

**Rappels du cours :**

- L'eau est un solvant dissociant qui permet de disperser les ions en solution aqueuse. C'est aussi un solvant ionisant pour les composés moléculaires.

Les composés ioniques, tel que NaCl, subissent au contact de l'eau le phénomène de dispersion et hydratation des ions. Les composés moléculaires, tel que HCl, subissent, au contact de l'eau, le phénomène d'ionisation.

- Concentration molaire d'une solution  $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{VM} \Rightarrow$  la concentration massique  $C_m = \frac{m}{V} = M.C \text{ (g/l)}$

- La concentration d'une espèce chimique A (ion ou molécule) en solution se note:  $[A] = \frac{n_A}{V}$ , exprimée en mol/l.

**Remarque :** concentration molaire = 1 mol/l ; décimolaire =  $10^{-1}$  mol/l ; centimolaire =  $10^{-2}$  mol/l.....

- La dilution (ajout d'eau distillée) ne change pas la quantité de matière d'un soluté :  $n_i = n_f \Rightarrow C_i.V_i = C_f.V_f$ . Si une solution est diluée n fois, alors  $C_f = C_i/n$  et  $V_f = n.V_i$ .

- Le pH de toute solution aqueuse est donné par :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

- Le produit ionique de l'eau est :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[OH^-]$ . A, 25°C,  $K_e = 10^{-14}$  et  $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ .

- La solution est neutre si  $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e$  ; elle est acide si  $\text{pH} < \frac{1}{2}\text{p}K_e$  et basique si  $\text{pH} > \frac{1}{2}\text{p}K_e$ .

**Série d'Exercices :**❖ **Exercice n°1 :**

On dissout 42,75g de sulfate d'aluminium dans l'eau et on obtient une solution de volume 500ml.

1° Ecrire l'équation de dissolution de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dans l'eau.

2° a. Déterminer la concentration C de la solution.

b. Déterminer les concentrations des espèces en solution ; les ions provenant de l'autoprotolyse étant négligés. (En g/mol, O : 16 ; Al : 27 ; S : 32).

c. Ecrire et vérifier l'électroneutralité de la solution

3° On prélève 10ml de la solution précédente.

a. Déterminer le nombre de moles des ions  $\text{Al}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et calculer leurs concentrations.

b. Quelle quantité d'eau faut-il y ajouter pour avoir une solution 5 fois diluée ?

c. Qu'indiquerait un pH-mètre ?

❖ **Exercice n°2 :**

On dispose du matériel suivant :

- pipettes : 1ml ; 5ml ; 10ml

- fioles jaugées : 20ml ; 100ml ; 200ml ;

- eau distillée.

Décrire, après avoir précisé le matériel choisi, comment préparer, à partir d'une solution de concentration décimolaire, une solution de volume  $V = 100\text{ml}$ , diluée 10 fois.

Calculer la concentration de la solution préparée.

❖ **Exercice n°3 :**

Une solution A possède une concentration  $C_1 = 0,1\text{mol/l}$ . On prélève 50ml de A auxquels on ajoute 450ml d'eau. On obtient une solution B. On dilue B 25 fois pour préparer une solution C.

Calculer les concentrations des solutions B et C.

❖ **Exercice n°4 :**

L'étiquette d'un flacon d'une solution commerciale concentrée  $S_0$  d'acide chlorhydrique porte les indications suivantes :

- densité par rapport à l'eau :  $d = 1,18$  ;

- pourcentage en masse d'acide pur HCl:35 % ;

- masse molaire  $M = 36,5 \text{ g/mol}$ .

1° Déterminer la concentration de  $S_0$ .

2° On veut préparer 500ml d'une solution S à 1mol/l d'acide chlorhydrique, par dilution d'un volume  $V_0$  de  $S_0$ . Déterminer  $V_0$ .

❖ **Exercice n°5 :**

Dans une fiole jaugée, on place 8,33g de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  ; 0,146g de chlorure de sodium et 0,278g de chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2$ . On complète à 250ml avec de l'eau distillée. La dissolution des solides introduits est totale et ceux-ci existent, en solution, exclusivement sous forme d'ions.

1° Calculer la concentration de tous les ions présents en solution.

2° Vérifier la neutralité de la solution.

Données : En g/mol :  $M(\text{Ca}) = 40,1$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$  ;  
 $M(\text{Na}) = 23$  ;  $M(\text{Pb}) = 207$ .

❖ **Exercice n°6 :**

On verse un volume V d'une solution de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration  $C = 0,15\text{mol/l}$  dans 200ml d'une solution de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  de concentration  $C' = 0,12\text{mol/l}$ .

1° La concentration des ions sodium dans le mélange est 0,18mol/l. Calculer le volume V.

2° Quelles sont, au terme du mélange, les concentrations des différents ions présents.

❖ **Exercice n°7 :**

Dans une fiole jaugée de 250ml, on met :

- 25ml de solution de NaCl à 0,8mol/l ;

- 50ml de solution de CaBr à 0,5mol/l ;

- 0,03mol de chlorure de calcium ;

- 10,3g de bromure de sodium solide.

1° Calculer la concentration de tous les ions présents dans le mélange.

2° Vérifier neutralité de la solution.

❖ Exercice n°8 :

1° On dissout 4,8g de dichlorure de magnésium  $MgCl_2$  dans l'eau et on obtient une solution  $S_1$  de volume  $v = 2l$ . ( $Mg : 24,3 \text{ g/mol}$ ;  $Cl : 35,5 \text{ g/mol}$ )

- Calculer la molarité de la solution  $S_1$ .
- Calculer les molarités en ions magnésium et chlorure de la solution  $S_1$ .
- Vérifier que la solution est neutre.
- On ajoute  $500 \text{ cm}^3$  d'eau à la solution  $S_1$  et on obtient une solution  $S_1'$ . Que deviennent les molarités en ions magnésium et chlorure dans la solution  $S_1'$  ?

2° On considère une solution  $S_2$  de chlorure de sodium de concentration  $C_2 = 0,03 \text{ mol/l}$ . On mélange  $400 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  avec  $600 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_2$ .

- Calculer les molarités des différents ions présents dans le mélange obtenu.
- Que vaut le pH mélange à  $25^\circ\text{C}$ .

❖ Exercice n°9 :

On dispose d'une solution de nitrate de potassium  $KNO_3$  à  $0,5 \text{ mol/l}$ , d'une solution de nitrate de calcium  $Ca(NO_3)_2$  à  $0,8 \text{ mol/l}$ , d'une solution de chlorure de potassium à  $1 \text{ mol/l}$  et le chlorure de magnésium cristallisé, de formule:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . On souhaite préparer 1 litre de solution contenant les ions  $Mg^{2+}$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $K^+$ ;  $NO_3^-$  et  $Cl^-$  tels que :

$[Mg^{2+}] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[Ca^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;

$[K^+] = 0,25 \text{ mol/l}$ ;  $[NO_3^-] = 0,25 \text{ mol/l}$ .

1° Déterminer les volumes des solutions et la masse du chlorure de magnésium cristallisé à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à  $1l$  avec de l'eau distillée.

2° Calculer la concentration des ions chlorure.

❖ Exercice n°10 :

On veut préparer  $500 \text{ ml}$  d'une solution A aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire en soluté apporté  $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  à partir de cristaux de permanganate de potassium  $KMnO_4$ .

1° Ecrire l'équation de dissolution du composé. Quelle masse de cristaux faut-il utiliser ?

2° Donner la concentration en ions permanganate dans la solution A puis dans le volume  $v = 10 \text{ ml}$ . Calculer la quantité d'ions permanganate présente dans ce volume  $v$ .

3° On ajoute  $10 \text{ ml}$  d'eau distillée aux  $10 \text{ ml}$  de la solution A ; soit B la solution obtenue. Calculer la quantité d'ions permanganate présente dans la solution B. Déduire la concentration en ions permanganate dans la solution B.

Données : en g/mol, K : 39,1; Mn : 54,9; O : 16.

❖ Exercice n°11 :

L'étiquette d'une eau minérale indique la concentration massique (en mg/l) des principaux ions présents dans l'eau minérale :

*Cations* : calcium (10,4), magnésium (6), sodium (8) et potassium (5,4).

*Anions* : chlorure (7,5), nitrate (4), sulfate (6,7) et hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  (64).

1° Calculer leur concentration en mol/l de chacun des ions.

2° L'électroneutralité de la solution est-elle vérifiée ?

❖ Exercice n°12 :

Une solution aqueuse d'ammoniac ( $NH_3$ ), de concentration centimolaire a un  $pH = 10,6$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1° La solution est-elle acide ou basique ?

2° Déterminer les concentrations des ions hydronium et hydroxyde dans cette solution.

3° Ecrire l'équation de la mise en solution de  $NH_3$ . Recenser les ions présents dans la solution et calculer  $[NH_4^+]$  en utilisant l'EEN.

4° Ecrire l'équation de conservation de la matière  $NH_3$  et déduire  $[NH_3]$ .

❖ Exercice n°13 :

Compléter le tableau suivant concernant des solutions aqueuses à  $25^\circ\text{C}$  :

pH	2,7		4,65		
$[H_3O^+]$ mol/l		$1,12 \cdot 10^{-6}$			$3,8 \cdot 10^{-3}$
$[OH^-]$ mol/l				$1,88 \cdot 10^{-4}$	

❖ Exercice n°14 :

A  $25^\circ\text{C}$ , une solution aqueuse est telle que :

$$[H_3O^+] = 25 \cdot 10^{-8} [OH^-].$$

Calculer les molarités en ions hydronium et hydroxyde. Calculer le pH de la solution et déduire sa nature.

❖ Exercice n°15 :

On donne les indicateurs suivants et leur zone de virage :

Indicateurs colorés	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	rouge	3,1 orangé 4,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 verte 7,6	bleu

Quelle teinte chacun des indicateurs prendra-t-il avec les solutions aqueuses A, B, C et D telles que :  $pH_A = 2,8$ ;  $[H_3O^+]_B = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $pH_C = 4,9$  et  $[OH^-]_D = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ .

**Rappels du cours :**

- Un **acide monoacide fort** est une espèce chimique qui réagit **totalem**ent avec l'eau en libérant une mole d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par mole de soluté selon l'équation :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Le pH de la solution est  $\text{pH} = -\log C_a$ .

*Remarque* : Pour un polyacide fort,  $\text{pH} = -\log(nC_a)$  avec  $n = 2 ; 3 \dots$ . La dilution 10 ; 100 ou 1000 fois d'une solution d'acide fort augmente le pH d'une ; deux ou trois unités.

- Une **monobase forte** est une espèce chimique qui se dissocie **totalem**ent en libérant une mole d'ions  $\text{OH}^-$  par mole de soluté. Exemple :  $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . Le pH est donné par :  $\text{pH} = 14 + \log C_b$ .

*Remarque* : Pour un polybase forte,  $\text{pH} = 14 + \log(nC_b)$  avec  $n = 2 ; 3 \dots$ . La dilution 10 ; 100 ou 1000 fois d'une solution de base forte diminue le pH d'une ; deux ou trois unités.

- Méthode de résolution des exercices : *Ecrire l'équation de dissolution ; faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ; utiliser le pH, le  $K_e$  ; l'EEN et la conservation de matière.*

**Séries d'Exercices :****Solutions acides forts**❖ **Exercice n°1 :**

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un groupe d'élèves a déterminé le pH de 5 solutions d'acide chlorhydrique de concentrations différentes et a dressé le tableau suivant :

Solution	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
C <sub>a</sub> (mol/l)	2.10 <sup>-2</sup>		1,5.10 <sup>-2</sup>	2,5.10 <sup>-3</sup>	
pH		1,7			2,7

1° Compléter le tableau ci-dessus.

2° Proposer un test d'identification d'une solution d'acide chlorhydrique.

3° Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution S<sub>1</sub>.

4° On prélève 25ml de la solution et on complète à 50ml avec de l'eau. Calculer le pH de la solution ainsi préparée.

❖ **Exercice n°2 :**

Dans 500ml d'eau pure, on dissout une masse de 0,73g de chlorure d'hydrogène.

1° Calculer le volume de gaz dissous, dans les conditions normales de température et de pression.

2° Déterminer le pH de la solution obtenue.

3° Ecrire l'équation bilan de l'ionisation de HCl dans l'eau et calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution à 25°C.

Donnée : En g/mol, M(H) = 1 ; M(Cl) = 35,5.

❖ **Exercice n°3 :**

Une solution S<sub>A</sub> d'acide nitrique a un pH = 3,9. L'acide nitrique est un acide fort.

1° Calculer les molarités des espèces chimiques présentes dans S<sub>A</sub>.

2° On prélève 10cm<sup>3</sup> de la solution S<sub>A</sub> et on ajoute 90cm<sup>3</sup> d'eau pure. Quelle est la valeur du pH de la solution ainsi obtenue?

❖ **Exercice n°4 :**

Une solution S d'acide chlorhydrique a un pH=2,3. À l'aide de cette solution on désire préparer 2l de solution S' ayant un pH = 3.

Décrire la procédure (on précisera la verrerie nécessaire pour cette opération).

❖ **Exercice n°5 :**

1° Quel volume de gaz bromure d'hydrogène (HBr) faut-il dissoudre dans 5l d'eau pure pour obtenir une solution de concentration C = 0,02mol/l? On donne v<sub>m</sub> = 24l/mol.

2° La solution obtenue a un pH = 1,7. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et calculer leur concentration. Montrer que le bromure d'hydrogène est un monoacide fort.

❖ **Exercice n°6 :**

On dispose de deux solutions d'acides forts : l'une S<sub>1</sub> d'acide chlorhydrique de pH<sub>1</sub> = 2,2 et de concentration C<sub>1</sub>; l'autre S<sub>2</sub> d'acide sulfurique de pH<sub>2</sub> = 3,4 de concentration C<sub>2</sub>.

1° Calculer les concentrations C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>.

2° Le mélange d'un volume v<sub>1</sub> de S<sub>1</sub> avec un volume v<sub>2</sub> de S<sub>2</sub> conduit à une solution S de volume v = 500cm<sup>3</sup> et de pH = 3. Faire l'inventaire des espèces présentes dans la solution S et calculer les volumes v<sub>1</sub> et v<sub>2</sub>.

❖ **Exercice n°7 :**

On mélange 100ml d'acide chlorhydrique à 10<sup>-2</sup> mol/l et 100ml d'acide bromhydrique (HBr) de concentration inconnue C. Le pH de la solution obtenue est égal à 1,8. Les acides HCl et HBr sont des acides forts et le restent même dans le mélange. Calculer les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  dans le mélange. En déduire la valeur de la concentration inconnue C.

❖ Exercice n°8 :

On dispose de trois solutions d'acides forts : une solution A d'acide chlorhydrique de concentration molaire inconnue  $C_1$ ; une solution B d'acide sulfurique de concentration  $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ; et une solution C d'acide bromhydrique de concentration massique 6,48 g/l.

1° On prélève 10ml de la solution A et on y ajoute une solution aqueuse de nitrate d'argent en excès : on obtient un précipité blanc de masse  $m = 172,2 \text{ mg}$ . Ecrire l'équation de la réaction de précipitation et calculer la valeur de la concentration  $C_1$  de l'acide chlorhydrique.

$$(M(\text{Ag}) = 108; M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}).$$

2° Calculer le pH de chacune des 3 solutions.

3° Dans un bécher on mélange un volume  $v_1 = 20 \text{ ml}$  de A, un volume  $v_2 = 25 \text{ ml}$  de B et un volume  $v_3 = 15 \text{ ml}$  de C.

a. Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange.

b. À l'aide d'un pH-mètre, on mesure le pH du mélange. Quelle est l'indication du pH-mètre?

### Solutions bases fortes

❖ Exercice n°9 :

1° Dans un volume  $v_1 = 500 \text{ cm}^3$  d'eau, on dissout une masse  $m = 200 \text{ mg}$  d'hydroxyde de sodium en pastilles. On obtient une solution  $S_1$  de  $\text{pH}_1 = 11$ .

a. Montrer que l'hydroxyde de sodium est une base forte.

b. Décrire deux expériences permettant de prouver que la solution  $S_1$  contient des ions sodium  $\text{Na}^+$  et ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

2° Quel volume  $v_e$  d'eau faut-il ajouter à la solution  $S_1$  pour obtenir une solution  $S_2$  de  $\text{pH}_2 = 10$ ? En déduire la concentration des ions  $\text{Na}^+$  dans la solution  $S_2$ .

