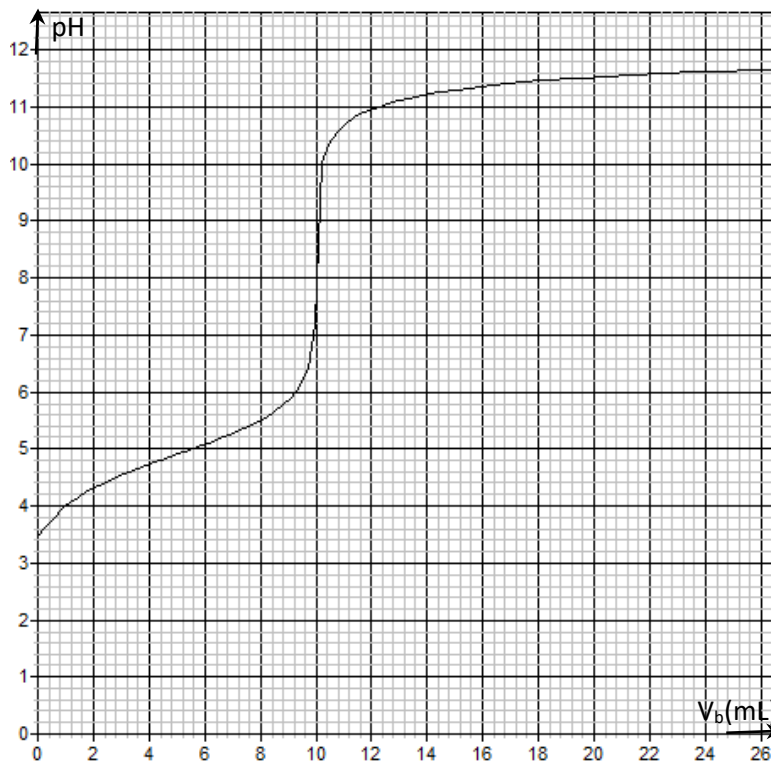


EPREUVE DE CHIMIE

EXERCICE 1 :

On introduit 740 mg d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1 litre de solution.

Dans un bécher contenant 10 mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A chaque volume V_b d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors la courbe ci-dessous :



1-1). Déterminer graphiquement le point équivalent (on indiquera la méthode utilisée, la courbe n'est pas à rendre).

1-2). En déduire une valeur approchée de la concentration molaire volumique C_A de la solution aqueuse d'acide.

1-3). Trouver la formule brute de l'acide. Ecrire sa formule semi-développée et donner son nom.

1-4). Déterminer graphiquement le pK_a du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.

1-5). Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté un volume $V_B = 14$ mL de solution d'hydroxyde de sodium.

1-6). On note V_{bE} le volume de la solution d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser dans le volume $V_a = 10$ mL de la solution aqueuse d'acide pour atteindre l'équivalence acido-basique. On verse un volume $V_b = \frac{1}{2} V_{bE}$ dans le volume V_a de la solution acide. Le mélange ainsi obtenu a un $pH = 4,9$.

Préciser, en justifiant, la nature du mélange ainsi obtenu. Rappeler une propriété caractéristique du mélange.

1-7). On se propose de réaliser un mélange de même nature que celui obtenu en 4-6 à l'aide d'une solution S_1 d'acide propanoïque de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution S_2 de propanoate de sodium de concentration $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les volumes V_1 de S_1 et V_2 de S_2 nécessaires à la réalisation d'un mélange de volume $V = 100$ mL et de $pH = 5,1$.

EXERCICE 2 :

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

Les acides aminés sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques.

2-1). Des méthodes d'analyse quantitative ont permis de déterminer les pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote d'un acide aminé B de formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$: % C = 46,60 ; % H = 8,74 ; % N = 13,59.

2-1-1). Vérifier que sa formule brute s'écrit $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, en calculant les valeurs de x, y et z.

2-1-2). Ecrire les formules semi-développées possibles de B et les nommer.

2-1-3). Le composé B est précisément un acide α -aminé. Ecrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.

2-2). La valine (val) est un acide α -aminé de formule $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$

2-2-1). Montrer que la molécule de valine est chirale. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la valine et les nommer.

2-2-2). En solution aqueuse la valine donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion. Ecrire les équations des deux réactions du zwitterion sur l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de pK_A 2,4 et 9,8.

2-2-3). Après avoir attribué à chacun des couples le pK_A qui lui correspond, justification à l'appui, indiquer sur une échelle des pH les domaines de prédominance de chaque forme ionisée.

2-3). On désire synthétiser un dipeptide D par condensation de B avec la Valine.

2-3-1). Ecrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan traduisant la synthèse du dipeptide D sachant que B est l'acide α -aminé C-terminal. Entourer la liaison peptidique. Décrire le principe de la synthèse.

