

LYCEE BILINGUE DE BAHAM	TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE	AVRIL 2019
CONGES DE PAQUES	NIVEAU TERMINALES SCIENTIFIQUE (C&D)	

**SERIE N°1****Exercice 1 : Hydratation d'un alcène**

- On hydrate un alcène non ramifié A. On obtient deux composés B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>, l'un des deux ne se formant qu'en très petite quantité. Quelle est la fonction chimique portée par B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> ?
- B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> contiennent, en masse, 26,7% d'oxygène. En déduire leur masse molaire puis leur formule brute. Quelle est la formule brute de A ? Sa formule développée ?
- Par oxydation ménagée de B<sub>1</sub>, quelles que soient les conditions expérimentales, il ne se forme qu'un seul produit C<sub>1</sub> déduire la formule développée de B<sub>1</sub>.
- Par oxydation ménagée de B<sub>2</sub>, il se forme successivement deux produits C<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>. Donner la formule développée de B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> et de D<sub>2</sub>.

**Exercice 2: Alcool - Aldéhydes – Cétones**

Un alcène gazeux non ramifié A, de densité par rapport à l'air  $d=1,93$ , conduit par addition d'eau sur la double liaison carbone-carbone à un mélange de deux composés B et C. Afin de déterminer la composition de ce mélange, on procède à sa déshydrogénation catalytique en absence de l'air sur du platine maintenu à 300°C. Les composés B' et C' alors obtenus sont condensés et le mélange liquide recueilli est partagé en deux fractions égales.

La première moitié est versée dans un large excès de solution de D.N.P.H ; l'ensemble des précipités jaunes de même formule brute, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, est filtré, rincé, séché et pesé sa masse m est de 1260 g.

L'autre moitié est traitée par un large excès de Liqueur de Fehling ; le précipité rouge brique formé est filtré, rincé, séché et pesé ; sa masse m' est de 7,15 g.

- Déterminer la formule semi développée de A.
- Déterminer la formule et le nom de B et C.
- Ecrire les équations des réactions d'obtention de B' et C'.
- Déterminer la quantité globale de composés carbonylés ayant réagi lors du test à la D.N.P.H.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction observée avec la liqueur de Fehling puis déterminer la quantité de composé carbonylé qu'elle a consommé.
- Déterminer les quantités des composés B et C dans le mélange issu de l'hydratation de A puis conclure.

**Exercice 3: Amine**

Soit la formule brute C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N d'une amine saturée A

- Ecrire toutes les formules semi-développées des trois classes d'amine et les nommer
- Le chlorure d'acyle réagit avec l'isomère primaire.
  - Expliquer succinctement le mécanisme de cette réaction. Ecrire son équation bilan. Cette réaction est-elle possible avec l'isomère tertiaire ? justifier.

L'amine A ne réagit pas avec le chlorure d'acyle, déterminer son nom.

  - L'amine A réagit maintenant avec l'iodoéthane en solution dans l'éthanol.
    - Nommer cette réaction et écrire son équation-bilan. Préciser le nom du produit obtenu.

Quel caractère particulier des amines cette réaction met-elle en évidence ?

**EXERCICE 4 Force d'un acide**

- Définir : base forte, acide faible, produit ionique de l'eau, pH d'une solution.
- On prépare une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en dissolvant dans l'eau 2g de cristaux anhydres et en complétant le volume à 250ML.
  - Déterminer la concentration molaire C<sub>b</sub> de la solution, ainsi que son pH à 25°C.
  - On utilise cette solution pour doser une solution aqueuse de monoacide fort.
    - Quel indicateur coloré peut-on utiliser pour déterminer l'équivalence ?
    - Sachant qu'il a fallu verser 5mL de solution d'hydroxyde de sodium dans 10mL de la solution acide pour obtenir le virage de l'indicateur, déterminer la concentration C<sub>a</sub> de la solution acide ainsi que son pH.
- Une solution d'acide, de concentration C'a = 10<sup>-4</sup> mol/L a un pH égal à 4,4 à 25°C.
  - Déterminer la concentration molaire en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> de cette solution. Indiquer, avec justification à l'appui, s'il s'agit d'un acide fort ou d'un acide faible.
  - Cet acide est un acide carboxylique de masse molaire 60g/mol. Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau.

**SERIE N°2****Exercice I : Chimie organique**

L'hydrolyse d'un ester E produit deux corps A et B.

II. La combustion complète d'une mole de A de formule  $C_xH_yO_z$  nécessite six moles de dioxygène, produit 90g d'eau et 176g de dioxyde de carbone.

a) Ecrire l'équation-bilan de la combustion de A 0,25pt

b) Déterminer la formule brute de A et les formules semi-développées possibles 1pt

III. L'oxydation ménagée de A par le bichromate de potassium acidifié conduit à un A' qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal

a) Quelle est la fonction chimique de A' sachant que la molécule ne contient pas de groupement carboxyle.

b) En déduire les formules semi-développées et les noms de A et A'. 1pt

c) Ecrire les deux demi-équations électroniques et l'équation bilan d'oxydation de A. 0,5pt

On donne  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

IV. Le corps B réagit avec le chlorure de thionyle  $SOCl_2$  suivant l'équation :  $B + SOCl_2 \rightarrow SO_2 + HCl + C$

L'action de C sur la méthylamine  $CH_3NH_2$  produit du N-méthyléthanimide En présence d'un déshydratant comme  $P_4O_{10}$ , on a la réaction d'équation :  $B + B \rightarrow D + H_2O$  Indiquer les noms et les formules semi-développées de B, C, D et E.

