

Année 2003 / 2004

Exercices de Chimie Générale

► Exercice 1

Les solutions tampons « Tris » sont de type HB^+/B , où B est un composé possédant un groupement amine. Elles sont préparées par mélange, en solution aqueuse, de la base B et de HCl.

1. La réaction de HCl sur la base B (amine) peut-elle être considérée comme totale ? Justifier.
2. Un litre de solution tampon de $\text{pH} = 9,0$ a été préparé en mélangeant $0,180$ mol de la base B et $0,036$ mol de HCl. Calculer le pK_a du couple HB^+ / B .
3. Quelles quantités (en mol) de base B et de HCl doit-on dissoudre dans 1 L d'eau pour obtenir un tampon de $\text{pH} = 8,1$ et tel que la concentration totale de la base B et de son acide conjugué soit $0,12$ mol L^{-1} ?

► Exercice 2

1. Une électrode d'argent plonge dans une solution saturée de AgCl. On mesure le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à une électrode de référence. La valeur mesurée est $0,50$ V. Déterminer le produit de solubilité de AgCl. Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ V.
2. Peut-on dissoudre $1,4$ mg de AgCl dans 100 mL d'eau ? Donnée : $M(\text{AgCl}) = 140$ g mol^{-1} .
3. A 900 mL de solution saturée de AgCl, on ajoute 100 mL d'une solution de HCl à 1 mol L^{-1} . Quel est le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence dans cette nouvelle solution ?

► Exercice 3

On considère l'équilibre en phase gazeuse suivant : $2\text{HI} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{H}_2 + \text{I}_2$

1. Initialement, HI est seul présent. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , fraction de HI dissocié ($0 < \alpha < 1$). α dépend-elle de la pression totale ?
2. A 227°C sous une pression totale de 5 bars, la moitié de HI est dissociée. Calculer la constante d'équilibre ainsi que $\Delta_r G_{(1)}^0$.
3. On donne $\Delta_r H_{(1)}^0 = 15,6$ kJ mol^{-1} . Comment varie α si la température augmente ?

Exercices de Chimie organique

Les exercices 4, 5, 6 et 7 peuvent être traités indépendamment les uns des autres mais les résolutions de 5, 6 et 7 sont facilitées après avoir répondu à l'exercice 4.

L'aspartame (A) est un dérivé d'un dipeptide de formule brute $C_{14}H_{18}O_5N_2$ et est connu pour ses fortes propriétés édulcorantes. Il est utilisé en remplacement du saccharose par les diabétiques et par les personnes qui suivent des régimes à faibles taux caloriques.

► Exercice 4

On se propose dans ce qui suit de rappeler quelques propriétés générales des acides α -aminés et des peptides.

1. Ecrire la formule développée d'un acide α -aminé de formule brute $R-C_2H_4O_2N$ où R est un groupement caractéristique de l'acide α -aminé.
2. Quelle est la formule du dipeptide correspondant ?
3. Quels seront les dipeptides obtenus dans le cas où l'on effectue une condensation entre deux acides α -aminés qui diffèrent par les substituants R^1 et R^2 ?
4. Qu'obtient-on par hydrolyse de ces dipeptides ?

► Exercice 5

L'aspartame s'hydrolyse lentement en milieu acide en donnant deux acides α -aminés distincts **B** et **C**, mais également de l'alcool méthylique CH_3OH . En faisant réagir le mélange $NaNO_2 + HCl$ sur **B** et **C**, et après léger chauffage, on obtient deux produits **B₁** et **C₁** de formules respectives $C_4H_6O_5$ et $C_9H_{10}O_3$ (**B₁** et **C₁** correspondent en fait chacun à un mélange d'isomères).

1. De quel type de réaction s'agit-il et quelle est la fonction de l'acide α -aminé concernée ?
2. Décrire le mécanisme de la réaction en indiquant clairement les différents intermédiaires (on choisira NO^+ comme réactif électrophile de la réaction).

► Exercice 6

Le composé **B₁** ($C_4H_6O_5$) est déshydraté en milieu acide fort pour donner le composé **B₂** de formule $C_4H_4O_4$ (**B₂** est également un mélange d'isomères). Par action de l'alcool éthylique (éthanol) sur l'un des isomères **B₂** on obtient **B₃** de formule $C_8H_{12}O_4$ dont le spectre RMN 1H comporte :

- 1 singulet correspondant à 2H, situé à 6,2 ppm ;
- 2 multiplets couplés entre eux et caractérisés par un triplet (6H) centré à 1,3 ppm et un quadruplet (4H) centré à 4,3 ppm.

