

Sj

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 04 heures

Données : masses atomiques molaires en gramme par mole : $M_C = 12$; $M_H = 1$; $M_O = 16$

EXERCICE 1 (05 points)

1. Un composé organique A, a pour formule C_xH_yO . La combustion complète de 3,52 grammes de A donne de l'eau et 5 litres de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d = 3,04$. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux est $V_m = 25 \text{ L. mol}^{-1}$.
 - a. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A.
 - b. Déterminer la formule brute du composé.
 - c. Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.
2. Afin de déterminer la formule développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide.
La solution oxydante étant utilisée en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4 – D.N.P.H.).
 - a. Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
 - b. Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?
 - c. B dont la molécule est chirale, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Donner la formule semi-développée exacte et le nom de B. Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate.
 - d. Quelle est la formule semi- développée exacte de A ?
3.
 - a. En utilisant les formules brutes de A,B et C, écrire les demi- équations électroniques des couples oxydant- réducteur B / A et C / B , puis celles des couples $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et MnO_4^- / Mn^{2+} , en milieu acide.
 - b. En déduire les équation- bilans des réactions permettant de passer :
 - de A à B par action du dichromate de potassium
 - de B à C par action du permanganate de potassium.
 - c. Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium 0,2 M faut-il utiliser pour oxydée 3,52 g de A en B ?

1 / 4

EXERCICE 2 (03 points)

On se propose de vérifier par dosage le pourcentage en masse d'une solution (S_0) d'acide méthanoïque. L'étiquette sur le flacon contenant cette solution porte les indications suivantes :

- acide méthanoïque 83 % en masse
- masse volumique de la solution $\rho_0 = 1,180 \text{ kg. L}^{-1}$
- masse moléculaire molaire $M = 46 \text{ g. mol}^{-1}$.

$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho \cdot V$

On dilue 200 fois un échantillon du contenu du flacon, on obtient une solution (S). On prélève 10 cm^3 de la solution (S) que l'on dose au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. L'équivalence acido - basique est obtenue pour un volume de soude versé égal à 10 cm^3 .

1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors du dosage.
2. Définir l'équivalence acido - basique. En déduire la concentration molaire de la solution (S).
3. Quelle est la concentration molaire de la solution (S_0) ?
4. Le pourcentage porté par l'étiquette est-il correct ?

EXERCICE 3 (05 points)**A. Préliminaires.**

1. On considère les deux couples oxydant - réducteur :

dioxyde de carbone / acide oxalique : $\text{CO}_2(\text{gaz}) / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, de potentiel normal $E_1^0 = -0,48 \text{ V}$

ion permanganate / ion manganèse : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, de potentiel normal $E_2^0 = +1,51 \text{ V}$

a. Calculer les nombres d'oxydation

- du carbone dans CO_2 et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$,
- du manganèse dans MnO_4^- et Mn^{2+} .

(On prendra -2 pour le nombre d'oxydation de l'oxygène et $+1$ pour celui de l'hydrogène)

b. Quelles sont, en solution aqueuse, la couleur des ions MnO_4^- et celle des ions Mn^{2+} ?

2.

- a. Ecrire les demi-équations électroniques des deux couples rédox.
- b. Ecrire l'équation- bilan de la réaction spontanée entre ces deux couples. Qu'observe-t-on en fin de réaction ?

On rappelle qu'une solution d'acide oxalique est incolore.

B. Préparations des solutions

Au laboratoire, on dispose d'une balance de précision, de la verrerie et des produits chimiques suivants :

♦ verrerie :

- béchers de : 100 mL, 250 mL, 500 mL ;
- éprouvettes graduées de : 10 mL, 20 mL, 100 mL ;
- pipettes jaugées de : 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL ;
- fioles jaugées de : 100 mL, 200 mL ; 1000 mL ;
- burettes graduées de : 50 mL, 100 mL ;

♦ produits chimiques :

- acide oxalique cristallisé de formule ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $2 \text{H}_2\text{O}$) ;
- permanganate de potassium cristallisé KMnO_4
- 1 litre de solution aqueuse de permanganate de potassium à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- acide sulfurique concentré ;
- eau distillée.

1. On désire préparer 100,0 mL d'une solution (S_1) de permanganate de potassium de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Décrire cette préparation, on précisera en particulier, les quantités de produits chimiques et la verrerie utilisée.