V. a) Ecrire l'équation de la réaction entre l'ester E et une solution d'hydroxyde de potassium à chaud ; nommer les produits obtenus

b) Donner le nom et les caractéristiques de cette réaction.

### EXERCICE 2 Zone de virage des indicateurs colorés

Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide base  $Hln/ln^-$  dont le  $pK_a$  est de 3,5 ;  $Hln$  et  $ln^-$  n'ont pas la même couleur :  $Hln$  est rose et  $ln^-$  est jaune.

Cette solution apparaît rose si  $\frac{[Hln]}{[ln^-]} > 3$  et jaune si  $\frac{[Hln]}{[ln^-]} > 10$

1- quelles sont les valeurs de la zone de pH qui délimitent la zone la zone de virage de cet indicateur coloré ?

2- la valeur de la constante  $pK_a$  du couple acide éthanoïque/ ion éthanoate vaut 4,8. on ajoute quelques gouttes d'hélianthine à une solution S aqueuse d'acide éthanoïque. Cette addition ne modifie pratiquement pas le pH de la solution. Quel doit être la concentration minimale  $C_a$ , en mol/L, de la solution S pour qu'elle prenne la couleur de la teinte acide de l'hélianthine ?

3- Quelle masse minimale  $m$  d'hydroxyde de sodium solide faut-il alors ajouter à 1L de cette solution S pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique ?

NB : on négligera la variation de volume.

### EXERCICE 3 Cinétique Chimique

1) Définir les termes suivants: a) Réaction lente b) Facteur cinétique c) Catalyse homogène.

2) Dans un bécher, on verse 200ml de solution d'acide oxalique de formule semi-développée  $HO_2CCO_2H$ , et quelques gouttes d'acide sulfurique. Lorsqu'on y ajoute un millilitre de solution de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,02\text{mol/l}$ ; la décoloration a lieu au bout de 40secondes : Si on ajoute encore un millilitre de la solution de permanganate après la première décoloration, la deuxième décoloration se produit au bout de 25secondes. NB: On supposera qu'aucune variation de volume n'est observée lors du mélange.

2-1 Déterminer la vitesse moyenne de disparition de l'ion permanganate à la première décoloration, puis à la deuxième décoloration.

2-2 Comment varie cette vitesse?

3- On se propose maintenant d'étudier la cinétique de la réaction suivante:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

à partir d'un litre d'eau oxygénée de concentration molaire. 1mmol/L Pour cela on mesure le volume  $V_{O_2}$  Conduit au tableau suivant:

$t(h)$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$V_{O_x}$	2,51	4,53	5,86	7,37	8,36	9,16
$n(mol)$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$[H_2O_2] = 1 - n$	.....	.....	.....	.....	.....	.....

$n$  représente le nombre de moles d'eau oxygénée disparues. On prendra le volume molaire  $V_m = 22,4\text{L/mol}$

3-1 Exprimer  $n$  en fonction de  $V_{O_2}$

3-2 Compléter le tableau ci-dessous

3.3 Tracer le graphe  $[H_2O_2] = f(t)$  sur papier millimétré Echelle: 5 carreaux pour 1h, 2 carreau pour 0,1mole de  $H_2O_2$ .

3.4 Déterminer le temps de demi réaction

3-5 En déduire la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  au instants  $t_1 = 1h$  et  $t_2 = 3h$ : Comment varie cette vitesse?

### EXERCICE 4 : Dosage d'une solution commerciale

Données : masses molaires atomiques :  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(Br) = 80 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(Na) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Verrerie et matériel disponibles :

- Pipettes jaugées de 10 et 20ml
- Burette graduée de 25ml
- Fioles jaugées de 50, 100, 200, 500 et 1000ml
- Pipettes simples
- Ballons de 250 et 500ml
- Bêchers de 25, 50 et 100ml
- Agitateur magnétique et barreau aimanté

Au cours d'une séance de travaux pratiques de chimie, le professeur propose à ses élèves de doser une solution commerciale S d'acide bromhydrique. Cette solution résulte de la dissolution de bromure d'hydrogène (HBr) dans l'eau. L'acide bromhydrique est un acide qui donne lieu à une transformation totale avec l'eau.

L'étiquette de la solution S indique : pourcentage en masse 46%, densité  $d = 1,47$ .

1- Ecrire l'équation de la réaction du bromure d'hydrogène avec l'eau.

2- Vérifier que la concentration molaire  $c$  de la solution S est égale à  $8,35 \text{ mol.l}^{-1}$ .

3- Pour vérifier cette concentration, on envisage d'utiliser une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ . Avant de laisser les élèves faire leur dosage, le professeur leur propose de prévoir le volume de solution titrée à verser pour attendre la fin du dosage.

a) Quelle est l'équation de la réaction mise en jeu dans ce dosage ?

b) Qu'appelle-t-on équivalence dans un dosage acide-base ?

c) Quel est le volume  $V_{\text{BEO}}$  de solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour atteindre cette équivalence si le volume  $V_A$  de solution S dosée est de 20,0ml ? Commenter le résultat compte tenu du matériel disponible

4- Le professeur demande aux élèves de diluer 100 fois la solution S et de préparer une solution S' avec la verrerie disponible. Décrire le mode opératoire de cette dilution en précisant la verrerie utilisée.