Le spectre IR de **B₃** comporte par ailleurs une bande de vibration intense à 1730 cm^{-1} , une bande de faible intensité à 1650 cm^{-1} et une bande fine de vibration à 3100 cm^{-1} .

Sujet de l'année 2003-2004 de l'Université Paris Diderot

1. Calculer le nombre d'insaturations du composé **B₃** et celui de **B₂**.
2. Quelles sont les fonctions chimiques caractéristiques d'une vibration à 1730 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ et 3100 cm⁻¹ ?
3. Quel est le groupement alkyle susceptible de donner un triplet et un quadruplet avec les mêmes constantes de couplages ?
4. Proposer à partir de cet ensemble de données une formule développée de **B₃**.
5. Expliquer pourquoi le spectre de **B₃** ne présente qu'un seul pic à 6,2 ppm, un seul triplet et un seul quadruplet ? Comment expliquez-vous que le quadruplet soit très fortement déblindé ?
6. Montrer que connaissant la structure de **B₃**, on peut en déduire celle de **B₂**, de **B₁**, puis celle de **B**. Expliquer.
7. Indiquer pour chacun des composés **B**, **B₁**, **B₂** et **B₃** le type d'isomérisation le caractérisant, le nombre d'isomères respectifs attendu, et leur désignation générale.
8. Est-ce que l'allure des spectres RMN des isomères de **B₃** est conservée ? Les spectres sont-ils identiques ? Sinon, comment diffèrent-ils ?
9. Représenter en projection de Fischer la forme S de l'acide α-aminé **B** en indiquant les ordres de priorités des différents substituants.

► Exercice 7

Le composé **C₁** (C₉H₁₀O₃) est facilement déshydraté en milieu acide en un composé **C₂** de formule C₉H₈O₂, également obtenu sous forme d'un mélange d'isomères. Le spectre RMN d'un des isomères **C₂** comporte :

- Un pic de résonance (large) centré à 7,5 ppm, d'intensité 5H ;
- Deux doublets avec la même constante de couplage centrés respectivement à 6,5 et 7,8 ppm correspondant chacun à 1H ; un singulet à 13 ppm d'intensité 1H.

1. Attribuer ces signaux aux groupements fonctionnels les plus vraisemblables.
2. En tenant compte du nombre d'insaturations de **C₂** et des données RMN, déduire la (ou les) structure(s) de **C₂**. Justifier.
3. Montrer que **C₁** et un de ses isomères de constitution **C'₁** sont susceptibles de donner **C₂** par déshydratation en milieu acide. Ecrire leurs formules développées.
4. Décrire le mécanisme de déshydratation de **C₁** ou de **C'₁** en milieu acide en indiquant clairement l'intermédiaire réactionnel formé, le type de mécanisme, la stéréochimie du processus, et les produits obtenus.
5. En tenant compte de la formule générale d'un acide α-aminé, montrer que la formule développée de **C₁** est confirmée, et par voie de conséquence celle de **C** également.

6. On fait réagir l'éthanol sur **C**₁ et **C'**₁ en milieu légèrement acide, ce qui conduit respectivement aux composés **D**₁ et **D'**₁ de formule brute C₁₁H₁₄O₃. De quelle réaction s'agit-il ?
7. Le composé **D'**₁ peut être obtenu à partir d'une réaction de condensation en milieu basique entre le benzaldéhyde (C₇H₆O) et l'acétate d'éthyle (C₄H₈O₂). Décrire la réaction en indiquant clairement les espèces intermédiaires réactives. En déduire la structure de **D'**₁ et par voie de conséquence celles de **C'**₁ et de **C**₁, puis celle de l'acide aminé **C**.

► Exercice 8

Les deux acides α -aminés **B** et **C** peuvent être recombinaés en présence d'un réactif spécifique (DCC ou dicyclohexylcarbodiimide). Le DCC a pour effet d'activer la fonction acide de l'acide α -aminé, et par suite de faciliter la réaction entre l'amine sur l'acide aboutissant à la fonction peptidique.

1. Donner les formules développées des deux peptides susceptibles de se former à partir des acides α -aminés **B** et **C**. On considèrera que la fonction peptidique se forme de façon privilégiée entre un groupe -NH₂ d'un acide α -aminé et une fonction -COOH d'un autre acide α -aminé située en α de la fonction NH₂.
2. On a indiqué précédemment que l'aspartame **A** s'hydrolyse en donnant de l'alcool méthylique et les deux acides aminés **B** et **C**. Montrer que cela implique pour **A** quatre structures possibles comportant chacune un groupe fonctionnel que l'on précisera, et susceptible de donner par hydrolyse de l'alcool méthylique.
3. La synthèse de l'aspartame peut être réalisée directement en présence de DCC en condensant l'ester méthylique de **C** sur **B**. Montrer que cela définit sans ambiguïté la structure de l'aspartame. L'aspartame présente-t-il un danger pour la santé ? Pourquoi ?

