



PARTIE CHIMIE

THEME 1: CINETIQUE CHIMIQUE

EXERCICE 1

Le fer réagit avec les acides en général. Pour cette raison, les emballages alimentaires qui en contiennent sont protégés par du vernis ou de la peinture. Cette réaction avec l'acide chlorhydrique conduit entre autres à la formation de dihydrogène.

L'équation bilan de la réaction s'écrit :



C'est une réaction dont l'évolution peut être suivie pendant une séance de travaux pratiques.

On introduit alors dans un ballon de la poudre de fer en excès, avant d'ajouter 40mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,1 mol/L, avec les précautions requises. Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante de 30°C.

On déclenche aussitôt un chronomètre. La mesure du volume V de dihydrogène recueilli dans une éprouvette graduée, permet de déterminer la concentration en ions H_3O^+ restant dans la solution, dont le volume V_S sera considéré comme constant et égal à 40 mL. Le volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience est $24\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1. Montrer que la réaction indiquée ci-dessus est une réaction d'oxydoréduction. On écrira les demi-équations électroniques en précisant les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu.

2.2. Pour les ions H_3O^+ restant en solution à l'instant t , établir la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \left(1 - \frac{V}{48}\right)$ avec V mL.

2.3. La courbe ci-contre donne les variations de la concentration des ions hydronium H_3O^+ en fonction du temps.

2.3.1. Définir puis calculer la vitesse moyenne volumique de disparition des ions H_3O^+ entre $t_1 = 10$ s et $t_2 = 70$ s.

2.3.2. Définir la vitesse volumique de disparition des ions H_3O^+ à l'instant t , puis la calculer à l'instant $t = 35$ s.

2.3.3. Comment évolue la vitesse volumique de disparition des ions H_3O^+ au cours du temps ? Justifier.

2.3.4. Quel est le facteur cinétique qui est à l'origine de cette évolution ?

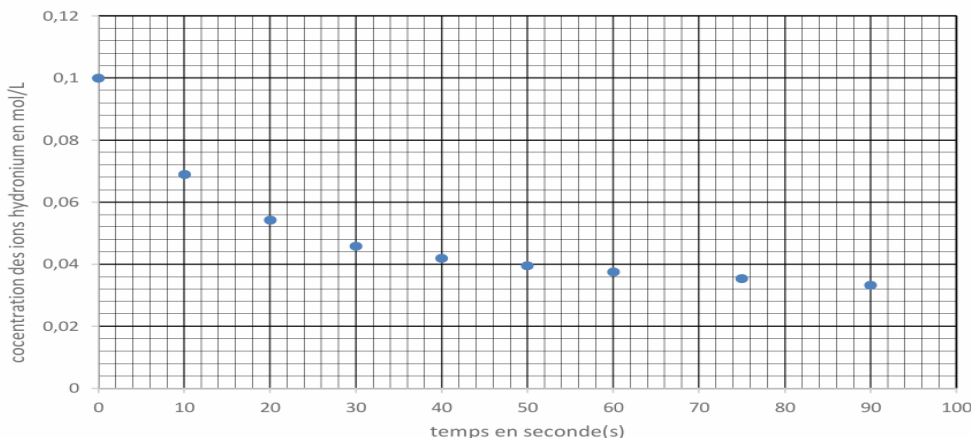
2.3.5. Trouver la vitesse volumique de formation du dihydrogène à la date $t=35$ s.

2.4. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.5. On reprend cette même expérience mais à la température de 20°C.

2.5.1. Le nouveau temps de demi- réaction $t'_{1/2}$ est-il plus grand ou plus faible qu'à 30°C ?

2.5.2. Sur la courbe précédente, donner l'allure de la courbe $[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$ à la température de 20°C.



EXERCICE 2

Le glycérol a pour formule semi-développée $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$. Il réagit avec l'acide arachidique ou acide eicosanoïque $\text{C}_{19}\text{H}_{39}-\text{COOH}$ pour donner un triglycéride présent dans l'huile d'arachide.

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

2.2. Le triglycéride présent dans l'huile d'arachide peut réagir avec la soude en présence d'éthanol.

2.2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'il se forme du glycérol.

