtenue.

4.b- Mettre cette équation sous la forme : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{constante} + \text{pC})$.

En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a de l'acide éthanoïque et son $\text{p}K_a$.

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

Couples acide/base :

acide benzoïque/ion benzoate : $\text{p}K_a = 4,2$

couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{p}K_a = 0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $\text{p}K_a = 14$

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

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

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

Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple considéré.

2) On mesure ensuite le pH d'une solution S_2 de benzoate de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $\text{pH} = 8,1$. Le benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

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

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

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

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

3.b- Noter, sur une échelle des $\text{p}K_a$ les différents couples acide/base qui interviennent dans la solution S_1 et dans la solution de soude.

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

- Calculer la constante de cette réaction.

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

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

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

16 Mélange de deux acides faibles

On étudie le comportement de deux acides, l'acide éthanóique CH_3COOH et l'acide méthanoíque HCOOH .

On donne : $\text{p}K_1 = \text{p}K_a$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{p}K_1 = 4,8$;
 $\text{p}K_2 = \text{p}K_a$ pour le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$: $\text{p}K_2 = 3,8$.

On mélange une solution aqueuse d'acide méthanoíque et une solution aqueuse d'acide éthanóique.

1) Préciser, en justifiant, lequel des deux acides est le plus fort.

2) Montrer que, quels que soient les mélanges considérés, on a :
$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = k \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

k étant une constante que l'on déterminera. Montrer que la valeur de cette constante est en accord avec la réponse à la question précédente.

2) On mélange, 0,10 mol d'acide méthanoíque et 0,30 mol d'acide éthanóique ; on complète à 1,0 L avec de l'eau pure. Le pH du mélange est 2,35.

3) En écrivant les équations de conservation de la matière pour HCOOH , d'une part, et CH_3COOH , d'autre part, calculer la concentration molaire volumique de chacune des espèces, sauf de l'eau, présentes dans la solution.

4) En utilisant les résultats précédents, montrer que la solution est électriquement neutre.

17 Détermination du pH d'un mélange de deux acides faibles.

Justification à posteriori d'approximations imposées pour la simplification des équations.

Solutions	Acides	Formules	Constantes d'acidité	pK	Concentrations
S_1	éthanóique	CH_3COOH	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_1 = 4,8$	} Dans le mélange $S_1 + S_2$
S_2	benzoíque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_2 = 4,2$	

Remarques préliminaires : $\Delta \text{p}K < 3$, S_1 et S_2 sont des acides faibles de forces comparables.

Ainsi, les ions H_3O^+ en provenance de S_1 et S_2 seront en quantités comparables dans le mélange. Par ailleurs, on négligera la dissociation de l'eau ; ce qui permettra de négliger $[\text{OH}^-]$ devant les autres concentrations dans l'expression de l'électroneutralité.

$\frac{\bar{C}_1}{K_1} > 10^2$ et $\frac{\bar{C}_2}{K_2} > 10^2$, les acides sont faiblement dissociés et on fera les approximations suivantes :

$$\bar{C}_1 \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ et } \bar{C}_2 \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$\bar{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\bar{C}_2 = 2 \bar{C}_1$ sont les concentrations molaires volumiques respectives dans le mélange de S_1 et S_2 .

1) Tenant compte de ces remarques préliminaires, démontrer que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \bar{C}_1 + K_2 \bar{C}_2}$

2) Dédire le pH du mélange. Le fait d'avoir négligé $[\text{OH}^-]$ devant les autres concentrations se justifie-t-il à posteriori ?

(Extrait Bac CE 1997)

18 Etude d'une solution d'acide benzoíque

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration molaire volumique $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (On posera $pC_a = -\log C_a$ et $C_a = 10^{-pC_a}$). La constante d'acidité de cet acide est $K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$.

- 1) Calculer le pK_a de cet acide ainsi que le pC_a .
- 2) En considérant que la quantité de matière d'ions OH^- présents est négligeable devant celle des ions H_3O^+ d'une part et puis d'autre part C_a très grande devant $[H_3O^+]$, Montrer que $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$; en déduire l'expression du pH de la solution et le calculer.
- 3) Définir le degré d'ionisation d'un acide. Le calculer pour la solution benzoïque.
- 4) On considère, de façon plus générale, un acide de formule AH , de concentration molaire volumique C_a et de constante d'acidité K_a .