Réponses

1-1

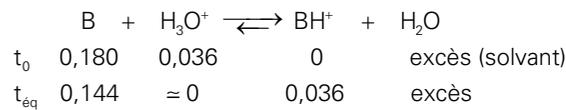
HCl est un acide fort, son pKa est inférieur à 0, sa dissociation est donc totale dans l'eau suivant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Les protons libérés lors de cette dissociation réagissent avec la forme basique B du couple acido-basique faible suivant l'équilibre

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{BH}^+$. Comme le pKa des couples comportant une amine est en général autour de 9 (comme pour l'ammoniac), de ce couple et celui du HCl/Cl⁻ sera supérieure à 9 unités, ce qui implique une constante d'équilibre dans l'eau $K = \frac{[\text{BH}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 10^9 \gg 10^4$ donc la réaction peut être considérée comme totale

(quantitative) puisque 10^4 est le critère pour définir le caractère quantitatif d'une réaction.

1-2

On écrit l'équilibre acido-basique et son bilan de matière :



A l'équilibre, on a donc un mélange d'une base faible (B) et de son acide faible conjugué (BH⁺) avec :

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \Leftrightarrow \text{p}K_a = -\log \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\text{Soit : } \text{p}K_a = 9 - \log \frac{0,144/1}{0,036/1} = 9 - \log 4 = 9 - 2\log 2 = 8,4.$$

1-3

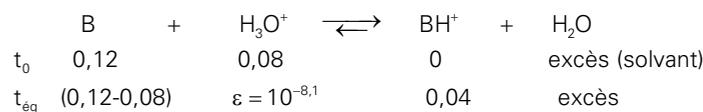
On utilise la loi de Henderson, en fixant le pH à 8,1, et connaissant le pKa grâce à la question précédente :

$$\text{pH} = 8,1 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8,4 + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \Leftrightarrow \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8,1 - 8,4 = -0,3 = -\log 2 = \log \frac{1}{2}$$

soit pour 1 L, $n_{\text{BH}^+} = 2n_{\text{B}}$. Or, on sait aussi que $n_{\text{BH}^+} + n_{\text{B}} = 0,12 \text{ mol}$.

Donc pour ce tampon : $2n_{\text{B}} + n_{\text{B}} = 0,12 \text{ mol} \Leftrightarrow n_{\text{B}} = 0,12/3 = 0,04 \text{ mol}$ et $n_{\text{BH}^+} = 0,08 \text{ mol}$.

Pour le préparer, il faut donc dissoudre 0,12 mol de B et 0,08 mol de HCl qui vont produire 0,08 mol de BH⁺ suivant l'équilibre suivant :



2-1

L'équilibre de solubilité de AgCl est $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, ce qui permet d'écrire le produit de solubilité correspondant $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

La demi-équation d'oxydoréduction du couple de l'argent est : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$.

La loi de Nernst appliquée au couple de l'argent s'écrit :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ag}^+] = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] \text{ car l'activité de } \text{Ag}_{(s)} = 1.$$

$$\text{Soit : } 0,50 = 0,80 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \Leftrightarrow \log[\text{Ag}^+] = -0,30/0,06 = -5 \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Or, dans une solution saturée de AgCl, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ donc $[\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

On a donc : $K_s = (10^{-5})^2 = 10^{-10}$.

14 – Annales de chimie

2-2

La solubilité molaire de AgCl, déterminée à la question précédente, est $s = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne une solubilité massique $s_m = s \times M = 10^{-5} \times 140 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$. Dans 100 mL, on ne peut donc dissoudre que 0,14 mg de solide.

2-3

On est ici en présence d'un effet d'ion commun car HCl, un acide fort, se dissocie totalement en solution pour libérer H_3O^+ et Cl^- qui est également libéré lors de la solubilisation de AgCl. Cependant, la quantité d'ions Cl^- provenant de la solubilisation de AgCl est tellement faible (au maximum à saturation $n_{\text{Cl}^-} = [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} = 1 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol}$) devant la quantité d'ions Cl^- provenant de la dissociation de HCl qu'on peut considérer que la concentration de Cl^- après mélange est entièrement due à l'ajout de HCl, soit :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{tot}}} = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{AgCl}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{1 \times 0,1}{0,9 + 0,1} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Le produit de solubilité permet alors de calculer la concentration en Ag^+ après mélange : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 10^{-10} / 0,1 = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

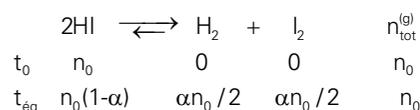
Le potentiel de l'électrode est donc :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 + 0,06 \log(10^{-9}) = 0,80 - 0,06 \times 9 = 0,80 - 0,54 = 0,26 \text{ V}.$$

3-1

La fraction de HI dissociée est définie par $\alpha = n_{\text{HI}} / n_0$.