2.2.2. Quel est le nom usuel de ce type de réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ? Quel est le rôle de l'éthanol ?

2.3. On étudie la cinétique de la réaction entre le triglycéride et la soude. A une date $t = 0$, on réalise une solution aqueuse contenant les deux réactifs de même concentration $C_1 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le mélange est maintenu à une température de 35°C . Des prises d'essai de volume $V = 10 \text{ mL}$ chacune sont effectuées à différentes dates t . Un indicateur coloré approprié permet de suivre le dosage des ions OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Soit x le volume de solution acide utilisée pour réaliser ce dosage à l'instant de date t . on obtient le tableau suivant :

t (min)	0	4	9	15	24	37	53	83
x (mL)	60	52,9	46,3	40,4	33,5	27,5	22,2	16,3
$n_{\text{glycérol}} (10^{-5} \text{ mol})$								

2.3.1. Chaque prélèvement a été dilué dans de l'eau glacée avant dosage. Expliquer l'intérêt d'une telle dilution.

2.3.2. Montrer dans le prélèvement que la quantité de matière de glycérol formé a pour expression :

$$n_{\text{glycérol}} = \frac{(C_1 V - C_2 x)}{3}$$

2.3.3. Compléter le tableau et tracer sur papier millimétré la courbe représentant les variations du nombre de moles de glycérol formé en fonction du temps t .

Échelle : 1 cm pour 5 min et 1 cm pour $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

2.3.4. Calculer la vitesse de formation du glycérol à la date $t = 30 \text{ min}$.

THEME 2: DOSAGES ACIDO-BASIQUES, SOLUTION TAMPON

EXERCICE 3

La mesure du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide carboxylique, RCOOH , de concentration égale à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a donné : $\text{pH} = 3,1$.

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

1.2. Calculer la valeur du degré d'ionisation de l'acide dans la solution considérée.

1.3. Calculer le pK_a du couple acide / base correspondant à cet acide carboxylique.

1.4. Une solution aqueuse S de cet acide, de concentration C_a a été préparée par dissolution d'une masse $m = 3,0 \text{ g}$ de l'acide dans un volume $V = 500 \text{ mL}$ d'eau pure. On en prélève un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution acide (S) puis on ajoute de l'eau distillée avant que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les mesures du pH du milieu réactionnel, en fonction du volume V_b de base versé, ont permis d'obtenir le tableau suivant :

$V_b(\text{mL})$	0	3,0	5,0	8,0	10,0	14,0	18,0	19,5	19,8	19,9	20,1	20,4	21,0	24,0	30,0
pH	2,8	3,9	4,2	4,5	4,7	5,0	5,6	6,3	6,8	7,2	10,1	11,0	11,1	12,0	12,3

1.4.1. Faire le schéma annoté du dispositif permettant de réaliser le dosage.

1.4.2. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ du milieu réactionnel.

Echelles : 1 cm pour 2 mL et 1 cm pour 1 unité de pH.

1.4.3. Pourquoi ajoute-t-on de l'eau avant d'effectuer le dosage ?

1.4.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.

1.4.5. Déterminer la concentration C_a de la solution S.

1.4.6. Déterminer, graphiquement, le pK_a du couple acide/base correspondant à cet acide carboxylique.

1.4.7. Déterminer la formule semi - développée de l'acide carboxylique et son nom.

EXERCICE 4

Données :

Toutes les solutions sont à la température de 25°C ; $K_a(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 10^{-14}$; $K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1$;
 $K_a(\text{acide méthanoïque} / \text{base conjuguée}) = 1,58 \cdot 10^{-4}$

L'acide méthanoïque, de formule HCOOH , est secrété comme poison par les fourmis.

2.1 Rappeler, au sens de Bronsted, la définition d'un acide. Donner la formule et le nom de la base conjuguée de l'acide méthanoïque.

2.2 Une solution aqueuse A d'acide méthanoïque a une concentration $C_a = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un $\text{pH} = 3,25$.

2.2.1 Définir le coefficient d'ionisation α de l'acide méthanoïque en solution.

2.2.2 Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque dans la solution considérée.

2.2.3 Peut-on qualifier l'acide méthanoïque d'acide faible ? (réponse à justifier).

2.3 On verse dans un bécher un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution A. On y ajoute progressivement un volume V_b d'une solution aqueuse B d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions A et B.