4.a- En posant $x = [H_3O^+]$, établir l'équation : $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$

4.b- Dans le cas où la concentration est très inférieure à K_a ($\frac{C_a}{K_a} \ll 1$), montrer que $[H_3O^+] = C_a$

et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?

4.c- Dans le cas inverse ($\frac{C_a}{K_a} \gg 1$), montrer que : $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_a)$. Conclure. (D'après Bac CE

1988)



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

MASSES MOLAIRES EN $G.MOL^{-1}$: $M(H) = 1$; $M(C) = 12$; $M(N) = 14$; $M(O) = 16$
LES MESURES DE PH SE FONT TOUTES A $25^{\circ} C$.

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

Dans un bécher contenant 30 mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_B = 10^{-1} mol.L^{-1}$. A chaque volume d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau de mesures ci-dessous.

V_B (mL)	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

1) Tracer la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_B de base versé.

Echelle : 1 cm pour 5 mL d'hydroxyde de sodium versé

1 cm pour 1 unité pH

2) Déduire graphiquement :

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

2.b- Le pK_a du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.

3) Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté un volume $V_B = 28 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium.

4) On désire réaliser une solution tampon de $\text{pH} = 4$ et de volume $V = 266 \text{ mL}$ à partir de l'acide considéré et de la solution de soude de concentration molaire volumique $C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.a- Rappeler les caractéristiques d'une solution tampon.

4.b- Proposer une méthode pour obtenir cette solution tampon. **(D'après Bac S1S3 98)**

2 Les expériences sont réalisées à 25°C

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique $C_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2,4$.

1) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

2) Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.

3) Donner la définition selon Bronstéd d'un acide.

4) Dans un bécher, on introduit un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution. On y ajoute un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,250 \text{ mol.L}^{-1}$.

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

4.b- Calculer le volume V_E d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence acido-basique. Le pH de solution vaut alors $8,3$. Justifier, simplement, le caractère basique de la solution.

5) A la demi-équivalence le pH vaut $3,8$. Montrer, en utilisant les approximations habituelles que cette valeur du pH est égale à celle du $\text{p}K_a$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

6) Quand V_b devient très grand, largement supérieur à V_E , quelle est, alors, la valeur limite du pH de la solution ?

7) En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher. (Extrait Bac S2 99)

3 Soit une solution d'acide benzoïque C_6H_5-COOH de concentration molaire volumique C_1 .

La constante d'acidité du couple $C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$ est $K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

Soit α le coefficient de dissociation de cet acide.

1) Etablir l'expression de K_A en fonction de α et C_1 .

N.B. : On pourra utiliser avantageusement l'équation de conservation de la matière et l'équation d'électroneutralité. Dans cette dernière on négligera $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$.

2) Calculer α pour : 2.a- $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; 2.b- $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) A un volume V de cette solution acide de concentration molaire volumique $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un même volume V d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire volumique $C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Soit $\bar{\alpha}$ le nouveau coefficient de dissociation de C_6H_5COOH dans le mélange.

3.a - Etablir l'expression de K_A (la constante d'acidité) en fonction de \bar{C}_1 , \bar{C}_2 et $\bar{\alpha}$; \bar{C}_1 et \bar{C}_2 étant respectivement les concentrations de C_6H_5COOH et Cl^- dans le mélange de volume $V_T = 2V$.

N.B. : Même indication que pour la question 2.a.