5- Chaque groupe ayant préparé cette solution S', de concentration molaire  $c'$ , ils vont faire leur dosage en parallèle. Ils prélèvent chacune  $V^A = 20,0 \text{ ml}$  de leur solution S' qu'ils dosent avec la même solution d'hydroxyde de sodium en présence d'un indicateur coloré.

a) Quel est l'indicateur coloré, parmi ceux qui sont proposés en fin de problème, le plus approprié pour ce dosage sachant que le pH à l'équivalence vaut 7,0 ? Justifier votre réponse. (0,5pt)

b) Un groupe d'élèves mesure à l'équivalence un volume de solution d'hydroxyde de sodium  $V_{\text{BE1}}$  de 16,7ml. Quelle valeur va-t-il trouver pour la concentration molaire de S' puis pour celle de S ? Le résultat est-il en accord avec celui de la question 2 ? (0,5pt)

c) Un second groupe d'élèves mesure un volume  $V_{\text{BE2}}$  à l'équivalence égal à 17,1ml. Quelle valeur va-t-il trouver pour la concentration de S' puis pour celle de S ? (0,5pt)

d) Comparant cette valeur avec la valeur de la question 2., ce deuxième groupe se dit qu'il a dû commettre une erreur de manipulation. Parmi les deux erreurs possibles présentées ci-dessous, quelle est celle qui pourrait expliquer l'écart entre la valeur prévue et la valeur expérimentale ? (0,5pt)

\* Lors du prélèvement des 20,0ml de S', l'élève du second groupe n'a pas attendu que tout le liquide de la pipette ait été évacué

\* Resté assis pendant la manipulation, l'élève chargé de la burette a relevé un volume de base inférieur à la valeur à l'équivalence. Justifier vos réponses

Inducteur coloré	Zone de virage (pH)
Hélianthine	3,2 – 4,4
Rouge de méthyle	4,4 – 6,2
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	8,2 – 9,8

### SERIE N°3

#### Exercice : 1

I- L'hydratation d'un alcène A en présence d'acide sulfurique donne un produit B, qui, par oxydation ménagée, donne un composé C. L'oxydation de C donne un corps D dont la décarboxylation produit du propane.

1- Donner les formules semi-développées de D, C, B et A.

2- Ecrire les équations des réactions sachant que l'oxydant utilisé est le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) en milieu acide.

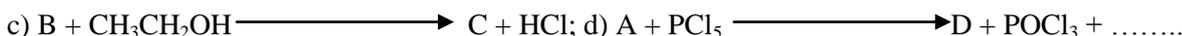
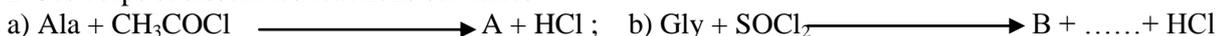
3- Qu'observe-t-on lorsqu'on fait réagir la liqueur de Fehling sur C. Ecrire l'équation de la réaction.

4- À quelle classe appartient B ? Donner l'isomère de B qui s'obtient en même temps que lui. B est-il majoritaire ? Expliquer.

II- On désire fabriquer un dipeptide à partir de la glycine et l'alanine

1- Donner les noms en nomenclature systématique des deux acides.

2- Ces corps subissent les réactions suivantes :



**Travaux dirigés proposé par monsieur Kamga PLEG/ Doctorant Uds**

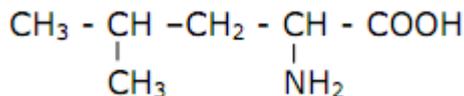
D + C + régénération des fonctions bloquées  $\longrightarrow$  Dipeptide.

2.1- Compléter les réactions a, b, c, et d.

2.2- Donner le nom du dipeptide obtenu et sa formule semi-développée.

2.3- A quelle famille appartient Gly et Ala ?

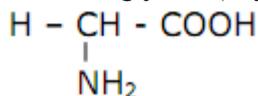
3. On considère la leucine (Leu), acide  $\alpha$ -aminé de formule.



3.1 Donner le nom de ce composé, en nomenclature systématique.

3.2 Cette molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse. Donner les représentations de Fisher de la leucine en précisant les configurations L et D.

3.3 On prépare du dipeptide dans lequel une liaison s'établit entre le groupe carboxyle de la leucine et le groupe aminé de la glycine (Gly) ; acide  $\alpha$ -aminé de formule :