3° Quelle masse d'hydroxyde de sodium faut-il ajouter à la solution  $S_2$  pour obtenir une solution  $S_3$  de  $\text{pH}_3 = 12$ ?

❖ Exercice n°10 :

On dissout 4g de cristaux d'hydroxyde de sodium dans 1l d'eau pure. Quelle est la concentration de la solution obtenue? Quel volume d'eau pure faut-il ajouter à 5ml de cette solution pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 11$ ?

❖ Exercice n°11 :

On considère une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

1° Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide a-t-il fallu dissoudre dans l'eau pour préparer 5l de cette solution? Calculer son pH.

2° À partir de la solution précédente, on veut obtenir 1l de solution de concentration  $10^{-4} \text{ mol/l}$ . Indiquer précisément comment il faut procéder. Calculer le pH de la solution obtenue.

❖ Exercice n°12 :

On dissout 5g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dans  $500 \text{ cm}^3$  d'eau distillée. On obtient une solution de  $\text{pH} = 13,1$ .

1° Calculer la concentration de cette solution.

2° Déterminer les concentrations des espèces chimiques se trouvant dans cette solution et classer en espèces majoritaires et minoritaires.

❖ Exercice n°13 :

On dispose d'une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  et d'une solution  $S_2$  d'hydroxyde de potassium de concentration  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

1° Calculer le pH respectif de chacune de ces solutions.

2° On mélange un volume  $v_1 = 10 \text{ ml}$  de la solution  $S_1$  avec un volume  $v_2 = 50 \text{ ml}$  de la solution  $S_2$ .

a. Quel est le pH de la solution obtenue?

b. Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques dans le mélange.

❖ Exercice n°14 :

On considère une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  et une solution  $S_2$  de dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentration  $C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

1° Calculer les pH de  $S_1$  et  $S_2$ .

2° On prépare une solution A en mélangeant  $v_1 = 50 \text{ ml}$  de  $S_1$ , un volume  $v_2 = 100 \text{ ml}$  de  $S_2$  et un volume  $v_0 = 10 \text{ ml}$  d'eau pure.

a. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution A. En déduire le pH de A.

b. Dans la solution A on dissout, sous forme de pastilles, 0,2g de NaOH. Calculer la concentration des ions  $\text{Na}^+$  dans la solution obtenue A'. Calculer le pH de A'.

**Rappels du cours :**

- Au sens de **Brönsted**, un acide est une espèce qui peut céder un  $H^+$  ; une base est une espèce qui peut capter un  $H^+$ . A tout acide A, on associe une base B selon le schéma :  $A \leftrightarrow B + H^+$ . A et B forment un couple acide-base (A/B).
- Une **réaction acide-base** résulte d'un transfert d'un proton de l'acide d'un couple à la base d'un autre couple. Elle met en jeu deux couples acide-base : **Acide1 + Base2  $\leftrightarrow$  Base1 + Acide2**.
- Un **acide faible**, AH, se dissocie **partiellement** en solution aqueuse selon l'équation :  $AH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$
- Le coefficient d'ionisation  $\alpha = [A^-]/C_a < 1$  ; - Le pH de la solution est tel que : **pH  $\neq$  - logC<sub>a</sub>**
- La **constante d'acidité Ka** du couple AH/A<sup>-</sup> est :  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$ . Le pKa = - logKa et  $pH = pKa + \frac{[A^-]}{[AH]}$
- De deux acides faibles, **le plus fort est celui dont le pKa du couple est le plus petit** (ou Ka plus grande).
- Une **base faible**, notée b, se dissocie **partiellement** au contact de l'eau selon l'équation :  $b + H_2O \leftrightarrow OH^- + bH^+$
- Le coefficient de dissociation  $\alpha = [bH^+]/C_b$  et le pH de la solution est tel que : **pH  $\neq$  14 + logC<sub>b</sub>**.
- La constante d'acidité Ka du couple bH<sup>+</sup>/b est :  $K_a = \frac{[H_3O^+][b]}{[bH^+]}$ . Le pKa = - logKa et  $pH = pKa + \frac{[b]}{[bH^+]}$
- De deux bases faibles, **la plus forte est celle dont le pKa du couple est le plus grand** (ou Ka plus petite).

**Série d'Exercices :****Notion d'acides faibles**❖ **Exercice n°1 :**

Une solution aqueuse d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration  $C = 0,01 \text{ mol/l}$ , a un pH = 2,9. Montrer que l'acide est faible. Ecrire l'équation bilan de son ionisation avec l'eau. Recenser les espèces chimiques présentes dans la solution et calculer les concentrations molaires de ces espèces à 25°C.

❖ **Exercice n°2 :**

On mesure le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque (CH<sub>3</sub>COOH) de concentration décimolaire, on trouve pH = 2,9 à 25°C.

1° Calculer les concentrations des espèces présentes dans la solution. Déduire la valeur du coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide.

2° On prélève 10ml de la solution précédente et on la dilue à 1l. Le pH de la solution obtenue est 3,9. Calculer le nouveau coefficient d'ionisation  $\alpha'$  de l'acide dans cette solution. Conclure.

**Exercice n°3 :**

On prépare trois solutions aqueuses S<sub>1</sub> ; S<sub>2</sub> ; S<sub>3</sub> du même acide noté AH. On donne :

Solutions	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
Concentrations	C <sub>0</sub>	10 <sup>-1</sup> C <sub>0</sub>	10 <sup>-2</sup> C <sub>0</sub>
pH	4,25	4,75	5,25

1° Montrer, à partir de ces données, que l'acide AH est un acide faible.

2° Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S<sub>2</sub> sachant que la concentration de celle-ci est 0,001mol/l.

3° Déterminer les coefficients d'ionisation de l'acide dans les trois solutions et déduire l'effet de la dilution sur un acide faible.

**Notion des bases faibles**❖ **Exercice n°4 :**

1° On dispose d'une solution aqueuse S<sub>1</sub> d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) de concentration décimolaire et de pH = 11,1. Montrer que l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est une base faible.

2° A partir d'un volume v<sub>1</sub> de S<sub>1</sub> que l'on calculera, on obtient un volume v<sub>2</sub> = 100 ml d'une solution aqueuse S<sub>2</sub> de concentration C<sub>2</sub> = 2,5.10<sup>-2</sup> mol/l; son pH est égal à 10,8. Déterminer pour la solution S<sub>1</sub>, puis pour la solution S<sub>2</sub> le pourcentage des molécules d'ammoniac qui ont réagi avec l'eau. Conclure.

❖ **Exercice n°5 :**

La mesure de pH d'une solution d'éthylamine, de formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, à 10<sup>-2</sup>mol/l donne : pH = 11,3. On ajoute alors 450ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le pH ; on trouve la valeur 10,8.

1° Ecrire l'équation d'ionisation de l'éthylamine.

2° Calculer, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.

3° Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'éthylamine ionisée. En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'éthylamine.

❖ **Exercice n°6 :**

On prépare 450cm<sup>3</sup> de solution aqueuse en dissolvant 9.10<sup>-2</sup>mole de méthylamine (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) dans l'eau. Le pH de la solution est égal à 12.

1° Ecrire l'équation sa réaction avec l'eau.

2° Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution.

3° Calculer le coefficient d'ionisation de la méthylamine dans l'eau. En déduire que la méthylamine est une base faible.

❖ **Exercice n°7 :**

1° Quelle masse d'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  doit-on dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir 200ml d'une solution de concentration égale à 0,1mol/l ? (H : 1 ; C : 12 ; O : 16 g/mol)

2° Le pH de cette solution est 2,6. Calculer les concentrations des différentes espèces. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible? Justifier.

3° On prélève 10ml de cette solution et on lui ajoute 5ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1mol/l. Le pH est alors égal à 4,2. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.

**Constante d'acidité  $K_a$  –  $pK_a$ .**❖ **Exercice n°8 :**

Des solutions à concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$  d'acide méthanoïque ( $HCOOH$ ) et d'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ) ont des pH respectivement égaux à 2,9 et 3,4 à 25°C.

1° a. Ces deux acides sont-ils des acides forts ou d'acides faibles ? Justifier la réponse.

b. Quel est l'acide le plus fort ?

c. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution et préciser les couples acide-base mis en jeu.

2° Les  $pK_a$  des deux couples sont 4,8 et 3,8. Quel est le  $pK_a$  de l'acide méthanoïque? Justifier.

❖ **Exercice n°9 :**

On note par  $K_a$  la constante d'acidité d'un couple acide-base  $AH/A^-$  et par  $\alpha$  le coefficient d'ionisation de l'acide faible  $AH$  dans l'eau.

1. On prélève dans un produit pur de commerce une masse  $m$  d'acide  $AH$  pour préparer un litre de solution aqueuse  $S$  de cet acide. La mesure du pH de la solution obtenue donne  $pH = 2$  à 25°C et le coefficient d'ionisation vaut  $\alpha = 10\%$ .

a. Etablir l'expression de la constante  $K_a$  du couple  $AH/A^-$  en fonction de  $[H_3O^+]$  et  $\alpha$ . Calculer la valeur de  $K_a$ . Déduire le  $pK_a$  ( $AH/A^-$ ).

b. Recensez les espèces présentes, à l'équilibre, dans  $S$  puis calculer leurs concentrations. En déduire la concentration initiale  $C$  de la solution  $S$ .

c. Calculer la masse  $m$  qui a été pesée pour préparer la solution  $S$ , sachant que  $AH$  est l'acide monochloroéthanoïque ( $CH_2ClCOOH$ ). (On donne : H = 1; O = 16 et Cl = 35,5g/mol).

2. Classer par ordre croissant des forces les acides suivants :  $AH$ ,  $HCOOH$  et  $CH_3COOH$  tels que:

$$pK_a (HCOOH/HCOO^-) = 3,8$$

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

❖ **Exercice n°10 :**

On considère une solution  $S$  d'ammoniac  $NH_3$  (base faible) de pH inconnu.

a. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'ammoniac dans l'eau.

b. Calculer le pH de la solution  $S$  sachant que le rapport  $[NH_4^+]/[NH_3]$  vaut 0,04 et que le  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  vaut 9,2.

❖ **Exercice n°11 :**

On dissout séparément dans l'eau deux bases notées  $B_1$ ,  $B_2$ , on prépare deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) dont la base la plus faible est l'ammoniac.

On donne :  $pK_{a1} = 10,7$  pour le couple  $B_1H^+/B_1$ .

$$pK_{a2} = 9,2 \text{ pour le couple } B_2H^+/B_2.$$

1° Préciser, en justifiant, laquelle des bases  $B_1$  et  $B_2$  est la plus forte? En déduire laquelle de deux bases correspond à l'ammoniac.

2° a. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'ammoniac dans l'eau

b. Sachant que le pH de la solution d'ammoniac étudiée est de 10,6. Etablir l'expression de la concentration initiale  $C$  de cette solution en fonction de  $pK_a$  et de pH. Déterminer sa valeur.

❖ **Exercice n°12 :**

Le chlorure d'ammonium, de formule  $NH_4Cl$  est un composé ionique. (H : 1; N : 14 et Cl : 35,5g/mol)

On dissout une masse  $m = 0,32g$  de chlorure d'ammonium dans l'eau de façon à obtenir  $V = 100ml$  de solution. La mesure du pH de la solution obtenue donne, à 25°C,  $pH = 5,2$ .

a. Ecrire l'équation de dissolution de ce composé.

b. L'ion ammonium  $NH_4^+$  formé est un monoacide ; montrer qu'il s'agit d'un acide faible.

c. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion ammonium et l'eau. Définir la constante d'acidité du couple acide-base mis en jeu dans cette réaction et déterminer sa valeur.

❖ **Exercice n°13 :**

On dispose de deux solutions: solution A d'acide méthanoïque de concentration  $C_A = 0,1 \text{ mol/l}$  et solution B de méthanoate de sodium ( $HCOONa$ ) de concentration  $C_B = 0,1 \text{ mol/l}$ . On réalise plusieurs mélanges des volumes  $v_A$  de A et  $v_B$  de B ; pour chacun d'eux, la mesure le pH donne :

$v_A$ (ml)	30	25	22	18	15	10
$v_B$ (ml)	10	15	18	22	25	30
pH	3,3	3,5	3,7	3,8	4,0	4,3

1° Calculer les concentrations des espèces présentes dans le 1<sup>er</sup> mélange. Montrer que :

$$\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \approx \frac{C_B v_B}{C_A v_A}$$

2° On admet que la relation précédente est valable pour les autres mélanges.

Tracer la courbe de variation du pH en fonction de

$$\log \left( \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \right) \text{ Echelles : } \begin{cases} 1 \text{ cm pour } 0,05 \text{ unité de } \log \\ 1 \text{ cm pour } 0,5 \text{ unité de } pH \end{cases}$$

3° En déduire que le pH peut s'écrire sous la

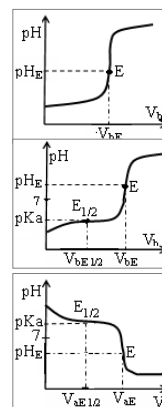
$$\text{forme : } pH = a \cdot \log \left( \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \right) + b.$$

A partir de la courbe, trouver les valeurs de  $a$  et  $b$ .

4° En déduire les valeurs de la constante  $pK_a$  et de la constante d'acidité  $K_a$ .

**Rappels du cours :**

- **Réaction entre un acide fort et une base forte** : • Equation-bilan :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  ; • La courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  est croissante et présente un point d'inflexion E, appelé point d'équivalence. Au point E,  $\text{pH}_E = 7$ . A l'équivalence  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) \Rightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$ .
- **Réaction entre un acide faible et une base forte** : • Equation-bilan :  $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$  (Exemple :  $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ); • La courbe  $\text{pH} = f(v_b)$  est croissante et présente deux points d'inflexion dont le point d'équivalence E où  $\text{pH}_E > 7$  et le point de demi équivalence  $E_{1/2}$  où ( $V_{bE/2} = 1/2 V_{bE}$  et  $\text{pH}_{E/2} = \text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^-)$ )
- **Réaction entre une base faible et un acide fort** : • Equation-bilan :  $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (Exemple :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ); • La courbe  $\text{pH} = f(v_a)$  est décroissante et présente deux points d'inflexion dont le point d'équivalence E où  $\text{pH}_E < 7$  et le point de demi équivalence  $E_{1/2}$  où ( $V_{aE/2} = 1/2 V_{aE}$  et  $\text{pH}_{E/2} = \text{pKa}(\text{BH}^+/\text{B})$ )
- Une solution tampon est constituée d'un mélange équimolaire d'acide faible A et de sa base conjuguée B telle que :  $[\text{A}] = [\text{B}]$  soit  $\text{pH} = \text{pKa} (\text{A}/\text{B})$ . Le pH d'une solution tampon varie très peu lors d'une dilution modérée ou lors d'un ajout modéré d'une solution d'acide fort ou de base forte.

**Série d'Exercices :**❖ **Exercice n°1 :**

On verse dans 200ml d'une solution d'acide chlorhydrique une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5mol/l. On mesure le pH en fonction du volume  $v_B$  d'hydroxyde de sodium versé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (toutes les mesures se font à 25°C).

$v_B$ (ml)	0	0,35	1	2	2,5	3	4	4,5
pH	1,9	1,9	2	2,1	2,2	2,3	2,6	2,9

$v_B$ (ml)	4,9	5	5,1	5,5	6	8	10	12
pH	3,6	5,1	10,3	11	11,3	11,6	11,8	11,9

1° Tracer la courbe  $\text{pH} = f(v_B)$ . Echelles : 1cm pour unité de pH et 2cm pour 1ml.

2° Déterminer le point d'équivalence et en déduire la concentration de la solution chlorhydrique. Que peut-on dire du pH de la solution obtenue à l'équivalence ? Justifier la réponse.

3° Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsque l'on a versé  $v_B = 3\text{ml}$  d'hydroxyde de sodium.

❖ **Exercice n°2 :**

L'acide benzoïque a pour formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . On dose 10ml d'une solution de cet acide par une solution d'hydroxyde de sodium décimolaire. On note les résultats suivants où  $v$  est le volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

$v$ (ml)	0	1	3	5	6	8	9
pH	2,6	3,25	3,85	4,2	4,4	4,8	5,15
$v$ (ml)	9,5	9,8	9,9	10	10,1	11	
pH	5,5	5,9	6,2	8,45	10,7	11,7	

1° Tracer la courbe représentant les variations du pH en fonction de  $v$ . Échelle : 1cm → 1ml et 1cm → unité de pH.

En utilisant la méthode des tangentes, trouver le point d'équivalence et préciser ses coordonnées. En déduire la concentration de la solution initiale d'acide benzoïque utilisée.

2° Trouver graphiquement la valeur du pKa du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ . Retrouver ce pKa à partir de la solution initiale d'acide benzoïque.

❖ **Exercice n°3 :**

On dose 15ml d'une solution d'éthylamine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,1\text{mol/l}$ . Les résultats suivants ont été relevés :

$V_a$ (ml)	0	1	2	3	4	5	6
pH	11,8	11,5	11,3	11,1	10,9	10,7	10,5

$V_a$ (ml)	7	7,5	8,5	9	9,5	10	12
pH	10,3	10,1	9,5	6,1	2,7	2,3	2

1° Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour ce dosage.

2° Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu.

3° a. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$

Echelles : 1cm pour 1ml et 1cm pour unité de pH.

b. Par la méthode des tangentes, déterminer le point d'équivalence. Déduire la concentration  $C_b$  de la solution de l'éthylamine. Déterminer la valeur du pKa du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

4° Déterminer la composition du mélange à l'équivalence.

6° On dispose des indicateurs colorés suivants : Rouge de crésol : 7,2–8,8 ; Phénolphtaléine : 8–10 Rouge de méthyle : 4,2 – 6,2

Lequel est plus approprié pour ce dosage ?

❖ Exercice n°4 :

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes : solution  $S_1$  d'acide méthanoïque de molarité  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ; solution  $S_2$  d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 2$ ; solution  $S_3$  d'acide éthanoïque centimolaire et solution  $S_4$  d'acide monochloroéthanoïque, décimolaire de formule  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ .

1. La solution  $S_4$  a un  $\text{pH} = 2$  à  $25^\circ\text{C}$ .

a. Calculer les concentrations molaires des diverses espèces présentes dans cette solution.

b. En déduire le  $\text{pK}_a$  du couple acide/base.

c. On dose un volume  $v_4 = 20 \text{ ml}$  de la solution  $S_4$  par une solution de soude contenant  $0,40 \text{ g}$  d'hydroxyde de sodium par litre.

( $M(\text{H})=1$ ;  $M(\text{O})=16$  et  $M(\text{Na})=23 \text{ g/mol}$ ).

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors du dosage. Calculer le volume  $v_b$  de la solution de soude versé à l'équivalence. À l'équivalence, la solution obtenue est-elle acide ou basique?

2. Le tableau ci-dessous indique quelques valeurs du  $\text{pH}$  obtenues lors de l'addition de la solution de soude (de la question 2) à  $10 \text{ ml}$  de chacune des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ .

v(ml)	0	5	9,5	10	10,5	15
$\text{pH}_a$	2	2,5	3,6	7	10,5	11,3
$\text{pH}_b$	3,4	4,8	5,9	8,2	10,5	11,3
$\text{pH}_c$	2,9	3,7	4,9	7,7	10,5	11,3

a. Vérifier que les volumes  $v$  de soude versée à l'équivalence ont tous la même valeur.

b. Attribuer à chacune des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  la valeur initiale du  $\text{pH}$  correspondant.

c. Parmi les indicateurs colorés dont les noms et zone de virage suivent, choisir en se justifiant, celui ou ceux qui conviennent à chacun des dosages précédents :

Hélianthine : (3,1 – 4,4),

Rouge de crésol : (7,2 – 8,8) ;

Bleu de bromothymol : (6,0 – 7,6) ?

❖ Exercice n°5 :

On prépare une solution aqueuse  $S_B$  d'une base faible B, en dissolvant une masse  $m = 0,85 \text{ g}$  de cette base B dans de l'eau pure afin d'obtenir  $1 \text{ l}$  de solution. On prélève un volume  $v_b = 20 \text{ ml}$  de la solution  $S_B$  qu'on dose à l'aide d'une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 0,1 \text{ mol/l}$ .

1. La courbe  $\text{pH} = f(v_a)$  matérialisant l'évolution du  $\text{pH}$  du mélange au cours de ce dosage, présente trois points remarquables qui sont :

- le point I des coordonnées  $v_a = 0 \text{ ml}$  et  $\text{pH} = 10,8$ ;

- le point J des coordonnées  $v_a = 5 \text{ ml}$  et  $\text{pH} = 9,2$ ;

- le point K des coordonnées  $v_a = 10 \text{ ml}$  et  $\text{pH} = 5,8$ .

a. En justifiant la réponse, dire des ces trois points, celui qui correspond à l'équivalence acido-basique. Déterminer la concentration molaire  $C_b$  de la solution  $S_B$ .

b. Déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple acide/base.

c. Déterminer la masse molaire  $M$  de cette base.

2. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu en ajoutant  $v_a = 5 \text{ ml}$  à  $v_b = 20 \text{ ml}$  de la solution  $S_B$ . Quelles sont les caractéristiques d'une telle solution?

❖ Exercice n°6 :

Une solution aqueuse à  $0,5 \text{ mol/l}$  d'un acide carboxylique AH a un  $\text{pH}$  qui vaut 2 à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Déterminer les concentrations des espèces chimiques contenues dans cette solution. En déduire la  $K_a$  du couple acide/base utilisé; l'identifier à partir du tableau suivant :

Couples	acide chloroéthanoïque ion chloroéthanoate	acide méthanoïque ion méthanoate	acide éthanoïque ion éthanoate
$\text{pK}_a$	2,9	3,7	4,7

Classer, au sens croissant de force, ces acides.

2. Quels volumes  $v_1$  de l'acide AH à  $0,5 \text{ mol/l}$  et  $v_2$  de la soude à  $0,4 \text{ mol/l}$  faut-il mélanger pour préparer une solution tampon?

❖ Exercice n°7 :

Pour préparer un volume  $v = 150 \text{ ml}$  d'une solution tampon de  $\text{pH} = 9,2$ , on dispose de  $1 \text{ l}$  de chacune des solutions suivantes :

- solution  $S_1$  de  $\text{HCl}$  de  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ;

- solution  $S_2$  de  $\text{NaOH}$  de  $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;

- solution  $S_3$  d'ammoniac de  $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;

- solution  $S_4$  d'acide éthanoïque de  $C_4 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ;

- solution  $S_5$  d'éthanoate de sodium ( $\text{HCOONa}$ ) de concentration  $C_5 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

- solution  $S_6$  de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de concentration  $S_6 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ .

Indiquer trois manières précises et différentes pour fabriquer cette solution tampon.

❖ Exercice n°8 :

1° On mélange  $40 \text{ ml}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,3 \text{ mol/l}$  et  $60 \text{ ml}$  d'une solution d'ammoniac à  $0,2 \text{ mol/l}$ . Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est égal à 5,1. Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

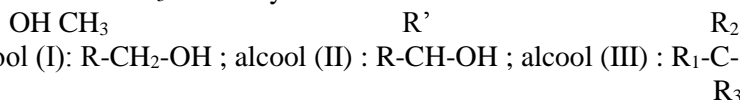
2° Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol/l}$  faut-il verser dans  $100 \text{ ml}$  d'une solution d'ammoniac à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  pour que le  $\text{pH}$  soit égal au  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ?



**Rappels du cours :**

- Un alcool (R-OH) est un composé organique dont la chaîne carbonée comporte un atome de carbone tétragonal qui porte un groupe hydroxyle -OH. La formule d'un alcool saturé est  $C_nH_{2n+1}-OH$  ou  $C_nH_{2n+2}O$  où n est le nombre d'atomes de carbone. Sa masse molaire est  $M = 14n+18$  g/mol.

- Le nom de l'alcane dérive du nom de l'alcane correspondant. *Exemple* :  $CH_3-CHOH-CH_3$  : propan-2-ol ;  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$  : butan-1-ol ;  $CH_3-CH(OH)-CH_3$  : 3-méthyl butan-2-ol



- On distingue trois classes d'alcools: alcool (I) :  $R-CH_2-OH$  ; alcool (II) :  $R-CH-OH$  ; alcool (III) :  $R_1-C-OH$

- Préparation d'un alcool par hydratation :  $C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$ . Lorsqu'il y a possibilité de former deux alcools différents, l'alcool de classe la plus élevée est majoritaire.

- Principales réactions :

- Réaction avec le sodium :  $R-OH + Na \rightarrow (RO^- + Na^+) + \frac{1}{2} H_2 \uparrow$
- Déshydratation :  $C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O$
- Oxydation ménagée des alcools : un alcool **primaire** s'oxyde en **aldéhyde** (R-COH) puis en **acide carboxylique** (R-COOH) ; un alcool **secondaire** s'oxyde en **cétone** (R-CO-R') ; l'alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

- Identification des produits obtenus par oxydation :

Réactifs	Aldéhyde	Cétone
2,4DNPH	Précipité jaune	Précipité jaune
Réactif de Schiff	Coloration rose	/
Réactif de Tollens	Dépôt d'argent	/
Liqueur de Fehling	Précipité rouge brique	/

**Série d'Exercices :**❖ **Exercice n°1 :**

Un composé organique A réagit avec le sodium métallique en donnant un dégagement gazeux de dihydrogène.

1. Quel groupe caractéristique cette expérience met-elle en évidence? Ecrire la formule brute de A en fonction de n, nombre d'atomes de carbone.
2. La masse molaire de ce composé est voisine de 74g/mol. En déduire sa formule brute et écrire les f.s.d possibles de A en précisant leurs noms.

❖ **Exercice n°2 :**

On place 1,80g d'un alcool A, à chaîne saturée non cyclique, dans un tube à essai avec un excès de sodium métal. Un gaz se dégage que l'on recueille. Son volume, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, vaut 336ml.

1. Quelle est la nature de ce gaz ? Déterminer la valeur de la masse molaire M de l'alcool A et sa formule brute.
2. Donner la f.s.d et le nom de l'alcool A sachant que ce dernier se forme de façon majoritaire au cours de l'addition d'eau sur le propène en milieu sulfurique.

❖ **Exercice n°3 :**

La combustion complète, par le dioxygène de l'air, de 0,1 mol d'un monoalcool saturé A,  $C_nH_{2n+2}O$ , a entraîné la formation de 6,72l de dioxyde de

carbone, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, et de 7,2g d'eau.

1. Ecrire l'équation de combustion.
- A l'aide des données précédentes, établir la formule de cet alcool. Donner la f.s.d et le nom de chacun des isomères possibles.
2. Pour chacun des isomères trouvés, écrire l'équation-bilan de son oxydation ménagée par une faible quantité de la solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide.

❖ **Exercice n°4 :**

- 1° Donner la formule générale d'un alcool saturé.
- 2° L'analyse centésimale d'un alcool saturé A donne en masse 64,85% de carbone.
  - a. Déterminer la formule brute de A.
  - b. Donner les f.s.d et les noms de tous les alcools isomères.
- 3° L'oxydation ménagée de A par une solution de dichromate de potassium utilisé en défaut fournit un corps B qui fait rosir le réactif de Schiff et forme un précipité jaune avec la 2,4DNPH. Lorsqu'on fait passer les vapeurs de l'alcool A sur l'alumine  $Al_2O_3$  à 300°C on observe la formation d'un alcène C. En déduire :
  - le nom de l'alcène A ;
  - les noms et f.s.d du composé B et de l'alcène C.
 On donne, en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

❖ Exercice n°5

1. L'analyse élémentaire de 3,60g d'un composé organique A de formule  $C_xH_yO_z$ , donne 3,60g d'eau et 8,80g de dioxyde de carbone. Déterminer la composition centésimale du composé A.
2. a. Sachant que la densité de vapeur, par rapport à l'air, de ce composé est voisine de 2,48, calculer sa masse molaire et établir la formule brute de A en déterminant les entiers x, y et z.  
b. Ecrire les f.s.d et noms des isomères de A.
3. Le composé A peut être obtenu par oxydation ménagée d'un alcool (produit minoritaire de l'hydratation de 2méthylprop-1-ène). Donner la f.s.d, nom et classe de l'alcool et identifier le composé A.

❖ Exercice n°6 :

L'hydratation d'un alcène A conduit à un composé B renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

- 1° Quelle est la fonction chimique de B ?
- 2° Déterminer sa formule brute. Quelles sont les différentes formules semi-développées possibles ?
- 3° L'oxydation de B par du dichromate de potassium en milieu acide donne un composé C. Ce dernier réagit avec la DNPH, mais il est sans action sur le réactif de Schiff.
- a. Dédurre, en justifiant la formule semi-développée de C ; donner le nom de C.
- b. Ecrire l'équation-bilan de l'oxydation de B par le dichromate de potassium en milieu acide (réaction entre les couples  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  et C/B).
- 4° Donner les formules développées et les noms de l'alcène A et du composé B.

❖ Exercice n°7 :

Par action de l'eau sur A, en présence d'acide sulfurique, on obtient un corps B.

1. Ecrire l'équation de la réaction et préciser quelle fonction chimique possède B ?
2. L'analyse de B montre qu'il contient, en masse, 60% de carbone. Donner sa formule brute et les différentes f.s.d et noms possibles de B.
3. On réalise l'oxydation ménagée de B, par déshydrogénation, en faisant passer des vapeurs de B sur du cuivre à 300°C. On obtient un corps C. Quelles sont les f.s.d possibles pour C ? Préciser la fonction chimique de ces isomères ainsi que leur nom. On constate que C ne rosit pas le réactif de Schiff. Quelle f.s.d faut-il retenir pour C et pour B ?

❖ Exercice n°8 :

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

1. Quelles sont les f.s.d possibles de cet alcène ?

2. On réalise l'hydratation de cet alcène, ce qui entraîne la formation de deux corps B et C (C est obtenu en quantité beaucoup plus grande que B). Montrer que cette réaction permet d'éliminer l'une des f.s.d précédentes.

3. On oxyde B par le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit D de l'oxydation donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et une coloration rose avec le réactif de Schiff. Quels renseignements concernant D et B peut-on déduire de ces observations ? Cela suffit-il pour expliciter complètement A ?

4. On soumet C à l'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit E de l'oxydation donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH mais reste sans action sur le réactif de Schiff. Que peut-on en conclure sur la nature de E et de C ?

5. Donner les f.s.d et noms de A, B, C, D, E.

6. L'un des composés B ou C présente un atome de carbone asymétrique. Indiquer lequel et donner la représentation de Fischer du composé.

❖ Exercice n°9 :

On considère 3 alcools isomères notés A, B, C de formule  $C_4H_{10}O$ . Dans trois tubes à essais contenant quelques gouttes d'une solution diluée oxydante de dichromate de potassium acidifié, on verse un excès de chaque isomère : A dans le tube n°1, B dans le tube n°2 et C dans le tube n°3. Les solutions des tubes n°1 et n°3 changent de teinte et celle du tube n°2 ne change pas de teinte. Au cours de ces réactions, C donne naissance à un corps C' qui peut rosir le réactif de SCHIFF, A donne naissance à un corps A' qui ne réagit pas avec le réactif de SCHIFF.

A l'aide des observations expérimentales, établir les fonctions chimiques que possèdent les corps A, B, C, A', C' et donner le nom et une f.s.d possible pour chacun d'eux. Pourriez-vous indiquer un test positif pour caractériser la fonction chimique de A'.

❖ Exercice n°10 :

Un alcool A de formule brute  $C_5H_{12}O$  subit une oxydation ménagée par le permanganate de potassium en milieu acide. On obtient un produit B qui réagit avec la liqueur de Fehling.