3.b - Calculer $\bar{\alpha}$. (Extrait Bac S1S3 2000)

4 Un composé organique B a pour formule brute C_2H_7N .

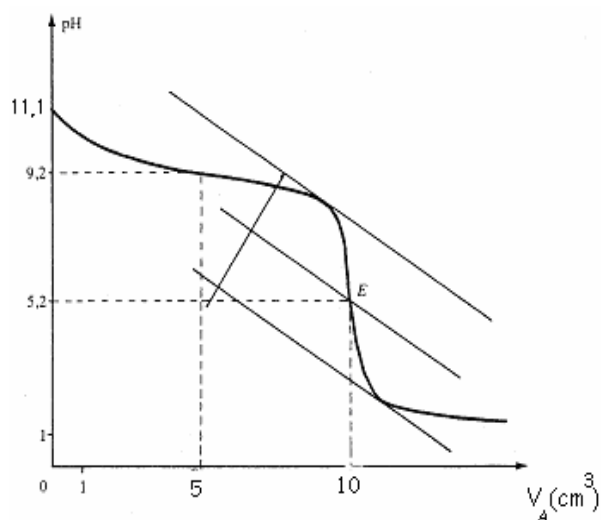
1) Donner les formules semi-développées possibles, les noms et classes de ces isomères.

2) Une solution aqueuse (S) du composé B de concentration molaire volumique $C_b = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 11,8 à $25^\circ C$.

2.a - Le composé B est-il une base faible ou une base forte ? Pourquoi ?

2.b - Déterminer théoriquement la valeur du pK_a du couple acide-base relatif au composé B.

2.c - Pour vérifier la valeur de ce pK_a on procède au dosage d'un volume $V_b = 30$ mL de (S). Ce dosage est réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 0,10$ mol.L⁻¹. La courbe de variation du pH du milieu réactionnel est représentée sur une feuille de papier millimétré ci-jointe.



3) Déterminer graphiquement le point d'équivalence et en déduire ses coordonnées.

- En quoi la courbe $pH = f(V.)$ confirme-t-elle la force de la base B, explicitée à la question 2.a ?
- Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple acide-base relatif au composé B et la comparer à celle déterminée théoriquement à la question 2.b.

4) Lors du dosage de la solution (S), on peut repérer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré.

Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est le plus approprié pour repérer le point d'équivalence ? (Justification à l'appui).

Indicateur	Hélianthine	B.B.T	Phénolphtaléine
Zone de virage	3,1-4,4	6,0-7,6	8,2-10,0

(Extrait Bac S2 2000)

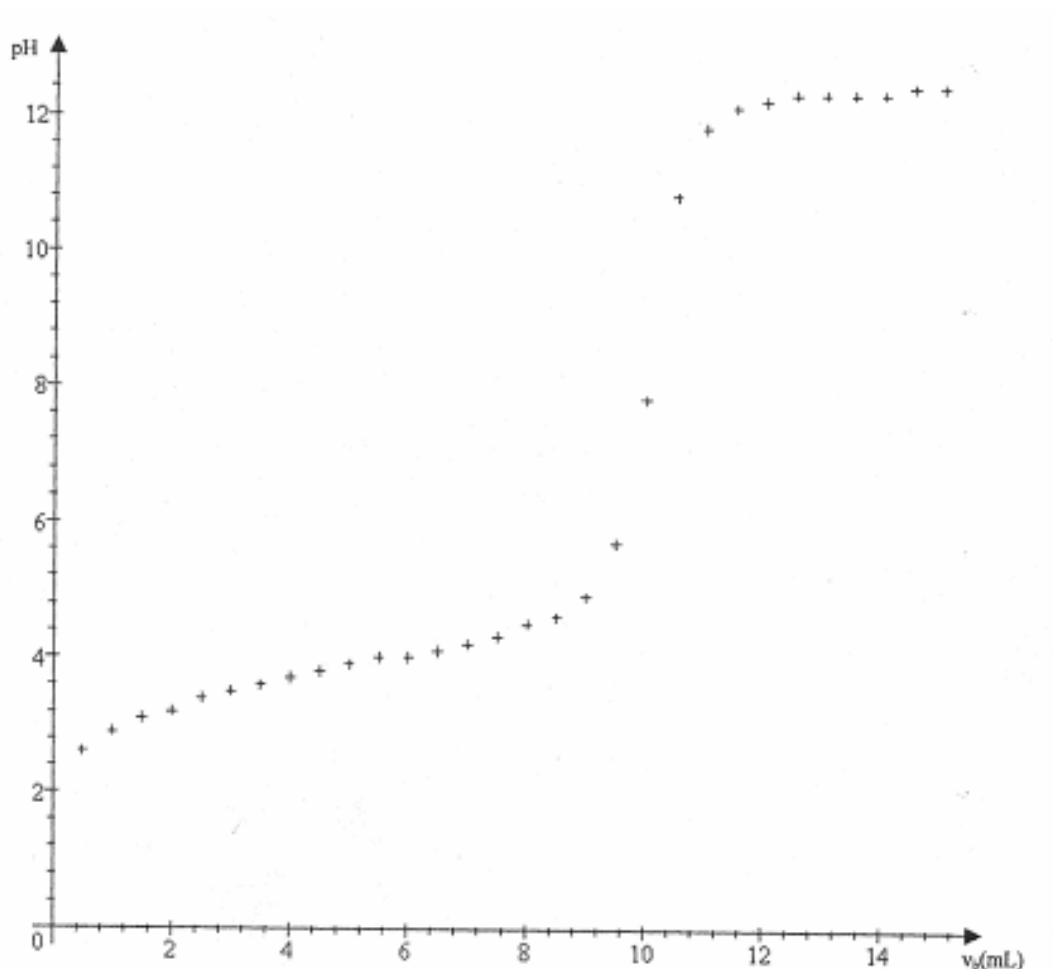
5 On dispose d'un flacon contenant une solution d'acide carboxylique $C_nH_{2n+1}COOH$ dont la densité est $d = 1,195$ et titrant en masse 77 % d'acide pur. Avec une pipette on prélève un volume de 5 mL de cette solution que l'on étend à un litre avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1 litre. On prélève 20 mL de la solution ainsi diluée que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Dans le document joint sont donnés quelques points de la courbe $pH = f(V_b)$ où V_b le volume de base versé. On considérera que $pH = 2$ pour $V_b = 0$