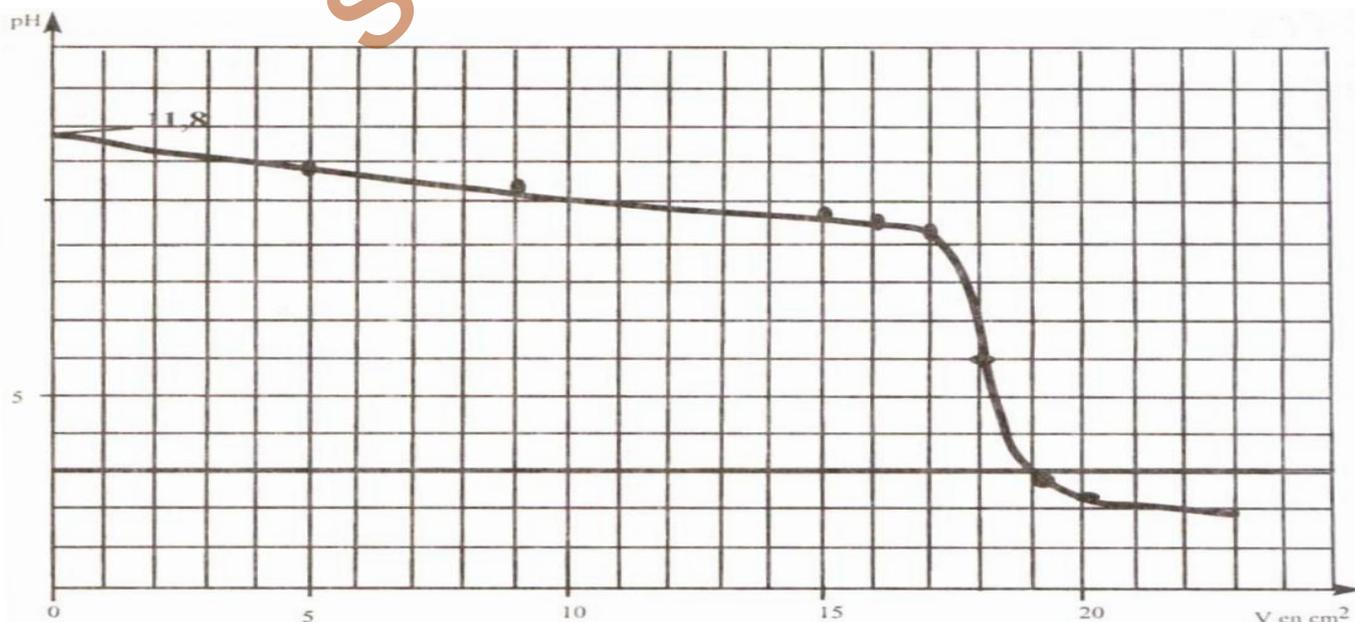


- Donner la formule semi-développée et le nom de ce dipeptide.

- Indiquer, par un encadrement en pointillé, la liaison peptidique dans cette molécule.

## **Exercice 2 : / 05 Points**

- Définir une base selon la théorie de Brønsted. 0,25 pt
- Une solution centimolaire d'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}_2$  a un pH de 11,3 à 25°C.
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction d'ionisation de l'éthylamine dans l'eau. 0,25 pt
    - Déterminer la concentration molaire de chacune des espèces chimiques présentes dans la solution. 1,5 pt
  - Déterminer le pourcentage des molécules ionisées, et dire si l'éthylamine est une base forte ou faible. 0,75 pt
- A 30 ml d'une solution aqueuse d'éthylamine, on ajoute lentement une solution décimolaire d'acide chlorhydrique. A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume  $V_A$  de la solution acide. L'ensemble des résultats obtenus conduit à la représentation graphique du document 1 ci-dessous.
  - écrire l'équation bilan de la réaction acide-base qui se produit. 0,25 pt
    - Déterminer les deux couples acide-base mis en jeu. 0,5 pt
  - Déterminer par la méthode des tangentes, la valeur du pH à l'équivalence. 0,5 pt
    - En déduire la concentration molaire d la solution d'éthylamine. 0,5 pt
    - déduire du graphe la valeur du  $\text{pK}_A$ . 0,5 pt



### EXERCICE 3 : / 5 Points

Réalisons le dosage d'un acide fort par une base forte :

On place dans le bécher 20 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à doser (volume mesuré à la pipette), et dans la burette graduée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,148 mol.l<sup>-1</sup>.

La détermination précise du pH de la solution contenue dans le bécher s'effectue avec un pH-mètre à chaque instant.

On note le pH initial, puis on verse la base progressivement, sous agitation permanente. Le pH est mesuré après chaque addition, quand le milieu est bien homogène.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant : ils permettent de tracer la courbe pH = f(v<sub>B</sub>) point par point.

Vol de base versé V <sub>B</sub> (cm <sup>3</sup> )	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	1,15	1,17	1,20	1,25	1,32	1,38	1,45	1,54	1,62	1,73	1,85

Vol de base versé V <sub>B</sub> (cm <sup>3</sup> )	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	25
pH	2,02	2,26	2,77	11,02	11,57	11,77	11,92	12,02	12,09	12,21	12,37

1. Faire un schéma annoté du montage expérimental utilisé pour réaliser ce dosage.
2. Tracer, sur le document 2 ci-joint, la courbe d'évolution du pH en fonction du volume V<sub>B</sub> de base versé.  
En abscisses : 1 carreau représente 1 cm<sup>3</sup> de base versé  
En ordonnées : 1 carreau représente 1 unité de pH
3. Déterminer graphiquement (à l'aide de la méthode des tangentes) le point d'équivalence E de la courbe pH = f(V<sub>B</sub>).  
En déduire la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

#### Exercice VI : Type expérimental

4.1. Une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,9 est obtenue par dissolution d'un volume V de chlorure d'hydrogène par litre de solution

4.1.1. Ecrire l'équation bilan de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau. 0,25pt

4.1.2. Déterminer le nombre n<sub>0</sub> de moles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> contenus dans 1 L de solution. Calculer le volume V de gaz dissous, dans le cas où le volume molaire est V<sub>m</sub> = 23,8 L.mol<sup>-1</sup>. 0,5pt

4.2. On a dissous 0,10 mole d'acide éthanóique par litre de solution, pour préparer 1 L de solution de pH = 2,9 et de concentration C<sub>1</sub>.