1. Déterminer la classe de l'alcool A.
2. L'alcool est l'un des produits suivants : butan-2-ol ; pentan-2-ol ; 2,2-diméthylpropan-1-ol ; 2-méthylbutan-2-ol ; 2,3-diméthylbutan-2-ol. Identifier le produit A et donner sa f.s.d.

3. L'oxydation ménagée du composé B par le permanganate de potassium en milieu acide conduit à un composé C. Donner la f.s.d et nom du composé C. Ecrire l'équation de la réaction.

❖ Exercice n°11 :

On dispose de deux flacons contenant chacun un propanol. Ces 2 propanols appartiennent à des classes différentes.

- Une première prise d'essai de chacun des alcools est oxydée par une faible quantité d'un oxydant permettant une oxydation ménagée aboutissant au premier stade de la réaction.

- Une seconde prise d'essai de chacun des alcools est oxydée par une quantité plus importante d'oxydant permettant une oxydation ménagée aboutissant, lorsqu'il existe, au deuxième stade de la réaction.

Déduire de ces essais le contenu de chaque flacon. Ecrire l'équation bilan de chacune des réactions correspondantes.

On donne :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

❖ Exercice n°12 :

Un alcool de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  a quatre isomères que l'on désignera par A, B, C, D. On dispose de trois de ces isomères A, B, C. On effectue avec chacun d'eux un essai d'oxydation par une solution de permanganate potassium en milieu acide ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ). A donne le composé A'; B ne réagit pas ; C donne le composé C'.

1. Ecrire les f.s.d des quatre isomères. Donner leur nom et leur classe.

2. On soumet ensuite les composés A' et C' à deux tests : Test 1 à la 2,4-D.N.P.H et test 2 à la liqueur de Fehling

- A' : test 1 positif et test 2 négatif
- C' : les deux tests sont positifs.

a. Qu'observe-t-on dans le test 1? Quel groupe fonctionnel met-on en évidence? Quels sont les corps possédant ce groupe fonctionnel ?

b. Quelle propriété met-on en évidence par le test 2? A quelle fonction du composé C' correspond ce test ?

c. Sachant que C' ne possède pas de chaîne carbonée ramifiée, quels sont sa f.s.d et son nom? Quels sont la f.s.d et le nom de A'?

❖ Exercice n°13 :

1. L'hydratation complète de 16,8g de propène conduit à un mélange de deux alcools isomères A et B. Donner le nom et la classe des alcools formés. On désignera A l'alcool primaire.

2. A et B, mélangés, sont oxydés en milieu acide par le dichromate de potassium en excès. On obtient, par une réaction totale, un mélange de deux composés organiques C et D que l'on sépare par des méthodes chimiques et que l'on dissout dans l'eau. On constate que la solution contenant D donne un précipité jaune avec la 2-4,DNPH et ne conduit pas le courant électrique.

La solution contenant C ne donne aucun précipité avec la 2-4DNPH, elle conduit le courant électrique et son pH est inférieur à 7.

a. Identifier C et D en justifiant la réponse.

b. Quel est l'alcool qui a conduit à C ?

3. On fait réagir la solution C avec de l'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,25 \text{ mol/l}$ . L'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume  $v_b = 200 \text{ ml}$  de solution d'hydroxyde de sodium. Déduire de cette mesure la proportion :

$\frac{n_A}{n_A + n_B}$  dans la quantité de matière  $n_A$  de l'alcool

A à la quantité de matière totale des alcools A et B produits par l'hydratation du propène.

❖ Exercice n°14 :

Soit A un alcène non cyclique comportant 4 atomes de carbone et A' un isomère de A. On effectue les réactions suivantes à partir de A et A' :

•  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{B}$ , unique produit de la réaction.

•  $\text{B} + \text{solution de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ en milieu acide} \rightarrow \text{C}$ .

•  $\text{C} + 2,4\text{-D.N.P.H} \rightarrow \text{D}$ , solide cristallisé jaune.

C ne réagit pas sur la liqueur de Fehling ni sur l'ion diaminoargent en milieu basique.

•  $\text{A}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{B} + \text{B}'$ , B et B' sont des isomères l'un de l'autre, B est nettement prépondérant.

•  $\text{B}' \rightarrow \text{C}'$  (oxydation très ménagée).

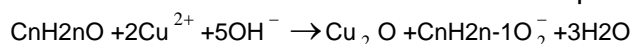
•  $\text{C}' + 2,4\text{-D.N.P.H} \rightarrow \text{D}'$ , solide cristallisé jaune. C' réagit avec la liqueur de Fehling et l'ion diaminoargent.

•  $\text{C}' \xrightarrow[\text{ménagée}]{\text{oxydation}} \text{E}$ , qui jaunit le bleu de bromothymol en solution aqueuse.

Déterminer, en le justifiant, la nature, la f.s.d et le nom des différents composés A, B, C, A', B', C' et E. Donner le nom du solide cristallisé jaune D'.

❖ Exercice n°15 : Identification d'un aldéhyde

On traite à chaud 1,45 g d'un aldéhyde par un excès de liqueur de Fehling. Après lavage et séchage, on obtient 3,575g d'un précipité rouge brique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On donne l'équation de la réaction associée à la transformation chimique :



1. Déterminer la quantité de matière d'oxyde de cuivre obtenu.

2. Quelle quantité de matière d'aldéhyde est mise en jeu? Déduire la masse molaire de l'aldéhyde. Donner sa f.s.d et son nom.

En g/mol: C : 12 ; H : 1 ; O : 16 ; Cu : 63,5.

*Rappels du cours :*

- Un acide carboxylique est un composé organique de formule R-COOH. La formule brute d'un acide carboxylique saturé est  $C_nH_{2n}O_2$  soit la masse molaire  $M = 14n + 32$  g/mol. (n : nombre d'atomes de carbone).

Nomenclature : HCOOH : **acide méthanoïque** ;  $CH_3$ -COOH : **acide éthanoïque** ;  $C_6H_5$ -COOH : **acide benzoïque** ;  $CH_2Cl$ -COOH : **acide monochloro éthanoïque** ;  $CH_3$ -CH-COOH : **acide 2-méthyl propanoïque**.

- Les dérivés des acides carboxyliques :  $CH_3$

• **Chlorure d'acyle** : R-COCl obtenu à partir des acides R-COOH par action  $PCl_5$  ou  $SOCl_2$

• **Anhydride d'acide** : R-COO-CO-R' obtenu par déshydratation entre 2 molécules d'acides en présence de  $P_4O_{10}$

• **Ester** : R-COOR' obtenu par **estérification (RCOOH + alcool)** : réaction lente et limitée. On peut aussi préparer un ester par action **d'un alcool sur un chlorure d'acyle** ou par action **d'un alcool sur un anhydride d'acide** : réactions rapides et totales.

• l'estérification et l'hydrolyse des esters sont des réactions opposées qui se produisent simultanément. Elles ont les mêmes caractéristiques (lente, limitée, réversible et athermique) :  $R-OH + R'-COOH \leftrightarrow R-COOR' + H_2O$ .

• **Amide** : R-CONH<sub>2</sub> la préparation des amides peut s'effectuer par déshydratation des carboxylates d'ammonium ( $RCOO^- + NH_4^+$ ) par chauffage :  $R-COOH + NH_3 \leftrightarrow (RCOO^- + NH_4^+) \xrightarrow{\text{chauffage}} R-CONH_2 + H_2O$ .

- Les acides carboxyliques sont des acides faibles. L'halogénéation (action de  $Cl_2$ ,  $Br_2$  ...) sur la chaîne carbonée des R-COOH augmente la force des acides carboxyliques.

*Série d'Exercices :*❖ *Exercice n°1 :*

1° Un acide carboxylique A saturé non cyclique ( $C_nH_{2n}O_2$ ) contient, en masse, 53,33% d'oxygène. Calculer sa masse molaire et déduire sa formule brute. Donner sa f.s.d et son nom.

2° a. La masse molaire d'un dérivé  $\alpha$ -chloré A' ( $C_nH_{2n-x}Cl_xO_2$ ) de A est égale à 94,5g/mol. Déterminer la f.s.d et nom de A'.

b. La mesure du pH de la solution aqueuse de A' de concentration  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mol/l donne 2,1 à 25°C. Montrer que A' est un acide faible. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution et déduire le pKa du couple de l'acide.

c. Le pKa du couple de l'acide A est 4,8. Comparer les forces des acides A et A'. Que peut dire de l'influence de la substitution halogénée sur la force d'un acide?

3° Par action du chlorure de thionyle  $SOCl_2$  sur A on obtient un composé organique B. Ecrire l'équation de la réaction. Donner la f.s.d et nom du composé B.

4° Quel composé C obtient-on par action de B sur l'éthanol? Est-il possible de préparer le composé C directement à partir de A? Si oui, écrire l'équation de la réaction et comparer les deux procédés d'obtention de C.

❖ *Exercice n°2 :*

On traite un acide carboxylique  $C_nH_{2n+2}O$  noté A, de masse molaire  $M_A = 60$ g/mol, par du chlorure de thionyle  $SOCl_2$ . On obtient un composé B.

1. Ecrire l'équation de la réaction. Déterminer la formule brute de A et B. Donner les f.s.d et noms des composés A et B.

2. Quel composé C obtient-on par action de B sur le propan-1-ol? Est-il possible de préparer le

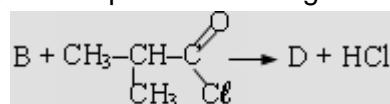
composé C directement à partir de A? Si oui, comparer les deux procédés d'obtention de C.

❖ *Exercice n°3 :*

On considère les réactions chimiques suivantes à partir d'un alcène A :



C + DNPH  $\rightarrow$  précipité jaune, en plus C réagit avec le liqueur de Fehling.



Sachant que la masse molaire du composé D est égale à 116g/mol, déterminer la nature, la f.s.d et le nom des différents composés D, B, C et D.

❖ *Exercice n°4 :*

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

1. A peut donner, par oxydation, un corps B pouvant réduire la liqueur de Fehling et donner une réaction de précipitation avec la 2,4-DNPH. Donner la fonction chimique de B et déduire la f.s.d et nom de A sachant que sa chaîne est ramifiée. Donner la f.s.d et nom de B.

2. Par oxydation énergétique, B peut donner C. Le composé C réagit avec le  $PCl_5$  et conduit à la formation d'un corps D.

Ecrire les f.s.d et noms de C et D.

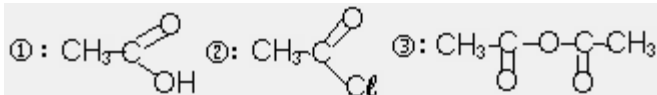
3. Deux molécules du corps C, en présence d'un déshydratant efficace tel que  $P_4O_{10}$ ; peuvent donner un corps E.

Donner la f.s.d et nom du composé E.

4. On peut obtenir un ester soit par action de D sur A ou par action de E sur A. Comparer les deux réactions.

❖ Exercice n°5 :

1° On dispose de trois flacons sur lesquels sont inscrits les formules suivantes :



Indiquer le nom et la formule de chacun de ces trois composés.

2° On dispose, de plus, d'un flacon d'alcool primaire dont le nom n'est pas précisé. On fait réagir cet alcool sur chacun des composés. L'un des produits obtenus est commun aux trois réactions. Sa masse molaire est  $M = 102 \text{ g/mol}$ .

a. Indiquer la f.s.d et le nom de ce produit.

b. Quelle est la formule de l'alcool et son nom ?

3° Ecrire les équations des réactions de l'alcool avec chacun des trois composés cités à la question 1°.

Dans quel(s) cas la réaction est-elle totale ?

4° Comment peut-on obtenir les composés ② et ③ à partir du composé ① ?

On donne, en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

❖ Exercice n°6 :

1° Par oxydation ménagée d'un composé organique A, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la DNPH et fait rosir le réactif de Schiff.

En déduire les natures de B et A. Donner les formules générales de ces deux corps.

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

Donner, en justifiant la réponse, la formule générale de C.

3° C peut réagir sur A ; on obtient alors du propanoate de propyle.

a. En déduire les f.s.d de A, B et C (on justifiera les réponses données) ; indiquer les noms de ces trois composés.

b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a permis d'obtenir C à partir de B. On rappelle que le couple oxydant-réducteur  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  intervient dans cette réaction.

4° C peut agir sur du  $\text{PCl}_5$  pour former un composé organique D qui peut réagir sur A.

a. Donner la f.s.d et le nom de D. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de D sur A.

b. Comparer la réaction précédente avec celle de C sur A.

❖ Exercice n°7 :

1. Un anhydride A contient en masse 47,05% d'oxygène. Déterminer sa formule brute, sa f.s.d et son nom.

2. L'hydrolyse de A donne un composé organique B. Ecrire l'équation de la réaction et nommer B.

3. a. On fait agir sur B le chlorure de thionyle, on obtient entre autre un produit organique C.

Ecrire l'équation de la réaction puis la f.s.d et nom de C.

b. On fait réagir sur B un alcool D (propan-2-ol). Donner la f.s.d et le nom du composé organique E obtenu.

c. Comparer l'action de B sur D et les actions de A et C sur D.

4. On fait réagir sur E un excès d'hydroxyde de sodium à chaud. Comment s'appelle-t-on ce type de réaction? Ecrire son équation bilan et nommer les produits obtenus.

❖ Exercice n°8 :

1. L'hydrolyse d'un composé A de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  conduit à un acide carboxylique B et à un alcool C. Quelle fonction chimique possède A?

2. La formule de C est  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Ecrire sa f.s.d et son nom. Quelle est la formule brute de B. Sachant que B contient un noyau benzénique, écrire sa f.s.d et donner son nom.

4. Ecrire la f.s.d et nom du composé A.

❖ Exercice n°9 :

1. Ecrire les f.s.d et nommer tous les esters isomères de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

2. L'hydrolyse de l'un d'entre eux, noté A, conduit, entre autres, à un alcool non oxydable par oxydation ménagée. Identifier cet ester A.

3. L'hydrolyse d'un autre ester B, donne de l'acide éthanoïque et un autre composé C.

a. Quelles sont les f.s.d possibles de B?

b. On réalise l'oxydation ménagée de C, et, l'on obtient un corps D qui agit sur la 2,4-DNPH et n'agit pas sur la liqueur de Fehling. Quelle est la f.s.d de C et celle de l'ester B?

❖ Exercice n°10 :

On considère trois solutions aqueuses de même  $\text{pH} = 2,7$ . La première est une solution d'acide monochloroéthanoïque de concentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , la seconde une solution d'acide éthanoïque de concentration  $0,25 \text{ mol/l}$  et la troisième une solution d'acide chlorhydrique concentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

1° Ecrire les f.s.d de l'acide monochloroéthanoïque et de l'acide éthanoïque.

2° Calculer la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans chacune des trois solutions acides.

3° À partir résultats précédents, classer par force croissante ces trois acides.

4° Calculer le  $\text{pK}_a$  du couple correspondant à l'acide monochloroéthanoïque.

5° Le  $\text{pK}_a$  du couple correspondant à l'acide méthanoïque a pour valeur 4,8.

a. Le classement effectué en 3/ est-il en accord avec les valeurs des  $\text{pK}_a$  des couples acide/base ? Justifier la réponse.

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

❖ Exercice n°11 :

1° La déshydratation intermoléculaire de 1,84g d'un acide carboxylique à chaîne saturée A conduit à un 1,48g d'un composé organique B.

- Quelle est la fonction chimique de B ?
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction en utilisant la formule générale d'un acide carboxylique.
- Déterminer les f.s.d de A et B et donner leurs noms.

2° On désire préparer un ester à partir de l'acide A et un alcool C saturé acyclique. Le pourcentage en masse de l'ester en carbone est 58,80% et celui de l'oxygène est 31,37%.

Déterminer la formule brute de l'ester et en déduire celle de l'alcool C.

3° La masse de l'acide A utilisé pour préparer l'ester est 2,3g. Lorsque l'équilibre est atteint, on dose l'acide restant et on obtient  $4,75 \cdot 10^{-2}$  mol. Vérifier que la masse de l'ester formé est 225mg et en déduire le rendement de la réaction d'estérification.