2.4 On note V_{bE} le volume de la solution B qu'il faut verser dans le volume V_a de la solution A 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 A. Le mélange ainsi obtenu a un $\text{pH} = 3,80$.

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

2.4.2 Donner, justification à l'appui, la valeur du pK_a du couple acide/base associé à l'acide méthanoïque.

2.5 On se propose de réaliser un mélange de même nature que celui obtenu en 2.4 à l'aide d'une solution S_1 d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une S_2 de méthanoate de sodium de concentration $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les volumes V_1 de S_1 et V_2 de S_2 nécessaires à la réalisation d'un mélange de volume $V = 100 \text{ mL}$ et de $\text{pH} = 3,80$.

THEME 3: ACIDES- α -AMINES

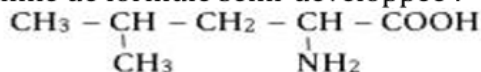
EXERCICE 5

Plus on est âgé, moins les protéines sont assimilées et bien utilisées par le corps.

En ajoutant de la leucine à l'alimentation et aux protéines, le corps retrouve sa capacité d'assimilation et d'utilisation des protéines. On peut trouver la leucine en quantité notable dans les arachides, le riz, le thon, le filet de bœuf...

Dans ce qui suit on se propose d'étudier la structure de la leucine et quelques-unes de ses propriétés.

2.1. La leucine est un acide α -aminé de formule semi-développée :



2.1.1. Donner le nom de la leucine dans la nomenclature officielle. La molécule de leucine est-elle chirale ? Justifier la réponse.

2.1.2. La D-leucine présente des propriétés antalgiques utilisées en médecine dans le traitement de la douleur. La L-leucine a une saveur sucrée et elle est utilisée comme additif alimentaire. Ecrire les représentations de Fischer de la L-leucine et de la D-Leucine.

2.2.- Dans une solution aqueuse de leucine il existe, entre autres espèces chimiques, un ion dipolaire appelé amphion ou zwitterion.

2.2.1. Ecrire la formule semi-développée de cet Amphion.

2.2.2. L'amphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base.

2.2.3. On considère la solution particulière de leucine dans laquelle la concentration de l'acide conjugué de l'amphion est égale à celle de la base conjuguée de l'amphion. Le pH de cette solution est appelé pH isoélectrique, noté pH_i .

a- Etablir l'expression de pH_i en fonction des pK_a des deux couples acide/base associés à l'amphion que l'on notera pK_{a1} et pK_{a2} . La valeur de pH_i dépend-elle de la concentration totale en acide aminé ?

b- Sachant que pour la leucine $\text{pH}_i = 6,0$ et que le pK_a de l'un des couples est 9,6, en déduire le pK_a de l'autre couple acide/base.

c- Associer à chacun des couples son pK_a .

2.3- On fait réagir la leucine avec un acide α -aminé A de formule $R-CH(NH_2)-COOH$ où R est un radical alkyle. On obtient un dipeptide de masse molaire 202 g.mol^{-1} .

2.3.1- Déterminer la formule semi-développée de l'acide α -aminé A.

2.3.2- On considère le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide α -aminé N-terminal.

Ecrire la formule semi-développée de ce dipeptide. Préciser les différentes étapes de la synthèse de ce dipeptide (il n'est pas demandé d'écrire les équations de réaction de ces étapes).

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

EXERCICE 6

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

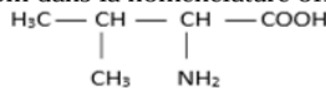
Les acides aminés sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques.

2.1. Des méthodes d'analyse quantitative ont permis de déterminer les pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote d'un acide α -aminé B de formule générale $C_xH_yO_zN$: % C = 46,60 ; % H = 8,74 ; % N = 13,59.

2.1.1. Vérifier que la formule brute de B s'écrit $C_4H_9NO_2$, en calculant les valeurs de x, y et z.

2.1.2. Ecrire la formule semi-développée de B et donner son nom dans la nomenclature officielle.

2.2. La valine (val) est un acide α -aminé de formule :



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.

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.

FIN DE L'ÉPREUVE