- 1) Compléter le tracé de la courbe et déduire de cette courbe la concentration molaire volumique C_a de la solution diluée ainsi dosée et le pK_a du couple $C_nH_{2n+1}COOH / C_nH_{2n+1}COO^-$.
- 2) Calculer la masse molaire de l'acide carboxylique. En déduire sa formule semi-développée et son nom.
- 3) On désire préparer un volume $V = 315$ mL de solution tampon de $pH = 4$ en mélangeant un volume V_1 de la solution acide de concentration C_a et un volume V_2 de solution saline $C_nH_{2n+1}COONa$ de concentration molaire volumique $C'_b = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

3.a - Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés ?

3.b - Déterminer les valeurs de V_1 et V_2 . (Extrait BAC S1S3 2001)



6 On prépare une solution aqueuse d'une monoamine saturée B en versant une masse $m = 5,9$ g de cette amine dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V = 2$ litres de solution. On dose ensuite un volume $V_B = 20$ mL de cette solution (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide sulfurique (diacide fort) de concentration $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1) Le pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

Donner l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_A)$ avec V_A le volume de la solution (A) versé. (0,25 point)

2) Cette courbe présente deux points remarquables :

- le point D de coordonnées $V_D = 5$ mL et $\text{pH}_D = 9,8$
- le point équivalent E de coordonnées : $V_E = 10$ mL ; $\text{pH}_E = 6,0$.

2.a- Définir l'équivalence acido-basique. Déterminer la concentration molaire volumique C_B de la solution (B).

2.b- Déterminer alors la formule brute de l'amine B.

3) On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine B. En justifiant brièvement, donner la valeur du pK_A de ce couple acide/base. Expliquer la valeur du pH à l'équivalence (PHE).

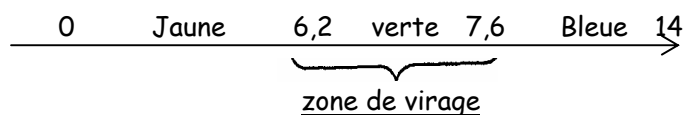
4) On donne le tableau suivant :

Amine	NH ₃	(CH ₃) ₂ N H	(CH ₃) ₃ N	(C ₂ H ₅) ₂ N H	(C ₂ H ₅) ₃ N	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂
pKA	9,2	10,8	9,8	11,1	10,6	10,6

4.a - En déduire la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

4.b - On revient au dosage de la question 1. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point D (V_D = 5 mL). Quelles sont les propriétés caractéristiques de cette solution ?