❖ Exercice n°12 :

On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse  $m = 3,11$ g de cet acide dans de l'eau pure ; la solution obtenue a une volume  $V = 1$ l. On en prélève un volume  $v_A = 10$ ml que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 5 \cdot 10^{-2}$  mol/l. L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume  $v_b = 8,4$ ml de solution d'hydroxyde de sodium.

1. Calculer la concentration  $C_a$  de la solution acide. Déterminer la formule brute de l'acide A, sa f.s.d et son nom.

2.a. On fait sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore  $PCl_5$ . Donner la f.s.d et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

b. On fait agir sur l'acide A un agent déshydratant puissant, le décaoxyde de tétraphosphore  $P_4O_{10}$ . Donner la f.s.d et nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

c. On fait agir sur l'acide A un alcool, le butan-1-ol. Donner la f.s.d et le nom du composé obtenu à partir de A.

❖ Exercice n°13 :

Un ester A ( $RCOOR'$ , où R et R' sont des groupes alkyl) a pour masse molaire  $M = 116$ g/mol.

Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.

1. Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2. Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse  $m = 1,5$ g que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 2$ mol/l. L'équivalence a lieu lorsqu'on verse  $v = 12,5$ ml de soude.

a. Déterminer la masse molaire de B. Donner la f.s.d et nom de B.

b. En déduire la formule brute du composé C. Donner les f.s.d des ses différents isomères.

c. En déduire les différentes f.s.d et noms possibles de l'ester A.

3. L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la 2,4-DNPH un précipité jaune mais sans action sur le réactif de Schiff.

a. Quels sont la f.s.d et nom de D?

b. Quel est le composé C? Identifier A.

❖ Exercice n°14 :

1. Un ester E contient, en masse, 62% de carbone et 10% d'hydrogène.

Vérifier que la formule  $C_6H_{12}O_2$  peut convenir pour un tel composé.

L'hydrolyse de l'ester E par action de l'eau produit deux corps A et B dont l'étude permet de préciser la structure de E.

2. *Etude de A* :

Il peut être obtenu par hydratation d'un alcène C à chaîne linéaire et à 4 atomes de carbone. Sachant qu'un seul isomère est obtenu, écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydratation. Donner les f.s.d et les noms de A et de C.

3. *Etude de B* :

Ce composé est obtenu à partir d'un alcool D par la suite de réaction :  $D \xrightarrow{\text{oxydation}} F \xrightarrow{\text{oxydation}} B$ .

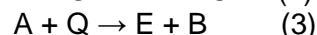
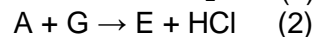
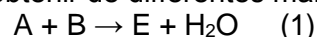
Préciser les fonctions chimiques et f.s.d de F et B. Proposer une expérience qui permette d'identifier la fonction chimique de F.

Le composé B réagit avec le chlorure de thionyle. On peut écrire :  $B + SOCl_2 \rightarrow G + SO_2 + HCl$ .

D'autre part, en présence d'un déshydratant comme  $P_4O_{10}$  :  $B + B \rightarrow Q + H_2O$ . Préciser les fonctions chimiques respectives de G et de Q.

3. *Synthèse de E* :

E peut s'obtenir de différentes manières :



Ecrire les équations bilan des réactions (1), (2) et (3). Préciser les f.s.d des composés G, Q et E. Que différencient les réactions (1) et (2) d'une part et (1) et (3) d'autre part ?

❖ Exercice n°15 :

1. Un ester E a pour masse molaire  $M = 102 \text{ g/mol}$ . Déterminer la formule brute de E.  
 2. On réalise à température ambiante un mélange équimolaire: 0,5mol d'ester E et 0,5mol d'eau pure. On obtient au bout de plusieurs heures, un mélange d'un monoalcool saturé A et d'acide éthanoïque.

L'oxydation ménagée de A conduit à un composé B qui réagit sur la DNPH mais qui est sans action sur la liqueur de Fehling. Préciser la fonction chimique du composé B. Donner les nom et f.s.d de l'alcool A et de l'ester E.

3. On dose l'acide éthanoïque formé au cours de l'hydrolyse de E par une solution de soude de concentration 2mol/l. L'équivalence est obtenue pour un volume de soude de 100ml. Déterminer le rendement de l'hydrolyse de E.

4. Quelle modification simple peut-on apporter aux conditions expérimentales pour augmenter le rendement de l'hydrolyse?

❖ Exercice n°16 :

1° Rappeler la formule générale d'un ester.

2° Un ester contient 36,4% en masse d'oxygène. Trouver la formule brute de cet ester. Indiquer les formules semi-développées possibles et le nom des esters correspondants.

3° Une masse  $m = 13,2 \text{ g}$  de cet ester est saponifiée par une solution d'hydroxyde de sodium. On obtient une masse  $m_1 = 9 \text{ g}$  d'un alcool A et un corps B. Déterminer la formule brute de cet alcool. Peut-on identifier l'alcool et l'ester ?

4° On fait subir à cet alcool une oxydation ménagée. On obtient un corps C qui donne un précipité avec la 2,4DNPH, mais qui est sans action sur la liqueur de Fehling. Ecrire l'équation de réaction de saponification de l'ester. Donner le nom du corps B.

On donne, en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

❖ Exercice n°17 :

1° L'hydratation du 2-méthyl-propène en présence de l'acide sulfurique conduit à deux alcools. Préciser le nom et la classe de chacun de deux alcools.

2° On introduit dans un tube 3,7g de l'un de deux alcools et 3g d'acide éthanoïque. On chauffe le mélange.

a. Quelles sont les caractéristiques de la réaction.

b. Après plusieurs heures, l'acide restant est isolé puis dosé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 2 \text{ mol/l}$ . Il faut utiliser un volume  $v = 23,8 \text{ cm}^3$  de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.

Calculer le pourcentage d'alcool estérifié et préciser l'alcool utilisé.

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

- 66% si l'alcool est primaire;

- 60% s'il est secondaire ;

- 2-10% s'il est tertiaire.

❖ Exercice n°18 :

1. On dispose d'un litre d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration égale à 1,4mol/l. Elle absorbe, à l'aide d'un dispositif approprié, de l'ammoniac gazeux jusqu'à ce que l'équivalence soit atteinte. Par évaporation à sec, on obtient des cristaux blancs A.

a. Ecrire l'équation-bilan et calculer le volume de gaz nécessaire pour obtenir l'équivalence (on donne  $V_m = 24 \text{ l/mol}$ ).

b. Donner le nom des cristaux A et déterminer leur masse (en supposant le rendement égal à 1).

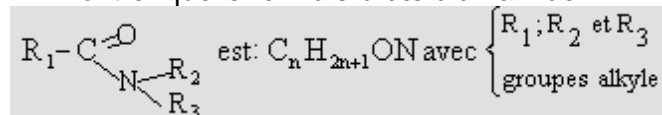
On donne : en g/mol, H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.  
 2° a. On chauffe fortement et suffisamment longtemps les cristaux A. Des vapeurs d'eau se dégagent et on obtient un amide noté B. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et donner le nom de cet amide.

b. Calculer la masse de l'amide obtenu (en supposant le rendement de la réaction égal à 1).

c. Indiquer une réaction permettant d'obtenir l'amide B à partir d'un chlorure d'acyle.

❖ Exercice n°19 :

1° Montrer que la formule brute d'un amide



2° Les pourcentages en masse pour un échantillon d'un amide A sont les suivants :

%C = 55,17 et %N = 16,09.

a. Calculer la masse molaire de A et établir sa formule brute.

b. Donner les f.s.d et les noms de tous isomères amides de A.

c. Identifier A sachant qu'il s'agit d'un amide N,N-disubstitué. Décrire un mode de synthèse possible de A tout en écrivant l'équation-bilan correspondante?

On donne : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16g/mol.

**Rappels du cours :**

- La structure d'une amine s'obtient par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  par un ou plusieurs groupes alkyle R- ou aryle Ar-
- La formule brute d'une amine aliphatique saturée est  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$  soit la masse molaire :  $M = 14n + 17$  g/mol.
- Nomenclature des amines :  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  : méthanimine (ou méthylamine) ;  $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$  : diéthylamine ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$  : N-méthyl-éthanamine ;  $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$  : propan-2-amine ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_3$  : N,N-diméthyl-éthanamine
- On distingue trois classes d'amines
  - Amine primaire  $\text{R-NH}_2$
  - amine secondaire :  $\text{R-NH-R}'$
  - amine tertiaire :  $\text{R}_1\text{-N-R}_2$
- La structure électronique de l'azote montre qu'il comporte un **double non liant**. Ce double libre confère deux propriétés aux amines :
  - le **caractère basique** (les amines captent du proton  $\text{H}^+$  lors de la dissolution dans l'eau :  $\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R-NH}_3^+ + \text{OH}^-$  ou lors des réactions du dosage :  $\text{R-NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ ) ;
  - le **caractère nucléophile**, mis en évidence lors des réactions d'alkylation :  $\text{R-NH}_2 + \text{R}'\text{-X} \rightarrow \text{R-NH-R}' + \text{HX}$  ou lors des réactions d'acylation (ou formation des amides) :  $\text{R-NH}_2 + \text{R}'\text{-COCl} \rightarrow \text{R-NH-COR}' + \text{HCl}$ .
- Les amines sont des bases faibles mais plus fortes que l'ammonium ( $\text{NH}_3$ ).

**Série d'Exercices :**❖ **Exercice n°1 :**

1° Nommer les amines dont les f.s.d suivent :

a.  $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$  ; b.  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$

c.  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$   $\text{CH}_3$   
 $\text{NH}_2$

d.  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  ; e.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

f.  $\text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_3$  ; g.  $\text{CH}_3\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$   
 $\text{NH}_2\text{CH}_3$

2° Donner les f.s.d des amines de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . Préciser leur nom et leur classe.

❖ **Exercice n°2 :**

1° Donner les f.s.d, le nom des amines secondaires et tertiaires de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ .  
 2° Parmi ces amines, une seule est tertiaire.

a. On dissout cette amine dans l'eau. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

b. On fait agir cette amine sur l'iodométhane. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

c. Au cours de la réaction a) et de la réaction b), l'amine a eu deux comportements différents. Préciser.

❖ **Exercice n°3 :**

1° Deux amines différentes ont pour formule brute  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ . Donner leurs formules développées, leurs noms et leurs classes.

2° On fait agir le chlorure d'éthanoyle sur ces amines. Ecrire dans chaque cas, l'équation de la réaction. Quels rôles jouent les amines ? Quelle est la fonction des corps organiques obtenus ?

3° On fait réagir l'une de ces amines sur l'iodométhane en excès. L'ion ammonium quaternaire obtenu a pour formule  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$ . Préciser de quelle amine il s'agit.

❖ **Exercice n°4 :**

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

1° a. Ecrire la formule générale d'une amine primaire saturée contenant x atomes de carbone, puis la mettre sous la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ . Exprimer y en fonction de x.

b. Déterminer l'amine B à partir du pourcentage massique d'azote et de la formule générale.

c. Donner les f.s.d possibles pour B, ainsi que le nom des amines correspondantes.

d. Identifier B sachant que l'atome de carbone relié à N est lié à deux autres atomes de carbone. On donne : en g/mol, H : 1 ; C : 12 et N : 14.

2° Une solution aqueuse de l'amine B, de concentration 0,1 mol/l, a un pH = 11,9.

a. Ecrire l'équation-bilan traduisant la réaction de l'amine B avec l'eau.

b. Faire le recensement des espèces chimiques présentes dans la solution et déterminer leurs concentrations.

c. En déduire la constante d'acidité  $K_a$  et la valeur du pKa du couple acide/base considéré.

❖ **Exercice n°5 :**

On considère une amine aliphatique saturée contenant n atomes de carbone.

1. Ecrire, en fonction de n, sa formule brute.

2. Sachant que 15g de cette amine renferme 2,9g d'azote, déterminer sa formule brute ainsi que les f.s.d, noms et classes des isomères possibles.

3. L'une de ces amines, notée A, est mise en présence de chlorure d'éthanoyle. Aucune réaction ne se manifeste. De quelle amine s'agit-il ?

4. Par action de l'iodométhane sur A, on obtient un précipité. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit obtenu.



❖ Exercice n°6 :

La combustion de 0,85g d'un composé gazeux produit 1,66g de dioxyde de carbone et 1,19g d'eau. Ce composé est azoté. Par une méthode appropriée on transforme l'azote qu'il contient en ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Le traitement de 0,85g de la substance produit 0,321g d'ammoniac.

- Déterminer les pourcentages, en masse, de carbone, d'hydrogène et d'azote contenus dans le composé étudié. Contient-il de l'oxygène?
- Déterminer sa formule brute, sachant que sa densité vaut 1,55. Donner les f.s.d et noms possibles.

❖ Exercice n°7 :

Une amine primaire A, de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ , est **chirale** (c'est-à-dire elle comporte un atome de carbone lié à 4 groupes d'atomes différents)

- Donner les f.s.d et noms possibles de A.
- Traitée par l'iodométhane en excès, l'amine A conduit à un iodure d'ammonium quaternaire B. L'ion quaternaire B peut, par ailleurs, être obtenu par action du 2-iodopentane sur la triméthylamine. Donner la f.s.d de B et celle de l'amine A.

❖ Exercice n°8 :

1° Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée on dissout 0,59g de cette amine dans un peu d'eau. Puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5mol/l : pour 20ml de la solution acide, l'équivalence est obtenue. Calculer la masse molaire de l'amine et en déduire sa formule brute.

2° Ecrire les f.s.d ; noms et classes des amines isomères possibles.

Exercice n°9 :

Une solution aqueuse de l'amine tertiaire A de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ , de  $\text{pH} = 11,4$  à  $25^\circ\text{C}$ , a une concentration molaire 0,1mol/l.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de amine A avec l'eau. Donner les couples acide base mis en jeu.
- Calculer la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide base de l'amine A. Le  $\text{p}K_a$  du couple ion ammonium/ammoniac vaut 9,2. Comparer la force de la base  $\text{NH}_3$  à celle de l'amine tertiaire A.
- Par action de l'iodométhane sur A, on obtient un précipité. Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique. Indiquer la propriété des amines mise en jeu dans cette réaction.

❖ Exercice n°10 :

1° Soit une amine tertiaire A. Par action de l'iodo-1-butane, on obtient un précipité blanc d'un solide à structure ionique.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

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

2° On réalise le dosage d'un volume  $v_1 = 50\text{ml}$  d'une solution aqueuse de l'amine A. Pour atteindre le point d'équivalence on doit verser un volume  $v_2 = 100\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2 = 0,1\text{mol/l}$ . Déterminer la concentration molaire  $C_1$  de la solution aqueuse d'amine.

3° Cette solution est obtenue en dissolvant une masse  $m = 20,2\text{mg}$  d'amine par litre de solution.

a. En déduire la masse molaire et la formule brute de l'amine.

b. Etablir la f.s.d de cette amine tertiaire sachant que la molécule possède un atome de carbone asymétrique.

On donne, en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14.

❖ Exercice n°11 :

Une substance organique contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène et azote est soumise à l'analyse élémentaire quantitative. En oxydant 0,87g de ce composé, on obtient 1,30g de  $\text{CO}_2$  et 0,663g d'eau. Par ailleurs, 0,625g de la substance est traitée de façon à en libérer l'azote sous forme de diazote dont le volume, ramené aux conditions normales de température et de pression vaut  $118\text{cm}^3$ .

- Déterminer la composition centésimale massique de la substance étudiée.
- La masse molaire de la substance est 59g/mol. En déduire sa formule brute et donner les f.s.d et noms de ses isomères possibles.
- Pour chaque isomère, proposer 2 méthodes de sa synthèse en précisant les composés utilisés.

❖ Exercice n°12 :

1° a. L'analyse d'un échantillon pur d'une monoamine aliphatique saturée A donne, en masse, 61,01% de carbone. Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'amine A.

b. Donner toutes les f.s.d, noms et classes des ses isomères possibles. Préciser A sachant que c'est une amine primaire linéaire.

2. a. On fait réagir A avec un chlorure d'acyle B, et on obtient un composé C. Comment s'appelle cette réaction? Que met-elle en évidence? Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite.