On écrit l'équilibre et son bilan de matière :



Les pressions partielles des différents gaz s'écrivent, grâce à la loi de Henry :

$$P_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} \times P^0 = \frac{n_{\text{HI}}}{n_{\text{tot}}} \times P^0 = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0} \times P^0 = (1-\alpha)P^0 \text{ et } P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{\alpha n_0 / 2}{n_0} \times P^0 = \frac{\alpha P^0}{2}$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre, en assimilant activité et pression partielle :

$$K = \frac{a_{\text{H}_2} \times a_{\text{I}_2}}{a_{\text{HI}}^2} = \frac{(P_{\text{H}_2} / P^0) \times (P_{\text{I}_2} / P^0)}{(P_{\text{HI}} / P^0)^2} = \frac{(\alpha P^0 / 2)^2}{(1-\alpha)^2 (P^0)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

On observe donc que la pression n'apparaît plus dans l'expression de la constante d'équilibre (ce qui est normale car $\sum_i \nu_i^{(g)} = -2 + 1 + 1 = 0$), donc α ne dépend pas de la pression totale.

3-2

$$\text{On a } \alpha = 0,5, \text{ donc : } K = \frac{0,5^2}{4(1-0,5)^2} = \frac{0,25}{4 \times 0,25} = 0,25 \text{ ou } \frac{1}{4}.$$

$$\text{On en déduit alors : } \Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,3 \times (273 + 227) \times \ln(1/4) = -8,3 \times 500 \times (-2 \ln 2)$$

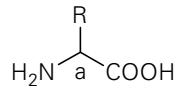
$$\Leftrightarrow \Delta_r G^0 = 8,3 \times 500 \times (-2 \times 0,7) = 5800 \text{ J mol}^{-1}.$$

3-3

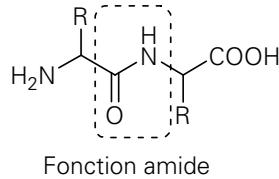
La réaction est endothermique dans le sens (1) puisque $\Delta_r H_{(1)}^0 > 0$. La loi de modération de Le Châtelier implique donc que si la température augmente, l'équilibre va se déplacer dans le sens (1) endothermique, donc α va augmenter.

4-1

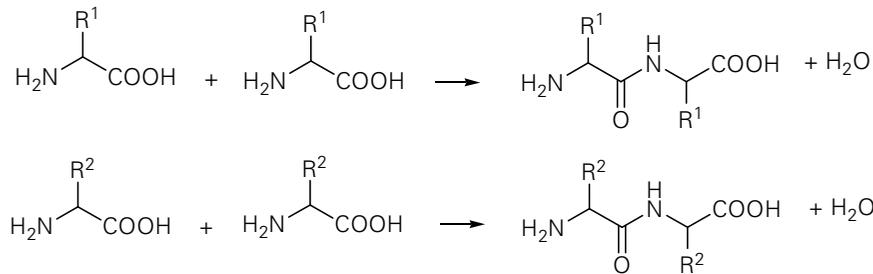
Un acide α -aminé est un acide carboxylique portant sur son carbone en α un groupement amino :

**4-2**

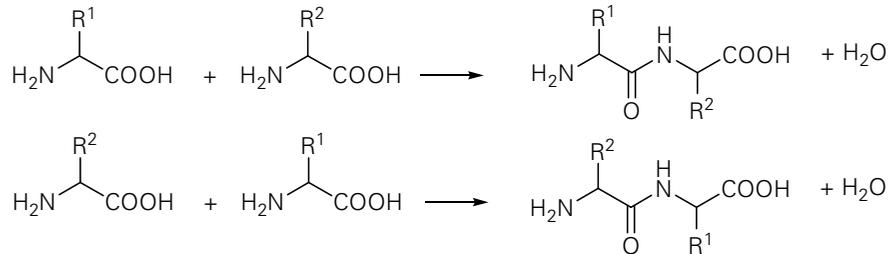
La fonction amine réagit avec l'acide carboxylique pour former une liaison peptidique entre deux acides α -aminés, c'est-à-dire une fonction amide :