4.c - On donne la zone de virage du bleu de bromothymol (BBT) :



Le bleu de bromothymol aurait-il pu être utilisé lors du dosage pour repérer l'équivalence ? Justifier la réponse. (Extrait BAC S2 2001)

7 Sur l'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse, on peut lire

- Acide benzoïque C₆H₅COOH.
- concentration molaire volumique C_a = 5 · 10⁻² mol/L.

Afin de vérifier la concentration molaire de cette solution et de déterminer la constante d'acidité du couple C₆H₅COOH/ C₆H₅COO⁻; on prélève un volume V_a = 20 mL de cette solution que l'on place dans un bécher. On y ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ de concentration molaire volumique C_b = 5 · 10⁻² mol.L⁻¹.

Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de suivre l'évolution du pH du mélange.

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.
- 2) Ecrire l'équation-bilan responsable de la variation du pH.
- 3) Les résultats obtenus permettent de placer quelques points de la courbe pH = f(V_b) (figure 1). V_b est le volume de la solution d'hydroxyde de calcium versé.

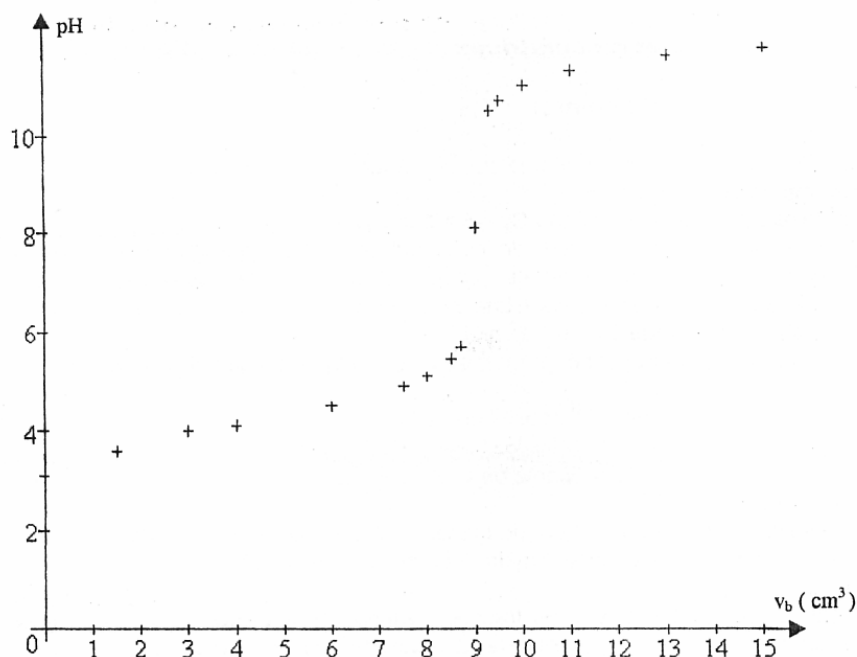


Figure 1

A partir de la courbe, que vous tracerez, vérifiez si la valeur de la concentration portée sur l'étiquette est exacte. On explicitera la méthode utilisée. (il n'est pas demandé de rendre la courbe avec la feuille de copie).

4) On s'intéresse à la partie de la courbe comprise entre $V_b = 4 \text{ cm}^3$ et $V_b = 8 \text{ cm}^3$. On admettra que les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables devant $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$.

4.a- En utilisant les équations d'électroneutralité et de conservation de la matière, établir l'égalité

suiivante :
$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{2C_bV_b}{C_aV_a - 2C_bV_b}$$

On prendra la valeur de C_a donnée par l'expérience.

4.b- Le tableau de mesures ci-dessous indique les valeurs du pH lorsque le volume varie de 4 à 8 cm^3 . Avec une échelle convenable tracer la courbe :

$\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right)$ pour $4 \text{ mL} \leq V_b \leq 8 \text{ mL}$.

V_b (mL)	4,0	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,6	4,7	4,9	5,1

4.c- En déduire la valeur du pK_A du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. (Extrait BAC S1S3 2002)

8 On dose un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide méthanoïque, de concentration C_a en y versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les deux solutions. Calculer la constante de réaction K_r . Conclure.