2. De même, on désire préparer 100,0 mL d'une solution (S_2) d'acide oxalique de concentration $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la masse d'acide oxalique cristallisé nécessaire ? Décrire le mode opératoire de cette préparation.

C. Etude expérimentale

A la date $t = 0$, on mélange rapidement, à température constante, 20,0 mL de la solution aqueuse (S_1) et 30 mL de solution (S_2), acidifiée par 1 mL d'acide sulfurique concentré.

On étudie l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour cela, on détermine la concentration $[\text{MnO}_4^-]$ des ions permanganate présents dans le mélange à différentes dates. On procède par colorimétrie, la température du mélange étant maintenue constante.

t (s).	0	20	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180
$[\text{MnO}_4^-] \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$	2,00	2,00	1,92	1,82	1,68	1,40	1,00	0,59	0,35	0,15	0,07	0,03	0,00

1. a. En négligeant le volume de l'acide sulfurique calculer $[\text{MnO}_4^-]$ à $t = 0$.

b. Montrer qu'à chaque instant la relation suivante est valable : $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} - [\text{MnO}_4^-]$, où $[\text{Mn}^{2+}]$, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration molaire instantanée de l'ion manganèse (II) dans le mélange réactionnel.

c. Tracer la courbe $[\text{Mn}^{2+}] = f (t)$, en respectant les échelles suivantes :
en abscisses : 1 cm pour 20 s et en ordonnées : 1 cm pour 0,2 mmol. L^{-1}

2. a. Définir la vitesse d'apparition v_a de l'ion manganèse (II). Quelle est la relation existant, à chaque instant, entre cette vitesse et la vitesse de disparition v_d de l'acide oxalique ?

c. Déterminer à partir de la courbe la vitesse d'apparition de l'ion manganèse (II) :

à $t = 60 \text{ s}$, à $t = 80 \text{ s}$ et à $t = 100 \text{ s}$. Comment évolue cette vitesse ? Donner la raison.

EXERCICE 4 (03 points)

Soit une solution d'acide éthanoïque.

1. Etablir la relation qui lie α , C et K_a ; où α représente le coefficient d'ionisation, K_a la constante d'acidité de l'acide et C la concentration molaire volumique.

2. Montrer que pour un acide faible, α étant négligeable devant 1, le pH de la solution peut s'écrire :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C)$$

Calculer pH , pour $K_a = 2.10^{-5}$ et $C = 2.10^{-1}$ mol. L⁻¹.

- 3.. On mélange un volume $V_1 = 3$ litres de solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C_1 = 2.10^{-1}$ mol.L⁻¹ avec $V_2 = 2$ litres d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2.10^{-1}$ mol. L⁻¹.
Calculer le pH de la solution obtenue.

EXERCICE 5 (04 points)

On considère une solution aqueuse d'acide 2-aminopropanique, encore appelé alanine.

1. a. Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique et préciser la notion de chiralité.
b. Ecrire la formule semi-développée de l'alanine en mettant évidence l'atome de carbone asymétrique.
c. Donner la représentation de Fischer des deux stéréoisomères de l'alanine.
2. Montrer que la molécule d'alanine se transforme, en solution aqueuse, en un ion dipolaire appelé *amphion*.
Ecrire les équations chimiques des deux réactions de l' *amphion* avec l'eau, et mettre en évidence les deux couples acido-basiques correspondants
3. Les pK_a de ces deux couples acido-basiques sont tels que : $pK_a = 2,3$; $pK_a = 9,9$. $\Rightarrow R = 1x$
 - a. Sur un axe des pH, indiquer en les justifiant les domaines de prédominance des espèces chimiques appartenant aux deux couples, et attribuer son pK_a à chaque couple.
 - b. On acidifie la solution d'alanine. Dans la nouvelle solution de pH = 2, l'alanine a une concentration molaire égale à 0,1 mol. L⁻¹. Calculer les concentrations des espèces chimiques relatives aux deux couples étudiés.
4. Deux molécules de l'alanine peuvent réagir et donner un dipeptide. Ecrire l'équation de la réaction et mettre en évidence la liaison peptidique dans le composé obtenu.

FIN DU SUJET.