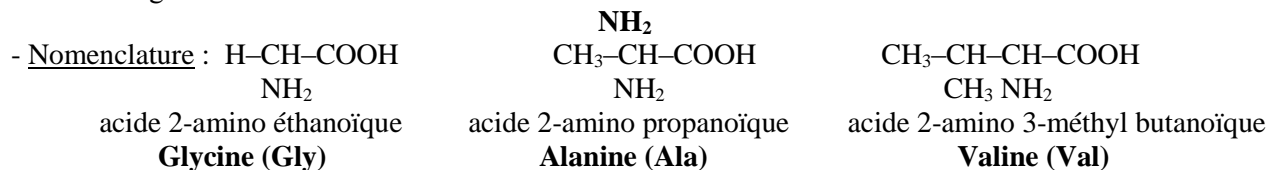
b. Déterminer B et C sachant que la masse molaire du composé C est 101g/mol.

3. On fait réagir A avec le fluorure d'éthane. On obtient un mélange d'amine secondaire et d'amine tertiaire. Comment s'appellent ces réactions? Ecrire les équations bilan de ces réactions.

**Rappels du cours :**

- Un acide  $\alpha$ -aminé est un composé organique dont la molécule comporte deux groupes fonctionnels : le groupe carboxyle  $-\text{COOH}$  et le groupe amino  $-\text{NH}_2$  portés par le même atome de carbone.

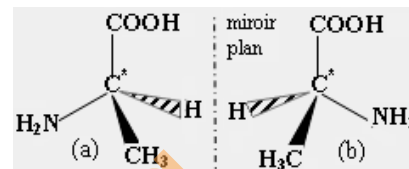
La formule générale des acides  $\alpha$ -aminés est :  $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$



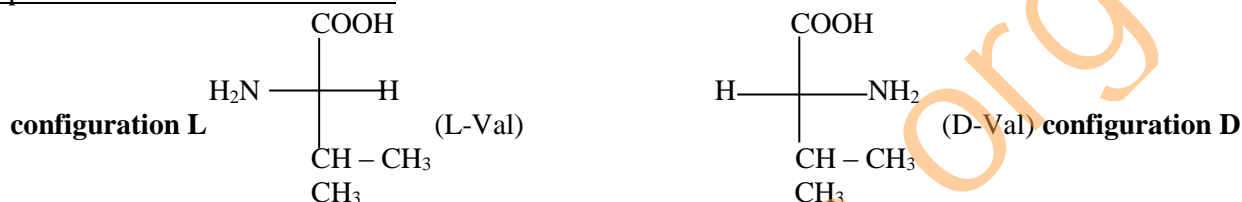
- Les énantiomères :

Toute molécule qui comporte au moins un atome de carbone asymétrique est dite **chirale**. Elle est non **superposable** à son image dans un miroir plan : elle admet deux stéréoisomères appelés **énantiomères**.

Exemple : (a) et (b) sont les **énantiomères** de alanine.

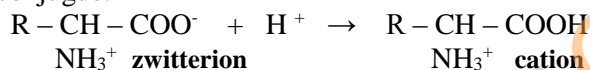


- Représentation de Fischer de valine :



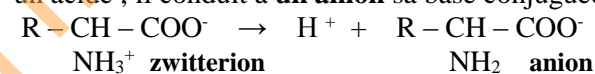
- Les acides  $\alpha$ -aminés possèdent à la fois la fonction acide carboxylique et la fonction amine (fonction basique). Entre ces deux fonctions s'effectue un transfert de proton ( $\text{H}^+$ ) au sein de la molécule ; ce qui conduit à la formation d'un **ion dipolaire** appelé **zwitterion** ou **amphion** :  $\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$   
 $\text{NH}_3^+$

Le zwitterion peut capter un proton ( $\text{H}^+$ ) : c'est donc une base ; il conduit à **un cation** son acide conjugué.



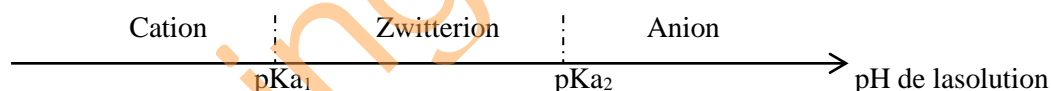
Soit le couple acide-base: cation / zwitterion

Le zwitterion peut céder un proton ( $\text{H}^+$ ) : c'est donc un acide ; il conduit à **un anion** sa base conjuguée.

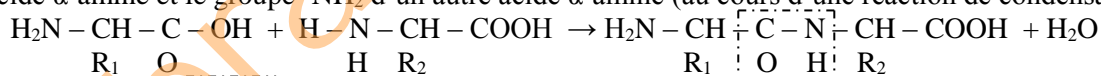


Soit le couple acide-base : zwitterion/ anion

- Domaines de prédominance des espèces : zwitterion ; cation et anion, en solution aqueuse :



- La liaison peptidique est une liaison qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe  $-\text{COOH}$  d'un acide  $\alpha$ -aminé et le groupe  $-\text{NH}_2$  d'un autre acide  $\alpha$ -aminé (au cours d'une réaction de condensation).



La liaison peptidique  $-\text{C}-\text{N}-$  possède la **fonction amide**

**Série d'Exercices :**❖ Exercice n°1 :

1° La formule brute d'un acide aminé A s'écrit :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ .

Ecrire les différentes f.s.d possibles de A.

2° Sachant que l'acide aminé A est un acide  $\alpha$ -aminé, quelle formule faut-il retenir? Donner alors son nom en nomenclature officielle.

3° Définir carbone asymétrique. La molécule de l'acide  $\alpha$ -aminé A est-elle chirale ? Si oui, donner les représentations de Fischer de cet acide. Sous quelle configuration le rencontre-t-on dans la nature?

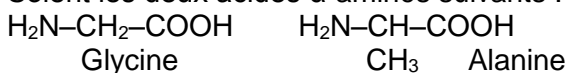
❖ Exercice n°2 :

1° Un acide  $\alpha$ -aminé, dont le radical R est alkyle, a une masse de 131g/mol. Déterminer sa formule brute. Quelles sont les f.s.d possibles? Rechercher dans ces formules le carbone asymétrique.

2° De quel acide s'agit-il, si sa formule ne comporte qu'un carbone asymétrique et si le radical comporte une seule ramification? Donner sa représentation de Fischer de cet acide.

❖ Exercice n°3 :

Soient les deux acides  $\alpha$ -aminés suivants :



1° Justifier les termes «acide», « $\alpha$ », «aminé» et donner les noms de ces deux acides  $\alpha$ -aminés selon la nomenclature officielle.

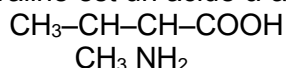
2° La molécule d'un de ces acides  $\alpha$ -aminés est chirale. Préciser le.

3° a. On veut faire la synthèse du dipeptide noté Gly-Ala. Ecrire l'équation-bilan correspondante. Encadrer la liaison peptidique.

b. Quelles sont les fonctions que l'on doit bloquer et activer pour y parvenir ? Citer un moyen de blocage et un moyen d'activation de la fonction acide carboxylique. Si cela n'est pas fait, combien de dipeptides obtient-on ?

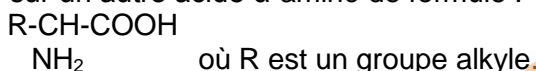
❖ Exercice n°4 :

La valine est un acide  $\alpha$ -aminé de formule :



1° Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique. Vérifier que la molécule de la valine est chirale. Donner les représentations de FISCHER de la valine.

2° On forme un dipeptide A en faisant agir la valine sur un autre acide  $\alpha$ -aminé de formule :



a. Comment faire pour n'obtenir qu'un seul dipeptide ?

b. Déterminer le radical R sachant que la masse molaire du dipeptide A est  $M = 174 \text{ g/mol}$ .

c. Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétrique dans le dipeptide ?

❖ Exercice n°5 :

Une amine A aliphatique à chaîne carbonée ramifiée admet une proportion en masse 65,75% de carbone. Cette amine est obtenue par décarboxylation d'un acide  $\alpha$ -aminé B.

1° a. Quelle est la formule brute de A ?

b. Donner la f.s.d et le nom de l'amine A.

c. Donner la f.s.d et le nom de l'acide  $\alpha$ -aminé B en nomenclature systématique.

2° On fait réagir B avec un autre acide  $\alpha$ -aminé C. On obtient un dipeptide de masse molaire  $M = 174 \text{ g/mol}$ . Déterminer la f.s.d et le nom de l'acide  $\alpha$ -aminé C? Donner les f.s.d possibles du dipeptide.

❖ Exercice n°6 :

On donne les composés organiques suivants : glycine ; alanine et valine.

1° Donner leurs noms en nomenclature officielle.

2° a. Parmi ces molécules, certaines sont chirales. Lesquelles? Justifier.

b. Donner la représentation de Fischer de la valine et nommer les configurations obtenues.

3° a. Sous quelle forme existent ces composés en milieu aqueux?

b. Ecrire l'équation de la réaction d'une solution de glycine avec une solution d'acide chlorhydrique, puis avec une solution d'hydroxyde de sodium. Quels sont les couples acide-base caractérisant la glycine en milieu acide et en milieu basique? Affecter à chaque couple l'un des pKa suivants :  $\text{pKa}_1 = 2,4$  et  $\text{pKa}_2 = 9,6$ .

❖ Exercice n°7 :

On considère un acide  $\alpha$ -aminé A qui, par décarboxylation, donne une amine aliphatique B contenant en masse 53,33% de carbone.

1° Déterminer la formule brute et la f.s.d de B.

2° Dédurre alors la f.s.d de l'acide  $\alpha$ -aminé A à partir des informations précédentes et donner son nom en nomenclature officielle.

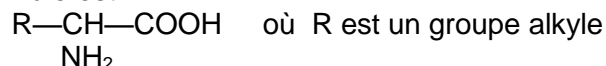
3° En solution aqueuse l'acide  $\alpha$ -aminé A donne trois formes ionisées dont un dipolaire.

a. Ecrire les formules de ces ions et les deux couples acide/base dans lesquels ils figurent.

b. En utilisant ce que vous savez de l'ordre de grandeur des pKa des couples associés aux acides carboxyliques et aux amines, attribuer les deux valeurs de  $\text{pKa}_1 = 2,3$  et  $\text{pKa}_2 = 9,9$  à chacun des couples précédemment définis.

4° Quelle est l'espèce majoritaire à  $\text{pH} = 2$  ;  $\text{pH} = 6$  et  $\text{pH} = 12$ ?

5° On réalise la réaction de condensation de A avec un autre acide  $\alpha$ -aminé A' inconnu dont la formule est :



a. Combien de dipeptide peut-on obtenir théoriquement?

b. Déterminer la f.s.d de A' sachant que sa masse molaire est  $M = 46 \text{ g/mol}$ . Préciser-le.

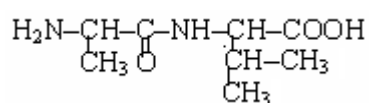
❖ Exercice n°8 :

1° Ecrire les f.s.d des peptides suivants : Ala-Ala ; Gly-Gly ; Leu-Gly ; Gly-Ala-Gly et Val-Gly-Leu.

2° On désire faire la synthèse du dipeptide Leu-Gly à partir de la leucine et de la glycine. Quelle méthode doit-on employer ?

❖ Exercice n°9 :

Un dipeptide a comme formule semi-développée :



1° Reproduire la f.s.d et encadrer la liaison peptidique.

2° A partir de quels acides  $\alpha$ -aminés a-t-on fait la synthèse de ce dipeptide? Donner le nom du dipeptide en utilisant les abréviations autorisées.

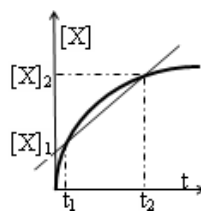
**Rappels du cours :**

- Une réaction est **rapide** lorsque les produits de ces réactions se forment instantanément lors de la mise en contact des réactifs (précipitations, explosions, ...). Lorsqu'on peut suivre à l'œil nu l'apparition progressive de ces produits on qualifie la réaction de «**lente**».

- Si X est le produit obtenu lors d'une réaction à volume constant, la fonction  $[X] = f(t)$  est croissant.

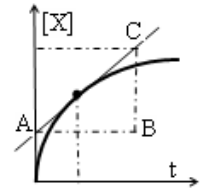
La vitesse moyenne de formation du produit X entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ , est

$$V_{\text{moy}} = \frac{[X]_2 - [X]_1}{t_2 - t_1}$$



- La vitesse instantanée de formation d'un produit X à la date  $t_1$ , est la grandeur :

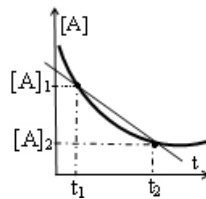
$$v(t_1) = \left( \frac{d[X]}{dt} \right)_{t_1} = \frac{BC}{AB}$$



La vitesse de formation diminue avec le temps

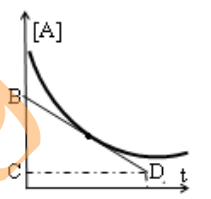
- Soit A un réactif, sa vitesse moyenne de disparition entre  $t_1$  et  $t_2$  est :

$$V_{\text{moy}}(A) = - \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$



Elle est égale à l'opposé de la pente à la courbe.

$$V(t_1) = - \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{t_1} = - \frac{BC}{DC}$$



- La vitesse de réaction augmente quand la concentration des réactifs augmente.

- La vitesse de réaction augmente quand la température augmente.

- Les ions hydronium  $H_3O^+$  catalysent aussi bien la réaction d'estérification que la réaction inverse. Ils sont fréquemment introduits dans le milieu réactionnel par l'acide sulfurique. Ce catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans changer la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

**Série d'Exercices :**❖ **Exercice n°1 :**

A  $25^\circ\text{C}$ , une solution contenant des ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  et des ions iodure  $I^-$  se transforme lentement. Le tableau ci-dessous traduit l'évolution d'un système contenant initialement 10mmol de peroxodisulfate d'ammonium et 50mmol d'iodure de potassium. La réaction fournit du diiode et des ions sulfate.

t(mn)	0	2,5	5	10	15	20	25
$n(S_2O_8^{2-})$ mmol	10	9	8,3	7,05	6,15	5,4	4,9

1° Etablir les demi-équations d'oxydoréduction des couples redox sachant que les couples redox intervenant dans cette réaction sont :  $I_2/I^-$  et  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ . Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

2° Tracer la courbe  $n(S_2O_8^{2-}) = f(t)$  avec l'échelle : 1cm pour 1mmol et 2cm pour 2,5mn.

3° Déterminer la composition du mélange réactionnel au temps  $t = 7,5$ mn.

4° Déterminer, en précisant son unité, la vitesse de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  pour  $t = 7,5$ mn.

5° Déterminer le temps de la demi-réaction.

❖ **Exercice n°2 :**

On prépare un mélange équimolaire de butan-1-ol et d'acide éthanoïque. On prélève  $5\text{cm}^3$  de ce mélange et on dose l'acide présent avec une solution de soude, de concentration  $2\text{mol/l}$ . Il faut verser  $16,8\text{cm}^3$  de soude pour obtenir l'équivalence. On répartit le mélange restant dans dix tubes scellés. Chaque tube contient  $5\text{cm}^3$  du

mélange. A la date  $t = 0$ , on place les dix tubes dans une étuve maintenue à  $100^\circ\text{C}$ .

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans chaque tube, en utilisant les f.s.d. Nommer le produit organique obtenu.

2. A différentes dates  $t$ , on dose l'acide restant dans un tube, à l'aide de la même solution d'hydroxyde de sodium, de concentration  $2\text{mol/l}$ . Soit  $v_b$  le volume de cette solution qu'il faut ajouter au contenu de tube pour obtenir l'équivalence. Compléter le tableau ci-dessous.

t(h)	1	5	10	15	20
$v_b$ ( $\text{cm}^3$ )	14,8	12,1	10,2	9	8
[acide] <sub>restant</sub>					
[ester] <sub>formé</sub>					

t(h)	30	40	50	60	70
$v_b$ ( $\text{cm}^3$ )	6,8	6,3	5,8	5,6	5,6
[acide] <sub>restant</sub>					
[ester] <sub>formé</sub>					

3. Tracer la courbe  $[\text{ester}] = f(t)$ . Echelles : 2cm pour 10h 2cm pour 1mol/l.

4. Calculer la vitesse volumique de formation de l'ester à  $t = 10$ h et à l'instant  $t = 50$ h. Comment varie la vitesse de formation de l'ester ?