2-3-2). On effectue une décarboxylation de B, par chauffage, on obtient entre autres un composé organique azoté E.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de B. Nommer le produit E.

EXERCICE 3 :

- **Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{N}) = 14$.**

- **Constante d'acidité K_a et pK_a du couple acide-base auquel appartient l'ammoniac : $\text{pK}_\text{a} = 9,2$;**
L'ammoniac est utilisé principalement dans la fabrication d'engrais et de nombreux produits touchant une très grande variété de domaines. L'ammoniac se retrouve aussi sous forme d'ammoniaque liquide qui est en fait du gaz ammoniac dissout dans de l'eau.

Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'ammoniac (NH_3) on lit : pourcentage massique en ammoniac 20 %.

On prépare 100 mL d'une solution diluée notée S, au 20^{ème} de la solution commerciale notée S_0 .

3-1). La mesure du pH à 25°C de la solution diluée S donne pH = 11,2.

3-1-1). Indiquer, en justifiant, la nature de cette solution.

3-1-2). Préciser le nom et la formule de l'espèce conjuguée de l'ammoniac (NH_3).

3-1-3). Ecrire le couple acide-base auquel appartient l'ammoniac.

3-1-4). Donner le diagramme de prédominance, en fonction du pH, des espèces chimiques de ce couple et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S d'ammoniac.

3-2). Pour vérifier les indications de l'étiquette on réalise le dosage d'un volume $V = 10,0$ mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $\text{C}_\text{A} = 5,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L en présence

de quelques gouttes de BBT. Le changement de teinte de la solution a lieu lorsqu'on a versé un volume $V_{Aeq} = 10,8$ mL de solution titrante.

3-2-1). Ecrire l'équation de la réaction support du dosage en précisant les caractéristiques de cette transformation chimique.

3-2-2). Etablir l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de la constante d'acidité K_a . Calculer sa valeur et conclure.

3-2-3). Déterminer la concentration molaire C de la solution S ; en déduire la concentration C_0 de la solution commerciale.

3-2-4). La mesure de la masse volumique de la solution commerciale donne $\rho = 920$ g/L. Etablir l'expression du pourcentage massique de la solution commerciale en fonction de C_0 , M (masse molaire de l'ammoniac) et ρ . Calculer sa valeur et conclure.

EXERCICE 4 :

L'acétate d'éthyle est un liquide, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester résultant de l'éthanol et de l'acide acétique utilisé principalement comme solvant.

A la date $t = 0$, on mélange 10 mL d'éthanoate d'éthyle de concentration molaire 0,02 mol/L et 10 mL d'hydroxyde de sodium de concentration molaire 0,02 mol/L. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction qui se produit, pour cela on détermine les concentrations molaires résiduelles des ions hydroxydes à certaines dates en dosant des prélèvements effectués sur le mélange.

t(min)	3	5	7	10	15	21	25
$[\text{OH}^-](\text{mmol.L}^{-1})$	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-](\text{mmol.L}^{-1})$							

4-1). Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. Donner les caractéristiques de cette réaction.

4-2). Comment nomme-t-on ce type de réaction?

4-3). Calculer la concentration molaire $[\text{OH}^-]_0$ des ions hydroxydes dans le mélange à l'instant initial $t = 0$.

4-4). Recopier et compléter le tableau.

4-5). Tracer la courbe donnant la concentration molaire des ions éthanoate en fonction du temps.

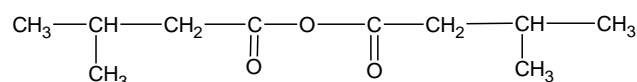
4-6). En déduire la vitesse de formation des ions éthanoate aux dates: $t_1 = 6$ min, $t_2 = 18$ min.

4-7). Justifier qualitativement l'évolution de la vitesse.

4-8). Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

EXERCICE 5 :

On considère composé organique X de formule générale :



5-1). Préciser la fonction chimique de X et donner son nom.

5-2). Ecrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse. Donner la fonction chimique et le nom du produit Y obtenu.

5-3). Par décarboxylation de Y en présence d'alumine, on obtient un produit B qui donne une réaction de précipitation avec la DNPH et ne réduit pas le réactif de Schiff. Donner la formule semi-développée et le nom de B .

5-4). Sur la solution Y on fait agir une solution de chlorure de thionyle et on obtient, entre autre, un produit organique D . Donner la formule semi-développée de D en mettant en exergue son groupement fonctionnel. Quel est le nom de la fonction chimique mise en évidence ? Donner le nom de D . (L'écriture de l'équation de la réaction chimique n'est pas demandée).

5-5). Lorsqu'on fait agir une solution de D sur du propan-2-ol, on obtient entre autre, un composé organique E .

5-5-1). Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondante, donner la formule semi-développée de E et préciser le nom de sa fonction chimique.

5-5-2). Comparer cette réaction à celle de Y sur le propan-2-ol.