On donne : $\text{pK}_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,7$

$$pK_A (H_3O^+/H_2O) = 0$$

$$pK_A (H_2O/OH^-) = 14$$

2) Le point équivalent a pu être déterminé expérimentalement, soit $E(V_{be} = 10 \text{ cm}^3; pH_e = 8,2)$

2.a- Déterminer la concentration C_a de la solution d'acide méthanoïque.

2.b- En justifiant, préciser si le mélange obtenu à l'équivalence, est acide, basique ou neutre.

3) On indique les zones de virage des indicateurs colorés suivants : hélianthine (3,1 ; 4,4) ; Bleu de bromothymol (6,0 ; 7,6) ; phénolphtaléine (8,1 ; 10,0).

3.a- Rappeler la signification de « zone de virage » d'un indicateur coloré.

3.b- Indiquer, en justifiant, l'indicateur coloré le plus approprié, pour repérer le point d'équivalence du dosage réalisé.

4)

4.a - Evaluer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution initiale de l'acide méthanoïque de $pH = 2,4$.

4.b - Quelle valeur du pK_A du couple de l'acide méthanoïque en déduit-on ? Comparer la valeur calculée du pK_A à celle qui est donnée à la question 1.

5) Déterminer le pH et préciser la nature du mélange obtenu quand on a ajouté un volume $V_b = 5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium à la solution d'acide méthanoïque.

Rappeler les propriétés de ce mélange.

6) A partir de quelques points particuliers que l'on précisera ébaucher la courbe $pH = f(V_b)$.

(Extrait BAC S2 2002)

C9 - ELEMENTS DE STEREOCHIMIE

ACIDES α - AMINES



TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

Données : H : 1 g.mol⁻¹ ; C = 12 g.mol⁻¹ ; N : 14 g.mol⁻¹ ; O : 16 g.mol⁻¹.

1 Questions de cours

- a) Ecrire la formule semi-développée de l'alanine ou acide 2-amino propanoïque.
- b) Qu'appelle-t-on acides aminés essentiels ?
- c) Les acides α -aminés, à une exception près, sont des molécules chirales. Justifier cette affirmation. Quelle est l'exception ?
- d) Donner la projection de Fischer des deux énantiomères de l'alanine, en précisant leurs noms respectifs.
- e) Qu'ont en commun tous les acides α -aminés naturels ?
- f) Donner la formule générale et le nom de l'ion dipolaire contenu dans les solutions aqueuses d'acide α -aminé. Ecrire les deux couples acide/base caractérisant cet ion dipolaire et préciser dans chaque cas, le rôle joué par celui-ci (acide ou base).
- g) Ecrire la formule de l'espèce chimique majoritaire de la glycine $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ en solution aqueuse, dans les trois cas suivants : $\text{pH} = 1,8$; $\text{pH} = 8$; $\text{pH} = 11$.

On donne : $\text{pK}_1 = 2,3$ pour le couple : acide conjugué du zwitterion/zwitterion

et $\text{pK}_2 = 9,7$ pour le couple : zwitterion/base conjuguée du zwitterion.

h) Ecrire les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir à partir des deux acides α -aminés : $\text{R}_1 - \text{CH} - \text{COOH}$ et $\text{R}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$.