5. Indiquer un procédé permettant :

- de rendre la réaction plus rapide ;
- de modifier la composition du mélange à l'équilibre.

❖ Exercice n°3 :

On étudie expérimentalement la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque par l'éthanol. On prépare dans un ballon un mélange de 0,5 mol d'acide méthanoïque et 0,3 mol d'éthanol. A une date  $t = 0$ , ce ballon est placé dans un bain porté à  $80^{\circ}\text{C}$ .

1° Ecrire l'équation de la réaction

2° En cours de réaction, à intervalles de temps réguliers, on a prélevé dans le mélange réactionnel de très petits échantillons de volume connu, que l'on a dosé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b$  en présence de phénophtaléine. On peut ainsi connaître l'évolution du nombre de mole  $n_A$  de l'acide méthanoïque dans le mélange réactionnel au cours du temps.

a. Pour quelle raison a-t-on chauffé le mélange réactionnel ?

b. Pour quelle raison a-t-on refroidi le mélange réactionnel avant de procéder au dosage ?

c. Comment peut-on détecter la fin du dosage ?

3° À partir d'une date  $t_1$ , tous les prélèvements effectués et dosés ont montré que la quantité d'acide restant est inchangée et égale à 0,257 mol. Donner l'expression du pourcentage d'estérification. Calculer sa valeur.

❖ Exercice n°4 :

On réalise l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse d'un ester. On dissout  $n = 0,5$  mole d'éthanoate d'éthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 l de solution.

1° En utilisant les f.s.d écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau.

Comment nomme-t-on cette réaction? Préciser les noms des produits.

2° On prélève  $100\text{cm}^3$  de cette solution. On les répartit dans 10 tubes maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date  $t = 0$ .

A chaque instant de date  $t$  précisé dans le tableau ci-après, on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 0,5\text{mol/l}$ , en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

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

a. Faire le schéma du montage permettant de réaliser le dosage de l'acide formé et nommer le matériel utilisé.

b. Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?

c. Calculer le nombre  $n_0$  de moles d'ester présent dans chaque tube, à l'instant de date  $t = 0$ .

d. Exprimer, en fonction de  $V_b$ , le nombre  $n_E$  de moles d'ester restant dans chaque tube, à la date  $t$ . Calculer  $n_E$  à chaque date  $t$ , et donner les résultats sous forme de tableau.

3° a. Tracer la courbe  $n_E = f(t)$

Echelles : en abscisse : 1 cm pour 10 min

en ordonnée : 1 cm pour  $2.0^{-4}\text{mol}$ .

b. Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date  $t$ . Comment l'obtenir à partir du graphique ? Calculer sa valeur  $V_1$  (ester) en mol/min, à la date  $t_1 = 50$  min.

c. En utilisant la courbe, expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps.

d. Citer deux méthodes utilisables pour augmenter la vitesse de cette réaction.

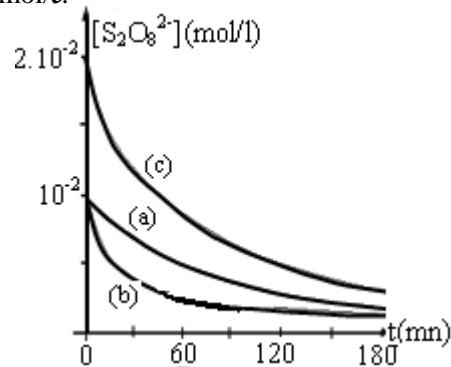
❖ Exercice n°5 :

Le graphe de la figure ci-dessous représente les courbes donnant la concentration des ions  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  au cours du temps dans les trois expériences suivantes où l'on a fait varier soit la température  $\theta$  soit les concentrations initiales des réactifs.

1<sup>ère</sup> Expérience (a) :  $\theta = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 10^{-2}\text{mol/l}$ ;  $[\text{I}]_0 = 2.10^{-2}\text{mol/l}$ .

2<sup>e</sup> Expérience (b) :  $\theta = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 10^{-2}\text{mol/l}$ ;  $[\text{I}]_0 = 2.10^{-2}\text{mol/l}$ .

3<sup>e</sup> Expérience (c) :  $\theta = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 2.10^{-2}\text{mol/l}$ ;  $[\text{I}]_0 = 4.10^{-2}\text{mol/l}$ .



a. Définir la vitesse instantanée de disparition des ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Déterminer graphiquement cette vitesse à l'instant  $t = 0$  pour chacun de ces trois expériences.

b. Montrer comment les 3 expériences ci-dessus permettent de mettre en évidence l'influence des différents facteurs cinétiques dont dépend la vitesse de disparition d'un réactif à la date  $t = 0$ .

❖ **Exercice n°1 :**

L'étiquette d'un flacon d'un produit d'entretien du commerce porte l'indication : « solution d'hydroxyde de sodium à 20% ». Pour en faire la vérification, on effectue les expériences suivantes (la solution du flacon sera notée  $S_0$ ).

1° On prépare, à partir de  $S_0$ , 1 l de solution  $S_1$  de concentration  $C_1$ , 100 fois plus faible que celle de  $S_0$ . Calculer le volume de  $S_0$  nécessaire. Décrire brièvement le mode opératoire, en précisant le matériel utilisé.

2° On prélève  $v_1 = 10$  ml de  $S_1$  qui sera dosée à l'aide d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10$  mol/l (on utilisera un indicateur coloré)

a. L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque l'on a versé  $v_a = 6$  ml de la solution A. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. En déduire la concentration de  $S_1$ .

b. Donner l'allure de la courbe qui donne les variations du pH du mélange en fonction du volume d'acide versé. Préciser les coordonnées du point d'équivalence.

3° la masse volumique de  $S_0$  est  $1220$  kg/m<sup>3</sup>. En déduire le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans  $S_0$  et comparer avec l'indication de l'étiquette. En g/mol :  $M_H = 1$  ;  $M_O = 16$  ;  $M_{Na} = 23$ .

❖ **Exercice n°2 :**

1° On considère trois solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  de concentrations respectives  $0,03$  mol/l ;  $0,6$  mol/l et  $0,007$  mol/l et ayant même pH.

a. Sachant que ce pH est de 2,15, montrer que l'une des solutions est celle d'un acide fort.

b. Calculer le pKa du couple correspondant à chacune des deux autres solutions (on notera l'acide AH). En déduire la solution qui contient l'acide le plus fort. Justifier.

2° On considère une solution  $S_4$  d'acide propanoïque de concentration  $C_4$ . Pour déterminer cette concentration on prélève 20 ml de  $S_4$  que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,01$  mol/l. On note  $v_b$  le volume de base versé et on mesure le pH correspondant ; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$V_b$ en ml	0	2	4	6	8
pH	2,5	3,8	4,4	4,8	5,2

$V_b$ en ml	10	12	12,5	13	14	16
pH	5,6	6	7,3	9	11,6	12

a. Tracer la courbe  $pH = f(v_b)$ .

Echelles : 1 cm pour 1 ml

1 cm pour une unité de pH.

b. Déterminer graphiquement la concentration  $C_4$  et le pKa (acide propanoïque/ ion propanoate).

3° a. Quel serait le pH d'une solution constituée d'un mélange équimolaire d'acide propanoïque et de propanoate de sodium ?

b. Comment évolue le pH de ce mélange lorsque l'on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique ?

❖ **Exercice n°3 :**

On prépare une solution A d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A = 0,1$  mol/l.

1° Déterminer le volume de chlorure d'hydrogène gazeux utilisé pour préparer 1 l de la solution A (le volume molaire dans les conditions de l'expérience est de 24 l).

2° Dans un bécher, on verse 40 ml d'une solution aqueuse B d'ammoniac, de concentration molaire inconnue  $C_B$ . On ajoute à l'aide d'une burette la solution A d'acide chlorhydrique. Avec un pH-mètre on suit l'évolution du pH en fonction du volume  $V_A$  de solution acide versé ; on obtient le tableau de mesures suivant :

$V_A$ ml	0	5	10	15	18	21	25	30
pH	11,1	10,2	9,6	9,3	9,2	9,1	9	8,5
$V_A$ ml	34	35	36	37	38	40	45	50
pH	11,1	10,2	9,6	9,3	9,2	9,1	9	8,5

a. Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique qui se produit.

b. Tracer la courbe  $pH = f(v_A)$ .

Echelle : 1 cm pour 5 ml et 1 cm pour une unité de pH.

c. On observe sur la courbe deux points particuliers :

$E(v_A = 36$  ml ;  $pH = 5,6)$  ;  $I(v_A = 18$  ml ;  $pH = 9,2)$ .

Indiquer à quoi correspondent ces deux points.

En déduire la concentration molaire initiale  $C_B$  de la solution B et le pKa du couple acide-base de la solution B. Donner le nom de la base et son acide conjugué.

d. Pour  $v_A = 30$  ml, recenser les différentes espèces chimiques présentes dans la solution obtenue. Calculer la concentration molaire de l'espèce  $NH_4^+$ . En déduire celle de l'espèce  $NH_3$ .

e. On mélange 40 ml de solution B et 18 ml de solution A. Indiquer qualitativement comment évolue le pH lorsque l'on ajoute à ce mélange un égal volume d'eau.

❖ **Exercice n°4 :**

1° On dose 10ml d'une solution d'un monoacide carboxylique linéaire A contenant 8,8g/l de cet acide, par une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium (soude). Le point d'équivalence est obtenu pour un volume de soude égal à 10ml.

On demande :

- la concentration molaire de l'acide A ;
- la masse molaire de cet acide ;
- la f.s.d et le nom de l'acide A.

2° a. A quelle famille appartient le composé B de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{CO} - \text{Cl}$  ?

b. De quel acide dérive le composé B et comment peut-on préparer B à partir de cet acide ?

3° Comparer (facilité, quantité de produit formé), les réactions se produisant entre :

- d'une part l'acide butanoïque et l'éthanol ;
- et d'autre part entre le chlorure de butanoyle et l'éthanol.

❖ **Exercice n°5 :**

Par hydratation d'un alcène A, en présence d'un catalyseur à base d'acide sulfurique à chaud, on obtient un composé organique oxygéné B.

1° a. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b. Quelle est la fonction chimique de B ? Comment peut-on la mettre en évidence ?

2° L'analyse de B montre qu'il contient, en masse, 13,33% d'hydrogène. Déterminer la formule brute de B et celle de l'alcène A. Donner les f.s.d et noms des isomères possibles du composé B.

3° On réalise l'oxydation ménagée des alcools B, par déshydrogénation, en faisant passer les vapeurs de ces alcools sur du cuivre à 300°C.

Ecrire les équations de ces réactions et donner la fonction chimique et nom du produit composé organique de chaque réaction.

❖ **Exercice n°6 :**

On considère un acide carboxylique A à chaîne carbonée saturée ( $\text{R}-\text{COOH}$ ). Afin de l'identifier, on provoque un certain nombre de réactions chimiques ayant A comme point de départ.

Dans un premier temps, on transforme entièrement une masse  $m_A$  de l'acide carboxylique A en son chlorure d'acyle B. On isole B et on fait deux parts, de masses égales.

1. **Première série d'expériences.**

a. On hydrolyse complètement la 1<sup>ère</sup> part de B. La réaction est rapide, totale, exothermique. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b. Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli puis dissous dans l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de BBT dans la solution aqueuse obtenue et on verse un volume  $v = 20\text{ml}$  de solution aqueuse d'hydroxyde

de concentration  $C = 1\text{mol/l}$ . On obtient alors précisément le virage du BBT.

Cette série d'expériences quantitatives permet d'avoir accès à la masse molaire  $M_A$  de A. Sachant que  $m_A = 2,96\text{g}$ , calculer  $M_A$ .

2. **Deuxième série d'expériences.**

On fait réagir sur la 2<sup>ème</sup> part de B une solution concentrée d'ammoniac. La réaction est rapide et totale. On obtient un solide cristallisé blanc C, insoluble dans l'eau, qu'on isole.

a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Quelle est la fonction chimique de C ?

b. La détermination expérimentale de la masse molaire de C donne  $M_C = 73\text{g/mol}$ .

Déterminer la masse  $m_B$  de B et déterminer  $M_A$ . Vérifier qu'il y a accord avec la question 1.

3. En déduire la f.s.d de A et son nom.

En g/mol : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Cl : 35,5.

❖ **Exercice n°7 :**

Deux composés organiques A et B à chaîne carbonée saturée non cyclique ont la même masse molaire mais n'ont pas la même formule brute. Afin d'identifier ces composés, on procède aux tests suivants :

1° L'oxydation ménagée du composé A par la solution de dichromate de potassium en milieu acide conduit à un composé organique C. Le composé C, isolé et traité par la 2,4-DNPH, donne un résultat positif, mais avec la liqueur de Fehling le résultat est négatif.

a. Qu'observe-t-on lors de la réaction entre C et la 2,4-DNPH ?

b. Quels renseignements sur C et A peut-on en déduire de ces expériences ?

2° Le composé A réagit avec le composé B en donnant un ester D de masse molaire  $M = 130\text{g/mol}$  et de l'eau.

a. Quelle est la fonction chimique du composé B ?

b. En utilisant les formules générales de A et B, écrire l'équation de la réaction et en déduire ses caractéristiques.

c. Déterminer la masse molaire de A et B.

d. déterminer les f.s.d et les noms de chacun des composés A, B, C et D.

3° a. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation ménagée de A en C par la solution de dichromate de potassium acidifiée. On donne le couple redox :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ .

b. Quel volume minimal de solution oxydante de concentration  $C_0 = 0,5\text{mol/l}$  peut-t-on utiliser pour oxyder une masse  $m = 0,74\text{g}$  du composé A.

❖ **Exercice n°8 :**

1° La déshydratation intermoléculaire de 7,4g d'un acide carboxylique (RCOOH) A conduit à la formation de 6,5g d'un composé organique B.

a. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b. déterminer les masses molaires de A et B. En déduire la f.s.d et le nom de chacun des composés A et B.

2° On désire préparer un ester de masse molaire  $M = 116\text{g/mol}$  à partir de a et d'un alcool D, saturé non cyclique.

a. Déterminer la formule brute de l'ester.

b. déterminer la formule brute de l'alcool D. Ecrire ses f.s.d possibles et préciser les noms et les classes correspondantes.

3° pour identifier D, on le fait réagir avec du dichromate de potassium en milieu acide. On obtient un composé E qui réagit avec la DNPH, mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.

a. Donner le nom et la f.s.d du composé E.

b. Déduire la f.s.d de l'alcool D et celle de l'ester.

4° On désire préparer un composé F de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$  à partir de l'acide A.

a. Donner la fonction chimique de F et donner les f.s.d et noms possibles de F.

b. Proposer une méthode de préparation d'un isomère de F de votre choix.

❖ **Exercice n°9 :**

1. On prépare une solution S en dissolvant dans un litre d'eau, une masse  $m = 4,4\text{g}$  d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée ramifiée. On prélève  $v_a = 20\text{ml}$  de la solution obtenue que l'on dose à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,1\text{mol/l}$ . L'équivalence acido-basique est atteinte lorsqu'on a versé 10ml de la solution de soude.

a. Déterminer la masse molaire et la formule brute de A.

b. Ecrire la formule semi-développée et nom de l'acide A.

2. L'hydrolyse d'un ester E, de masse molaire  $M_E = 130\text{g}$ , conduit à l'acide carboxylique A et un autre composé organique B.

a. Donner la fonction chimique de B. Déterminer sa masse molaire et sa formule brute.