**4-3**

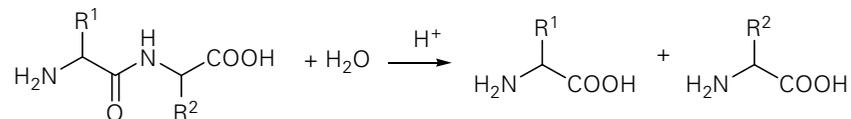
Soit les acides α -aminés peuvent former un homopeptide (avec deux acides α -aminés identiques) :



Soit ils peuvent former des hétéropeptides (avec deux acides α -aminés différents). Le premier peptide est issu de la réaction de la fonction acide carboxylique de l'acide α -aminé 1 avec la fonction amine de l'acide α -aminé 2. Le deuxième correspond à la réaction de la fonction amine de 1 avec la fonction acide carboxylique de 2.

**4-4**

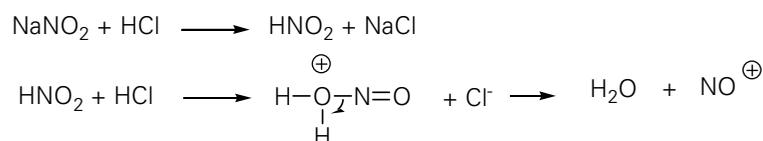
L'hydrolyse en milieu acide (HCl 6M) d'un peptide permet la rupture de la liaison amide, on retrouve donc les deux acides α -aminés de départ :

**5-1**

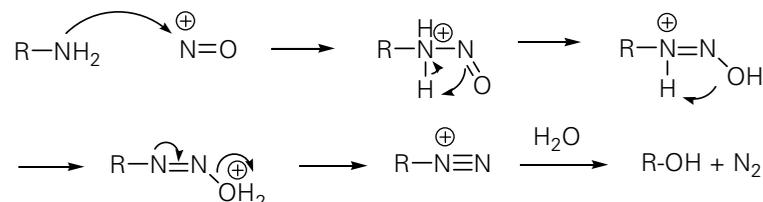
La fonction chimique concernée de l'acide α -aminé est l'amine. Celle-ci réagit avec NaNO_2 en présence de HCl pour conduire à un diazonium (voir réponse suivante). Il s'agit de la réaction de nitrosation des amines.

5-2

Formation de l'électrophile :



Addition nucléophile de l'amine sur NO^+ , l'élimination de l'eau conduit à l'ion diazonium R-N_2^+ , puis dégagement du diazote gazeux avec formation d'alcool :

**6-1**

La formule générale donnant le nombre d'insaturations pour une molécule $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$ est $I = (2c+2-h+n)/2$. Les insaturations sont des liaisons multiples mais également des cycles. **B₃** et **B₂** ont 3 insaturations.

6-2

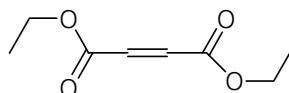
La vibration à 1730 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ d'une fonction ester. Celle à 1650 cm^{-1} correspond à l'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$, enfin, la bande à 3100 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation d'un H d'un alcène $\text{H}-\text{C}=\text{C}$.

6-3

Le groupement éthyle $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ donne un triplet et un quadruplet. Les hydrogènes de CH_3 voient 2 H voisins et seront donc sous la forme d'un triplet, alors que les H de $\text{-CH}_2\text{-}$ ont trois voisins et seront donc sous la forme de quadruplets.

6-4

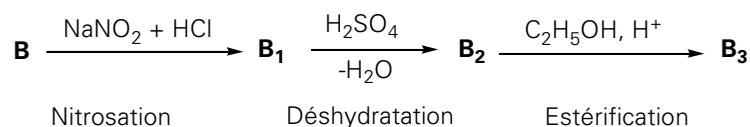
B₃ contient une fonction ester, alcène et des groupements éthyles (voir 3-2 et 3-3). Donc **B₃** est :

**6-5**

B₃ est une molécule symétrique donc les H de l'alcène sont équivalents en RMN et les éthyles sont également équivalents. Le quadruplet est situé à 4,3 ppm, il est déblindé car proche d'un groupement électroattracteur (ester).

6-6

Le schéma réactionnel est le suivant pour l'obtention de **B₃** à partir de **B** :



B₃ est un ester, donc **B₂** est l'acide carboxylique correspond. **B₂** est un alcène issu de la déshydratation d'un alcool **B₁**. **B** est une amine.

Les formules développées des composés **B**, **B₁** et **B₂** sont :