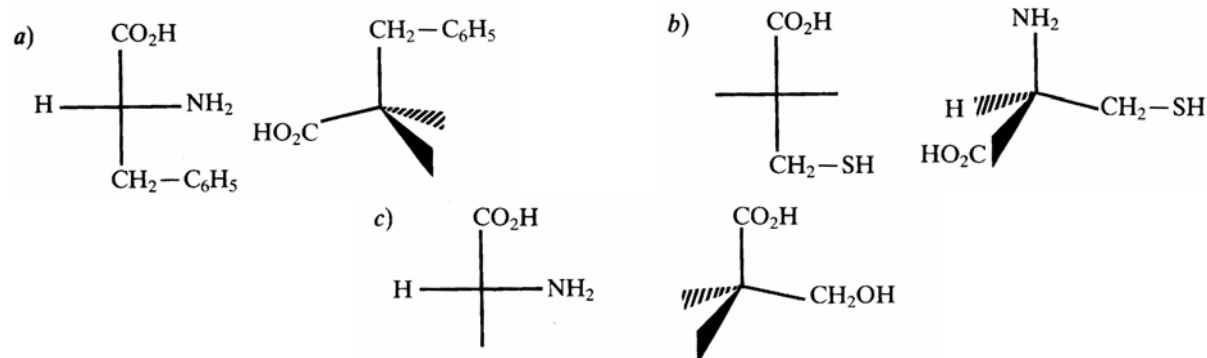
i) Qu'appelle-t-on liaison peptidique ? Par quels groupes d'atomes est-elle représentée ? A quelle fonction chimique correspond-elle ?

j) Écrire la formule semi-développée du dipeptide Gly → Ala.

Comment doit-on procéder pour l'obtenir, à partir de la glycine et de l'alanine ? Si l'on ne prend pas de précautions, quel autre dipeptide se forme-t-il ?

2 Éléments de stéréochimie

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



3 Synthèse de dipeptides

Ecrire les formules semi-développées des différents peptides obtenus par association d'une molécule glycine et d'une molécule de proline.

Parmi ces molécules, lesquelles correspondent aux dipeptides naturels ?

4 Détermination de dipeptides

Combien existe-t-il de dipeptides ayant une masse molaire $M = 146 \text{ g. mol}^{-1}$?

Combien de configurations différentes ces dipeptides présentent-ils ?

5 Synthèse sélective d'un dipeptide

On désire synthétiser le dipeptide P_1 , de formule : $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

a) Quels acides α -aminés faut-il utiliser ?

2) Décrire le principe de la synthèse de ce dipeptide, si l'on désire obtenir sans ambiguïté celui-ci, à l'exclusion de tout autre.

3) Ecrire la formule semi-développée du dipeptide P_2 , isomère de constitution de P_1 .

6 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 -aminé 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 $M = 146 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.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.)

1.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 aminé N-terminal.

2.a- Comment doit-on procéder ? Décrire schématiquement les grandes étapes de la synthèse. De quelle façon peut-on activer la fonction acide carboxylique ? Quel est l'intérêt de cette activation ?

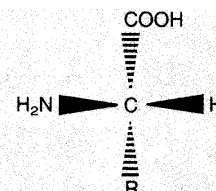
2.b- Combien d'atomes de carbone asymétrique possède le dipeptide P_1 ? Les représenter par une astérisque * sur la formule de P_1 .

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 obtiendra-t-on ?

7 Détermination de la formule d'un dipeptide- Synthèse sélective d'un dipeptide

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

où R- est un groupe alkyle C_nH_{2n+1} — .



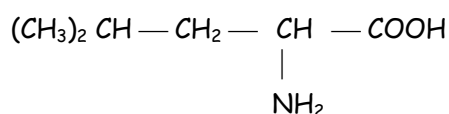
1) Donner la représentation de Fischer de l'acide α -aminé A. A quelle série, D ou L, appartient-il ?

2) Déterminer R— sachant que la masse molaire du dipeptide est $M = 188 \text{ g.mol}^{-1}$.

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 ?

8 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 R — $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$.

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

3.a-Déterminer la formule semi développée et donner le nom systématique de cet acide α -aminé.

3.b- Préciser, en justifiant, le nombre de dipeptides que le mélange des acides, ci-dessus cités, permet d'obtenir (les formules ne sont pas demandées).

4) On veut synthétiser uniquement le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide N-Terminal. Préciser les différentes étapes de cette synthèse et nommer le dipeptide obtenu. (Extrait Bac S2 2002)

9 Synthèse sélective d'un dipeptide

La valine (val) est un acide α -aminé de formule
$$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COOH}$$

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

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

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

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

3) On désire synthétiser le dipeptide
$$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CO} - \text{NH} - \underset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$$
 par condensation

de la Valine avec un autre acide α -aminé.

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

3.b- Donner le nom systématique de l'autre acide α -aminé. (Extrait Bac C 1996 ex Bac S1)