Ecrire les f.s.d et noms possibles de B.

b. Sachant que l'oxydation ménagée de B conduit à un composé C, qui est sans action sur la liqueur de Fehling, déduire alors la f.s.d et nom de l'ester E.

c. On fait réagir l'ester E avec une solution d'hydroxyde de sodium. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Donner le nom et les caractéristiques de cette réaction.

d. Lors de l'hydrolyse de E, on a fait réagir 13g de l'ester avec de l'eau. A l'équilibre chimique, on constate qu'il ne reste que 7,8g d'ester non hydrolysé.

Calculer le rendement de l'hydrolyse et la masse du produit B formé.

❖ **Exercice n°10 :**

1° On prépare une solution aqueuse d'une monoamine B, en versant une masse  $m = 2,95\text{g}$  de l'amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume  $v = 1\text{l}$  de solution. On dose ensuite un volume  $v_b = 20\text{ml}$  de solution (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $C_a = 0,1\text{mol/l}$ . Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

a. La courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  présente deux points particuliers : le point M ( $V_M = 5\text{ml}$  ;  $\text{pH}_M = 9,8$ ) et le point d'équivalence E ( $V_E = 10\text{ml}$  ;  $\text{pH}_E = 6$ ).

Définir l'équivalence acido-basique pour ce dosage. Déterminer la concentration molaire volumique  $C_b$  de la solution (B).

b. On note  $\text{BH}^+$  l'acide conjugué de l'amine B.

En justifiant brièvement, donner la valeur du pKa de ce couple acide-base.

c. Déterminer la masse molaire moléculaire  $M_B$  de l'amine B. En déduire sa formule brute.

On donne : en g/mol, H : 1 ; C : 12 ; N : 14.

d. On donne le tableau des pKa suivants :

Amine	$\text{NH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
pKa	9,2	9,8	10,8

En déduire la f.s.d de l'amine et son nom. Classer les amines du tableau par ordre décroissant de force.

2° 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 M tel que  $V_M = 5\text{ml}$ .

Quelles sont les propriétés de cette solution ?



❖ **Exercice n°11 :**

1° a. Un acide  $\alpha$ -aminé A a pour formule moléculaire brute  $C_3H_7O_2N$ . Donner sa f.s.d et son nom en nomenclature officielle.

b. La molécule de A est-elle chirale ? Justifier.

En utilisant la projection de Fischer, donner les configurations D et L de A.

2° On désire préparer un dipeptide dans lequel la liaison peptidique s'établit entre le groupe carboxylique de A et le groupe amino de la glycine.

a. Donner la procédure qui conduira à l'obtention du dipeptide.

b. Ecrire l'équation bilan de la réaction et nommer le dipeptide obtenu.

3° On élimine une molécule de  $CO_2$  sur une molécule de A ; on obtient alors une amine B.

a. Ecrire l'équation bilan de la réaction de décarboxylation de A. Donner la classe et le nom de l'amine B.

b. On fait réagir le chlorure d'éthanoyle sur l'amine B. Ecrire l'équation de la réaction. Quelle est la fonction chimique du corps organique obtenu ? Préciser son nom. Quel caractère de l'amine est mis en évidence lors de cette réaction. Donner le nom de la réaction.

❖ **Exercice n°12 :**

I. On étudie la réaction entre l'acide méthanoïque et le méthanol. Dans plusieurs récipients, on mélange une masse  $m_1 = 2,3g$  d'acide et une masse  $m_2 = 1,6g$  d'alcool. Les récipients sont scellés et placés dans une étuve à  $50^\circ C$ . au bout de 24h, on constate que la masse restante d'acide  $m = 0,76g$  est constante.

1° Ecrire l'équation bilan de la réaction en utilisant les f.s.d. Quelles sont ses caractéristiques ?

2° définir et calculer le rendement  $\eta$  de la synthèse de l'ester.

3° comment, à partir des mêmes réactifs, peut-on augmenter le rendement en ester ?

II. On réalise la synthèse du même ester en remplaçant l'acide méthanoïque par un dérivé d'acide (chlorure d'acyle ou anhydride). On utilise la même masse  $m_2$ .

1° Donner le nom et la f.s.d des nouveaux réactifs utilisables.

2° Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'anhydride d'acide et le méthanol. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

3° Calculer la masse maximale d'ester que l'on peut espérer obtenir et la masse d'anhydride d'acide  $m_4$  qu'il faut utiliser.

Données : en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

❖ **Exercice n°13 :**

La combustion complète d'une mole d'un composé organique A, de formule  $C_xH_yO_z$ , a nécessité 5 moles de dioxygène. Elle produit 176g de  $CO_2$  et 72 g d'eau.

1° calculer l'équation les nombres de mole des produits formés.

2° Ecrire l'équation de cette réaction et établir la formule brute de A.

3° Donner les f.s.d et noms possibles de A.

4° A est un acide carboxylique. On considère l'isomère de A ayant la chaîne carbonée ramifiée. On le traite avec un alcool de formule  $C_3H_8O$  : on obtient un composé organique B et de l'eau.

a. Donner les f.s.d et noms de l'alcool et donner les f.s.d et noms possibles du composé B.

b. Identifier B et donner les caractéristiques de la réaction sachant que l'oxydation ménagée de l'alcool utilisé conduit à un produit qui ne possède pas de caractère réducteur.

5° comment peut-on préparer, à partir de A, les composés C, D et E respectivement chlorure d'acyle ; anhydride d'acide et amide non substitué ? (On écrira les équations bilan et les f.s.d des produits C, D et E).

Données : En g/mol, H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

❖ **Exercice n°14 :**

La masse molaire moléculaire d'un acide carboxylique A est de 74g/mol.

1° Déterminer la formule brute de A. Ecrire la f.s.d de A et donner son nom.

2° On fait réagir A avec un corps B. On obtient un corps C, de formule brute  $C_nH_{2n}O_2$  et de l'eau.

a. Quel est le nom de cette réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?

b. Le corps C obtenu a une masse molaire moléculaire de 116g/mol.

Déterminer la formule brute de C et donner les formules semi-développées possibles.

c. B donne par oxydation ménagée, un corps D qui donne un précipité jaune avec la DNPH et qui réagit avec la liqueur de Fehling en donnant un précipité rouge brique.

En justifiant les réponses, écrire les f.s.d de B et C de cet donner leur nom.

3° On fait réagir A avec une amine E. En chauffant fortement le corps obtenu, il se forme de l'eau et un amide F de formule brute  $C_5H_{11}ON$

a. Quelles sont les f.s.d possibles de E ?

b. E est une amine primaire. Ecrire la f.s.d de F et donner son nom.

❖ **Exercice n°15 :**

Un anhydride de formule  $C_nH_{2n-2}O_3$  renferme en masse 47,05% d'oxygène.

1° Déterminer sa f.s.d et son nom.

2° L'hydrolyse de cet anhydride conduit à un acide. Ecrire l'équation bilan de cette réaction d'hydrolyse.

3° Une solution de cet acide de concentration  $C_a = 0,02\text{mol/l}$  a un pH de 3,25.

a. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide sur l'eau.

b. Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'acide. Calculer le pKa du couple acide/base.

4° On réalise à température constante l'estérification d'un mélange d'éthanol et de cet acide. Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant une mole d'éthanol et une mole de cet acide. Ces ampoules sont portées à la température d'étude de la réaction (constante). On arrête la réaction se produisant dans une ampoule à une date déterminée et l'on dose l'acide restant à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

numéro	1	2	3	4	5	6	7	8
t(h)	0	1	3	10	25	50	75	100
(Na) <sub>restant</sub>	1	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
(Ne) <sub>formé</sub>								

a. Ecrire l'équation chimique de cette réaction d'estérification.

b. Reproduire et compléter le tableau ci-dessous.

c. Tracer le graphe représentant le nombre de moles d'ester formé en fonction de la durée de la réaction. Echelle : 2cm pour 10h et 10cm pour 0,5mole d'ester.

d. En utilisant le graphe, calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester, exprimée en mol/h à la date  $t = 30\text{h}$ .

❖ **Exercice n°16 :**

1° On dissout une masse  $m = 4,4\text{g}$  d'un acide carboxylique A à chaîne carbonée saturée ramifiée dans un litre d'eau. On prélève  $V_a = 20\text{ml}$  de la solution obtenue que l'on dose à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,1\text{mol/l}$ . L'équivalence acido-basique est atteinte lorsqu'on a versé 10ml de la solution de soude. Déterminer la masse molaire et la formule brute de A. Donner sa f.s.d et son nom. (En g/mol, H : 1 ; C : 12 ; O : 16.)

2° L'hydrolyse d'un ester E donne l'acide A et un autre composé B. L'ester E contient, en masse, 24,61% d'oxygène.

a. Déterminer la masse molaire de E. En déduire celle de B et sa formule brute.

b. Donner les f.s.d possibles de B. En déduire alors les f.s.d et noms de E.

c. Si on utilise 13g de E, on constate qu'il ne reste que 7,8g de E non hydrolysée. Calculer le rendement de l'hydrolyse et la masse du produit B formé.

d. Ecrire l'équation bilan de l'action de la solution d'hydroxyde de sodium sur l'ester E. Donner le nom de la réaction. Quelles sont ces caractéristiques ?

❖ **Exercice n°17 :**

Une solution d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$ , de concentration molaire volumique égale à  $0,1\text{mol/l}$ , a un pH égale à 2,4.

1° a. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.

b. Déterminer la valeur du pKa du couple acide méthanoïque / ion méthanoate à 0,1 unité près.

2° Quel volume de solution de méthanoate de sodium de concentration molaire volumique égale à  $0,1\text{mol/l}$ , faut-il ajouter à 10ml de la solution précédente pour une solution de pH égal à 3,8 ? (Répondre à la question et justifier la réponse sans faire de calculs). Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?

3° On désire préparer une solution tampon A de pH = 4,2 et une solution tampon B de pH = 9,2.

On dispose des solutions suivantes ayant toutes la concentration molaire  $C = 0,1\text{mol/l}$ . Solutions :

-d'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  ; -d'acide chlorhydrique ; -d'ammoniac ; -d'hydroxyde de sodium (soude) ; -de benzoate de sodium  $C_6H_5COONa$  ; -de chlorure d'ammonium.

Donner une manière d'obtenir 150ml de chacune des solutions A et B.

On donne les pKa des couples acido-basique suivants :  $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$  : pKa = 4,2 ;

$NH_4^+ / NH_3$  : pKa = 9,2.

❖ **Exercice n°18 :**

On dispose d'une solution B d'acide benzoïque de concentration  $C_B = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{mol/l}$  et d'une solution C d'acide chlorhydrique de concentration  $C_C = 10^{-3}\text{mol/l}$ .

1° Le pH de la solution B est égal à 2,9. Montrer que l'acide benzoïque est un acide faible et déterminer le rapport " $\alpha$ " entre la quantité d'acide ayant réagi avec l'eau et la quantité introduite en solution (coefficient d'ionisation de l'acide benzoïque)

2° On prélève 10ml de la solution B que l'on place dans une fiole jaugée de 1l. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La mesure du pH de cette solution  $B_1$  donne pH = 3,9. Déterminer le coefficient d'ionisation " $\alpha_1$ " de l'acide benzoïque dans  $B_1$  et conclure.

3° On mélange 100 ml de solution B avec 100 ml de solution C. Le pH du mélange vaut 3,25. En négligeant les ions hydronium issus de l'eau, déterminer la quantité  $n_b$  d'ion hydronium résultant de l'ionisation de l'acide benzoïque dans ce mélange.

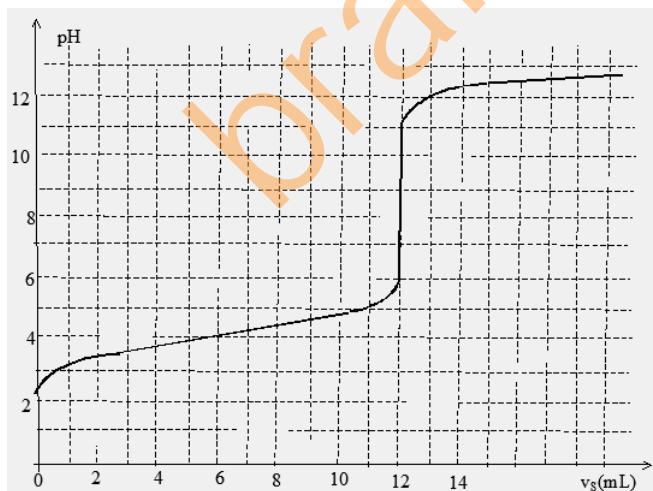
- Déterminer le coefficient d'ionisation " $\alpha_2$ " de l'acide benzoïque dans le mélange et conclure.
- Calculer le pH d'une solution tampon qui contient 0,01mol d'acide benzoïque ( $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ ) et 0,01mol de benzoate de sodium.
- Quelles sont les caractéristiques d'une solution tampon ?

❖ **Exercice n°19 :**

L'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  pourra être noté R-COOH en solution aqueuse dans la suite de l'exercice.

- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
  - En déduire l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide benzoïque / ion benzoate. Sachant que cette constante d'acidité vaut  $6,3 \cdot 10^{-5}$  à  $25^\circ C$ , vérifier que  $pK_a = 4,2$ .
  - Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate. Le pH d'une solution d'acide benzoïque vaut 6. Quelle est l'espèce prédominante à cette valeur de pH ?

2° Une fois la réaction de synthèse terminée, c'est à dire lorsque les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus, on titre par pH-métrie la quantité de matière d'acide benzoïque restant dans le mélange réactionnel. La solution de soude ( $Na^+ + HO^-$ ) utilisée pour le titrage a pour concentration  $C_S = 2 \cdot 10^{-1} mol/l$ . On appelle  $V_S$  le volume de soude versé au cours du titrage. La courbe  $pH = f(V_S)$  est donnée ci-dessous.



- Ecrire l'équation de la réaction support du titrage. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- On note  $n_1(ac)$  la quantité de matière d'acide benzoïque présent dans le mélange réactionnel

dosé. Montrer que  $n_1(ac) = 2,4 \cdot 10^{-3} mol$ .  
c. Si on souhaitait refaire ce titrage plus rapidement, on utiliserait un indicateur coloré. Entre l'hélianthine et la phénolphtaléine, lequel faudrait-il choisir et pourquoi ?

indicateur coloré	hélianthine	phénolphtaléine
zone de virage	3,2 - 4,4	8,2 - 10,0

❖ **Exercice n°20 :**

Au cours d'une séance de travaux pratiques, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

Pour cela, le préparateur dissout  $n = 0,25 mol$  d'éthanoate d'éthyle dans de l'eau de façon à obtenir 500 mL de solution notée  $S_0$ .

Chaque groupe d'élèves prélève 100ml de la solution  $S_0$  qu'il répartit dans 10 tubes (de 10ml chacun) maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date  $t = 0$ .

A chaque date  $t$ , on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide formé dans le tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,50 mol.l^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium.

Pour la durée impartie à la séance de TP, un groupe d'élèves a pu obtenir les résultats suivants

T(mn)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
$V_b$ (ml)	0	2,1	3,7	5	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
$n_E$ ( $10^3 mol$ )	5								

Dans ce tableau,  $n_E$  représente la quantité de matière d'ester restant dans un tube à la date  $t$ .

1° Ecrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Nommer les produits de la réaction. Préciser les caractéristiques de celle-ci.

2° Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?

3° Le groupe d'élèves a reporté dans le tableau la valeur  $5 \cdot 10^{-3} mol$  pour la quantité de matière  $n_0$  d'ester présent dans chaque tube à la date  $t = 0$ . Vérifier, par un calcul simple, que cette valeur correspond bien à celle de  $n_0$ .

4° Exprimer, en fonction de  $n_0$ ,  $C_b$  et  $V_b$ , la quantité  $n_E$  d'ester restant dans un tube à la date  $t$ . Calculer  $n_E$  à chaque date  $t$  ; recopier et compléter le tableau.

5° Tracer la courbe représentative  $n_E = f(t)$  avec les échelles suivantes : 1cm pour 10min et 2,5cm pour  $10^{-3} mol$ .

6° Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date  $t$ . Calculer cette vitesse à la date  $t_1 = 50 min$ . En utilisant la courbe, expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps.

7° Citer deux méthodes utilisables pour augmenter la vitesse de cette réaction.