4.2.1 Déterminer le nombre n<sub>1</sub> de moles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> contenus dans le litre de solution. Le comparer au nombre de moles d'acide éthanóique introduit. Conclure. 0,75pt

4.2.2. Ecrire l'équation-bilan traduisant la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau. 0,25pt

4.3. On dilue la solution d'acide éthanóique précédente pour obtenir 100 mL de solution de concentration C<sub>2</sub> = C<sub>1</sub> / 10 = 1,0 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. On dispose du matériel et des produits suivants :

- Pipeteur ; - pipettes de 10 mL et 25 mL ; - Fioles jaugées de 100 mL et 250 mL
- solution d'acide éthanóique de concentration C<sub>1</sub> = 1,0. 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> ; - eau distillée

4.3.1. Faire le schéma d'une fiole jaugée et indiquer les manipulations à réaliser pour préparer la solution de concentration C<sub>2</sub>.

4.3.2. La solution obtenue après dilution a un pH de 3,4. Déterminer le nombre n<sub>2</sub> de moles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> présents dans 100 mL de cette solution. Le comparer au nombre de moles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> présents dans le volume de solution d'acide éthanóique de concentration C<sub>1</sub> que l'on a prélevé. En déduire l'effet de la dilution sur la solution d'acide éthanóique.

4.3.3. Si on avait effectué la même dilution sur la solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,9, quel serait le pH de la solution diluée obtenue ? Justifier la valeur du pH.

#### SERIE N°4

##### Exercice 1

I- On considère deux alcools A et B ; A est le 2-méthylbutan-1-ol et B est le 3-méthylbutan-1-ol.

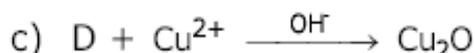
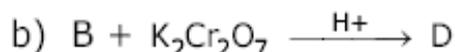
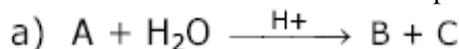
1. Ecrire la formule semi-développée de ces deux alcools.
2. Préciser le type d'isomérisation existant entre ces deux composés
3. a) Qu'appelle-t-on molécule chirale ?

- b) Quelle est, de A ou de B, la molécule chirale ? Quelle est la cause de la chiralité de cette molécule ?
4. Donner une représentation spatiale de chacun des énantiomères de la molécule chirale.
- II- L'alcool B peut réagir avec l'acide éthanoïque C pour donner l'éthanoate de 3-méthylbutyle E. E est utilisé en solution alcoolique, comme arôme de poire, dans certains sirops. Sa masse volumique est  $\rho=870 \text{ kg/m}^3$ .
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de B avec C en utilisant les formules semi-développées des composés organiques
  - Pour synthétiser E, on réalise un montage avec chauffage à reflux ou l'on fait réagir pendant une heure 53,0g de C et 33,0g de B en présence d'acide sulfurique.
    - Après purification, on recueille 37,0cm<sup>3</sup> de E. Quelle est la masse de E obtenue ?
    - Définir, puis calculer le rendement de la réaction.
  - Indiquer le nom d'un composé D permettant d'obtenir E par une réaction totale avec B.
    - Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

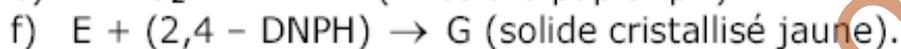
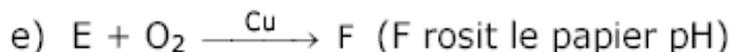
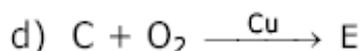
### Exercice 2

1. A est un alcène non cyclique comportant 4 atomes de carbones.

On effectue les réactions suivantes à partir de A :



C est isomère de B



Déterminer la nature, la formule semi-développée et les noms des composés

A, B, C, D, E, F et G.

2. On donne un acide carboxylique A' de formule  $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - COOH$

- Nommer l'acide A' et tous ses isomères.
- Préciser les types d'isomérisation.
- L'acide A' est-il optiquement actif ? Si oui représenter ses énantiomères par rapport à un miroir.

Exercice 3 : 8,5 points

A est un alcène comportant 4 atomes de carbones. On effectue les réactions suivantes à partir de A.

- $A + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} B$  (produit unique)
- $B + \text{mélange sulfochromique} \longrightarrow C$
- $C + 2,4-DNPH \longrightarrow D$  (précipité jaune)
- C ne réagit pas avec le réactif de Tollens

A' est un alcène linéaire isomère de A



B et B' sont isomères l'un de l'autre, B est majoritaire

5. Par oxydation ménagée de B' on a :



5.  $C' + 2,4-DNPH \longrightarrow D$  (précipité jaune)

- C' réagit avec la liqueur de Fehling.
- E rougit le papier pH
- Déterminer la nature, la formule semi-développée et le nom des composés A, B, C, A', B', C', E.
  - Ecrire l'équation bilan des réactions (1), (2), (7).

### Exercice 3 : acides et bases / 06 Points

1. QCM : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

- 1.1 Pour un acide carboxylique, le couple acide / base s'écrit :  
(i)  $\text{RCOO}^- / \text{RCOOH}$ ; (ii)  $\text{RCOOH}_2^+ / \text{RCOO}^-$ ; (iii)  $\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-$ .
- 1.2 A  $60^\circ\text{C}$ , la valeur du produit ionique de l'eau  $K_e$  est :  
(i)  $K_e = 1,8 \cdot 10^{-15}$ ; (ii)  $K_e = 9,6 \cdot 10^{-14}$ ; (iii)  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

2. On dispose des acides ci-dessous :

$A_1$  :  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$  ;  $A_2$  :  $\text{CHCl}_2 - \text{COOH}$  ;  $A_3$  :  $\text{CCl}_3 - \text{COOH}$  dont les constantes d'acidité sont respectivement  $K_{A1} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  ;  $K_{A2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  ;  $K_{A3} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ .

2.1 Classer ces composés par ordre croissant de leur acidité.

Quelle est l'influence des atomes de chlore Cl sur l'acidité des composés ?

2.2 On dispose de cinq tubes à essais numérotés de 1 à 5 et qui contiennent les solutions aqueuses réparties comme suit :

N° du tube	1	2	3	4	5
Solution	Acide éthanoïque	Ethanoate de sodium	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de potassium	chlorure de potassium

Toutes ces solutions aqueuses ont la même concentration molaire  $C = 10^{-2}$  mol/l. La mesure des différents pH à  $25^\circ\text{C}$  donne les valeurs rassemblées dans le tableau ci-dessous :

pH	2,0	3,4	7,0	8,8	12,0
Solution N°					

Compléter ce tableau en y inscrivant dans chaque case le numéro du tube correspondant à chaque valeur de pH. Justifier.

2.3 On mélange 20 ml de la solution d'acide éthanoïque à 20 ml de la solution d'éthanoate de sodium. On obtient alors une solution de pH = 4,8.

2.3.1 Calculer les concentrations des ions éthanoates  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et des molécules d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en solution. Conclure.

2.3.2 Calculer le  $\text{pK}_A$  du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

2.3.3 Quel nom donne-t-on à une telle solution ?

### EXERCICE 4 : Type expérimental / 04 Points

Dans un laboratoire de Lycée, un groupe d'élèves de T<sup>le</sup> D veulent préparer  $100 \text{ cm}^3$  de solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , par dissolution d'une solution mère  $S_0$  de concentration molaire  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Quel volume  $V_0$  de la solution  $S_0$  doivent-ils prélever ?

2. Décrire en quelques lignes le mode opératoire, en précisant la verrerie utilisée.

3. La solution  $S_1$  précédente est ensuite utilisée pour doser une solution aqueuse d'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ . Pour cela, on prélève  $20 \text{ cm}^3$  de solution d'éthylamine dans laquelle on verse progressivement la solution  $S_1$ . Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange pendant le dosage.

3.1 Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé.

- Pour que le dosage soit précis, quelle précaution particulière faut-il prendre sur le pH-mètre avant la manipulation ?

3.2 L'équivalence acido- basique est obtenue lorsqu'on a versé  $40 \text{ cm}^3$  de solution acide.

3.2.1 Que représente l'équivalence acido-basique ?

3.2.2 Déterminer la concentration molaire de la solution d'éthylamine.

4. On utilise  $20 \text{ cm}^3$  de la solution d'éthylamine précédente pour réaliser un mélange avec  $30 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique. Le pH de la solution ainsi obtenue est alors de 10,3 à  $25^\circ\text{C}$ .

Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.

### SERIE 5

#### Exercice 1 : Chimie organique

1. QCM : choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s) parmi celles proposées ci-dessous :

1.1 Le groupe caractéristique d'un acide carboxylique a une structure :

i) Tétraédrique ; ii) Pyramidale ; iii) Plane.

1.2 L'hydrolyse d'un ester est une transformation :



- i) Lente ; ii) Rapide ; iii) Totale ; iv) Limitée.
- Ecrire la formule semi-développée de chacune des molécules suivantes :
    - 3,6-dichloro 3-méthylheptan-4-one
    - N,N-diéthyl 2,2-diméthylbutanamide.
  - Qu'est-ce qu'un zwitterion ?
    - En donner un exemple.
    - A partir de cet exemple, montrer qu'un zwitterion est aussi un ampholyte.

### **EXERCICE 2 : / 5 Points**

- On dispose d'un litre d'une solution aqueuse contenant de l'ammoniac et du chlorure d'ammonium. Cette solution a un  $\text{pH} = 9,5$  à  $25^\circ \text{C}$  et sa concentration molaire totale est de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . ( $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est  $9,3$ .
  - Quelles sont les espèces chimiques présentes en solution ?
  - Calculer les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ .
  - A partir de la constante d'acidité  $K_A$ , déduire le rapport  $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$   
Déterminer les concentrations  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{NH}_3]$ .
- On ajoute  $0,02$  mole d'acide chlorhydrique à la solution précédente (sans variation de volume).
  - Quelle réaction se produit après l'addition de l'acide ? Ecrire son équation-bilan.
    - Déduire les concentrations  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{NH}_3]$ .
    - Déterminer la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à partir de  $K_A$ .
  - En déduire le  $\text{pH}$  de la solution obtenue. Comment appelle-t-on cette solution ?

### **EXERCICE 3 : Acide et bases**

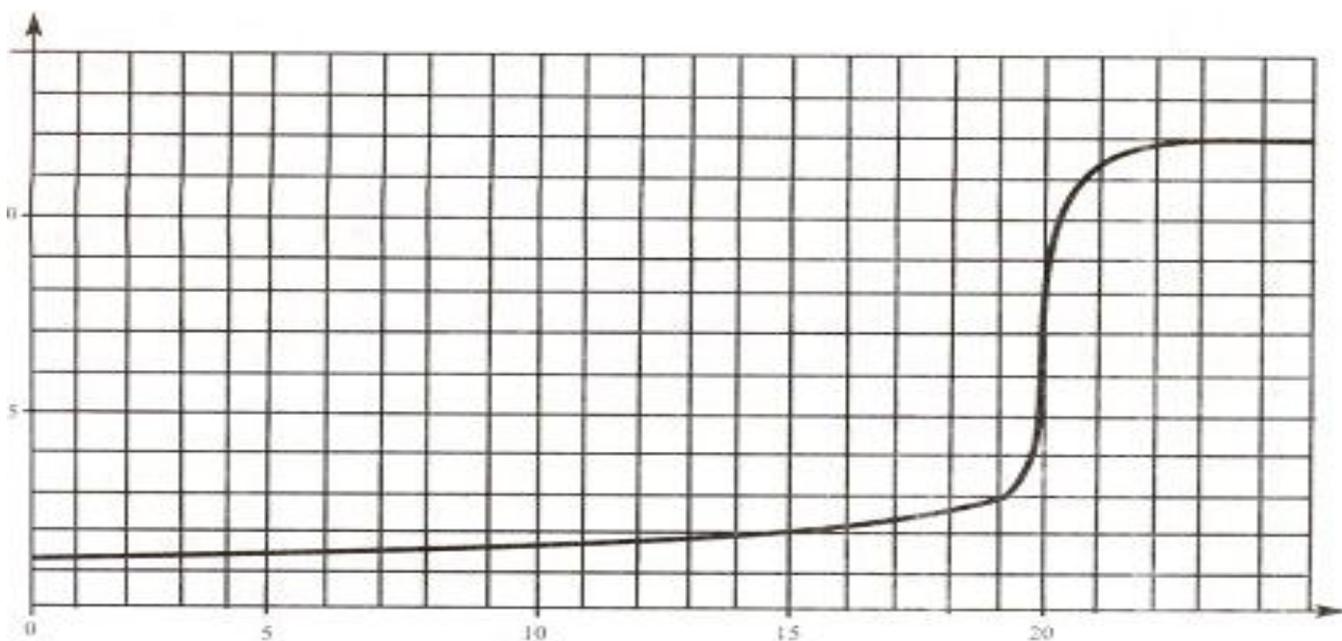
- On dispose d'un litre d'une solution aqueuse contenant de l'ammoniac et du chlorure d'ammonium. Cette solution a un  $\text{pH} = 9,5$  à  $25^\circ \text{C}$  et sa concentration molaire totale est de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . ( $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est  $9,3$ .
  - Quelles sont les espèces chimiques présentes en solution ?
  - Calculer les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ .
  - A partir de la constante d'acidité  $K_A$ , déduire le rapport  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$   
Déterminer les concentrations  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{NH}_3]$ .
- On ajoute  $0,02$  mole d'acide chlorhydrique à la solution précédente sans variation de volume).
  - Quelle réaction se produit après l'addition de l'acide ? Ecrire son équation-bilan.
    - Déduire les concentrations  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{NH}_3]$ .
    - Déterminer la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à partir de  $K_A$ .
  - En déduire le  $\text{pH}$  de la solution obtenue. Comment appelle-t-on cette solution ?

### **Exercice 4 :**

Sur la paillasse du laboratoire d'un lycée, on trouve le matériel et les produits suivants :

- matériel : une burette (50 ml) ; deux béchers (150 ml et 500 ml) ; deux pipettes (10 ml et 20 ml) ; deux erlen-meyers (250 ml et 500 ml).
- Produits : une solution d'acide chlorhydrique  $S_0$  de concentration  $C_0 = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ; une solution d'hydroxyde de sodium  $S_1$  de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'eau distillée.

- On désire préparer 250 ml de solution d'acide chlorhydrique  $S_2$  de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à partir de la solution  $S_0$  trouvée sur la paillasse.
  - Dresser la liste du matériel nécessaire. (Utiliser le moins de matériel possible).
  - Calculer le volume de solution  $S_0$  à prélever pour cette opération.
  - Décrire brièvement le mode opératoire.
- Pour vérifier la concentration de la nouvelle solution  $S_2$ , on en prélève 20 ml que l'on introduit dans le bécher de 150 ml. A l'aide de la burette, on verse progressivement la solution d'hydroxyde de sodium  $S_1$ . On utilise un  $\text{pH}$ -mètre pour mesurer le  $\text{pH}$  de la solution.
  - faire le schéma du dispositif expérimental.
  - En représentant le  $\text{pH}$  en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé, on obtient la courbe de la figure-1. Déduire de cette courbe :
    - Le volume d'hydroxyde de sodium utilisé et le  $\text{pH}$  à l'équivalence.
    - Calculer la concentration de la nouvelle solution  $S_2$ .



#### Exercice 4 : type experimental / 04 Points

On dispose d'une solution d'acide sulfurique  $S_0$  de concentration molaire  $C_0 = 2 \text{ mol/l}$ . A partir de la solution  $S_0$ , on veut préparer une solution  $S_1$  de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol/l}$  et de volume  $V_1$ .

Sur la paillasse, on dispose du matériel suivant : deux pipettes jaugées (avec propipettes) de 10 ml et 20 ml ; deux béchers de 150 ml et 200 ml ; un erlen-meyer de 200 ml ; une fiole jaugée de 200 ml ; une burette de 50 ml ; une pissette de 300 ml et tous les autres produits nécessaires.

1. Calculer le volume  $V_0$  de la solution  $S_0$  à prélever pour obtenir un volume  $V_1 = 200 \text{ ml}$  de la solution  $S_1$ .
2. Décrire brièvement le mode opératoire de cette préparation.
3. On veut vérifier la concentration des ions hydroniums dans cette solution par dosage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium  $S_2$ , de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol/l}$ . Pour cela, on prélève 10 ml de solution  $S_1$ .
  - 3.1 Faire un schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé pour ce dosage.
  - 3.2 On introduit quelques gouttes de phénolphtaléine dans l'échantillon de  $S_1$ , prélevé.
    - 3.2.1 Quelle est la couleur de la solution ?
    - 3.2.2 Comment repère-t-on l'équivalence au cours de ce dosage ?
    - 3.2.3 La zone de virage d'un indicateur coloré X est située entre  $\text{pH} = 3,2$  et  $\text{pH} = 4,4$ . Cet indicateur peut-il être utilisé dans ce dosage ? Justifier la réponse.
  - 3.3 On obtient l'équivalence lorsqu'on a versé 20 ml de solution  $S_2$ .
    - 3.3.1 Quelle est la concentration molaire des ions hydronium ?
    - 3.3.2 Ce résultat était-il prévisible ? Justifier la réponse.

#### EXERCICE-3 :

Au cours d'une séance de TP, il vous est demandé de mesurer et de comparer les valeurs du pH des solutions d'acide chlorhydrique et de l'acide éthanóique à différentes concentrations.

1-Vous disposez au départ d'une solution de concentration  $0,1 \text{ mol/L}$ , d'une pipette graduée de 1 à  $10 \text{ cm}^3$  et d'une fiole jaugée de  $50 \text{ cm}^3$ . Comment procéderiez-vous pour préparer  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration  $5.10^{-2} \text{ mol/L}$ .

2 Avec un pH-mètre convenablement réglé, vous obtenez les résultats consignés dans le tableau suivant :

C(mol/L)	$5.10^{-2}$	$10^{-2}$	$5.10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
pH acide chlorhydrique	1,3	2	2,3	3	4	5
pH acide éthanóique	3,1	3,4	3,6	3,9	4,4	5,2
-Log C						

- 2.1- Compléter le tableau.
- 2.2- Sur le même graphe, tracer les courbes  $\text{pH} = f(-\text{Log}C)$ .
- 2.3- A partir de l'une des courbes que vous désignerez, définissez et justifiez le caractère fort de l'un des acides.
- 2.4- A partir de l'autre courbe, que pouvez-vous dire du caractère de l'autre acide ? pourquoi ?
- 3- Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution d'acide éthanóique à  $10^{-2}$  et à  $10^{-4}$  mol/L
- 4- Calculer la valeur du rapport entre la quantité d'acide éthanóique dissociée en ions et la quantité d'acide introduite pour la solution de concentration  $10^{-2}$  mol/L, puis pour la solution de concentration  $10^{-4}$  mol/L.

**EXERCICE 4 : / 5 Points**

On dispose de quatre erlen-meyers numérotés de 1 à 4 et renfermant chacun l'un des isomères du propanol. On dispose également de quatre tubes à essais numérotés de 1 à 4.

1. On prélève d'abord le contenu de l'erlen-meyer 1 que l'on introduit dans le tube à essais 1. On prélève ensuite le contenu de l'erlen-meyer 2 que l'on introduit dans le tube à essais 2. A chacun des tubes à essais, on ajoute une quantité modérée d'une solution acidifiée de dichromate de potassium.
  - 1.1. Schématiser un erlen-meyer. 0,2
  - 1.2. Quel changement de couleur subit le dichromate de potassium au contact du contenu du tube à essais ? (La solution de dichromate de potassium est de couleur orange). 0,2
  - 1.3. On ajoute dans chaque tube à essais de l'hexane qui dissout les composés organiques. L'hexane est un liquide incolore, moins dense et non miscible à l'eau.
    - 1.3.1. Faire le schéma de l'un des tubes à essais en indiquant la répartition des phases ainsi que leur couleur. 0,
    - 1.3.2. On soumet le composé organique de chaque tube à essais au test au réactif de Schiff et à la 2,4-DNPH. Les résultats sont consignés sur le tableau ci-dessous :

Numéro du tube	Test réactif de Schiff	Test au 2,4-DNPH
1	-	+
2	+	+

Les signes + ou - indiquent que le test est positif ou négatif.

- a. Lorsque le test est positif, quelle couleur prend :
    - Le réactif de Schiff ?
    - La 2,4-DNPH ?
  - b. Déduire de ces observations :
    - La formule semi-développée du composé organique formé dans le tube à essais.
    - L'isomère du propanol contenu dans chacun des erlen-meyers.
  - c. Ecrire les équations-bilan de la réaction de chaque isomère du propanol avec le dichromate de potassium.
2. On introduit à présent le contenu des erlen-meyers 3 et 4 dans les tubes à essais 3 et 4. On y ajoute progressivement du permanganate de potassium acidifié.
    - 2.1. Comment met-on en évidence la fin de la réaction ?
    - 2.2. Le test au papier pH est positif pour le produit formé dans le tube 4 seulement.
      - Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu dans ce tube.

**BONNE PREPARATION DU BACCALAUREAT !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!**