



Chimie (ZAS)



Les auteurs :

Dah Ould Mohamed El Moctar
Souleymane Ould Md Amar

Conseiller pédagogique
Chef Unité

(IPN)
(C.P.E.S)

Institut Pédagogique National

TABLE DES MATIERES

Préface	5
Avant -propos	7
Rappel de cours	9
PREMIERE PARTIE: Cinétique Chimique	17
CHAPITRE I: Evolution d'une réaction chimique	19
CHAPITRE II : Facteurs cinétiques	35
CHAPITRE III: Catalyse	39
Exercices	43
DEUXIEME PARTIE: Chimie des solutions aqueuses	55
CHAPITRE IV: Solution acide et solution basique	57
CHAPITRE V: Acide fort et Base forte	65
CHAPITRE VI: Couple Acide - Base	73
CHAPITRE VII: Dosage Acide - Base	83
Exercices	87
TROISIEME PARTIE: Chimie organique	99
CHAPITRE VIII: Isomérisation-Fonctions chimiques oxygénées et amines	101
Exercices	109
CHAPITRE IX: Alcools	111
Exercices	117
CHAPITRE X: Acides carboxyliques et leurs dérivés	121
Exercices	129
CHAPITRE XI: Amides	133
Exercices de synthèses	136
Classification périodique	143
Bibliographie	144

Institut Pédagogique National

Préface

Institut Pédagogique National

Institut Pédagogique National

AVANT- PROPOS

L'institut Pédagogique National a le plaisir de présenter à la famille scolaire un manuel de chimie pour la 7^{ème} année du secondaire conformément aux nouveaux programmes de la réforme de 1999 ; il intègre les orientations proposées dans le curriculum de 2009.

Ce document, destiné aux élèves des classes de Terminales (7 C ; 7D et TMGM), est conçu sur des bases expérimentales : la plupart des notions sont déduites ou définies à partir des résultats d'observations ou d'expériences.

Ce document comprend trois parties :

- Cinétique chimique ;
- Chimie des solutions aqueuses
- Chimie organique

Il a été procédé à l'adoption de la méthodologie suivante :

- Cours et travaux pratiques
- Applications ;
- Exercices.

Nous souhaitons que cet ouvrage apporte une aide active dans la préparation au baccalauréat, mais surtout, que par l'acquisition de notions chimiques fondamentales, il puisse montrer que les bases théoriques ont une utilité pratique dans la plupart des domaines de la vie courante.

Les auteurs souhaitent que les utilisateurs de ce manuel lui fassent parvenir leurs remarques et leurs suggestions constructives.

Les auteurs

Institut Pédagogique National

Rappel de cours

I. Concentration molaire

La concentration molaire d'un constituant A, dissous dans un volume V de solution, est égale au quotient de la quantité de A dissous, soit n(A), par le volume V de la solution. Elle est notée C(A), ou [A] et s'exprime généralement en

$$\text{mol/l} : C(A) = [A] = \frac{n(A)}{V} ; \quad n(A) \text{ en mol, } V \text{ en L et } C(A) \text{ en mol/l}$$

II. Concentration massique

La concentration massique d'un constituant A, dissous dans un volume V de solution, est égale au quotient de la masse m(A) du constituant A par le volume V de la solution. Elle est notée t(A) et s'exprime généralement en g/l :

$$t(A) = \frac{m(A)}{V} ; \quad m(A) \text{ en g, } V \text{ en l et } t(A) \text{ en g/l}$$

III. Masse Volumique

La masse volumique μ d'un corps est égale au quotient de la masse m du corps par

$$\text{son volume } V : \mu = \frac{m}{V} ; \quad m \text{ en kg, } V \text{ en m}^3 \text{ et } \mu \text{ en kg/l}$$

III. Densité

La densité d'un corps par rapport à un corps de référence est égale au quotient de la masse m d'un volume V de ce corps par la masse m_0 d'un même volume V du corps de référence, pris dans les mêmes conditions de température et de précision:

$$d = \frac{m}{m_0} ; \text{ elle est aussi égale au rapport de la masse volumique } \mu \text{ du corps à}$$

$$\text{celle } \mu_0 \text{ du corps de référence : } d = \frac{\mu}{\mu_0}$$

VI. Pourcentage massique

Le pourcentage massique $\mathcal{P}(A)$ d'un constituant A dans un mélange est égal à cent fois le quotient de la masse m(A) de A dans le mélange par la masse m de ce mélange, m(A) et m étant exprimés dans la même unité.

$$\mathcal{P}(A) = 100 \cdot \frac{m(A)}{m}$$

V. Concentration d'une solution commerciale

Soit une solution commerciale de densité d , contenant en masse $P\%$ de produit de masse molaire M . La concentration C_0 de cette solution est :

$$C_0 = \frac{P \cdot d \cdot \mu}{100 \cdot M}$$

VI. Préparation des solutions :

Avant de procéder aux expériences il faut nécessairement connaître les produits. Ceci demande alors une parfaite maîtrise de la préparation des solutions.

Pour préparer des solutions on doit penser aux problèmes suivants :

Trouver les récipients pour mettre les solutions. Trouver de l'eau, il sera très difficile d'avoir de l'eau distillée. De l'eau propre sera déjà un moindre mal.

Peser les produits purs : Vous disposer des balances. Elles sont peu précises. Comme on ne doit jamais mettre de produit chimique directement dans le plateau, il faut un récipient. Mieux vaut donc utiliser la pesée à tare constante

1. Par dissolution d'un composé solide

1.1 *Objectif :*

Préparer un volume V de solution de concentration C par dissolution d'un composé de masse molaire M . La masse m à dissoudre vaut $m = M \cdot C \cdot V$ (m en g ; M en g/mol ; V en L et C en mol/l).

1.2 *Réalisation pratique*

Soit à préparer, par exemple 100ml de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration 0,100 mol/l à partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire

$$M = 249,7 \text{ g/mol} ; m = 249,7 \times 0,100 \times 0,100 = 2,50 \text{ g}$$

Les étapes de la préparation sont les suivantes :

1^{ère} étape :

Pesons précisément m en prélevant le solide avec une spatule propre et sèche (b), et en le plaçant dans une capsule, ou un verre de montre, préalablement pesé (a).

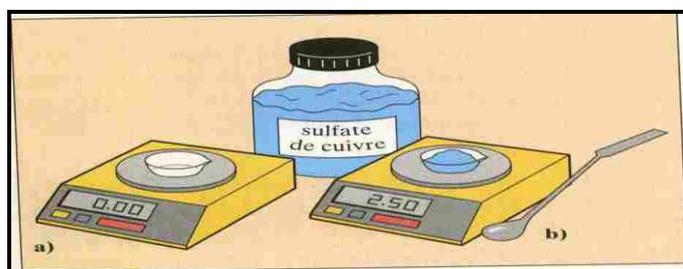


Schéma 1

2^{ème} étape :

Introduisons le solide dans une fiole jaugée de 100ml avec un entonnoir à solide. Rinçons la capsule, ou le verre de montre, et l'entonnoir avec de l'eau distillée.

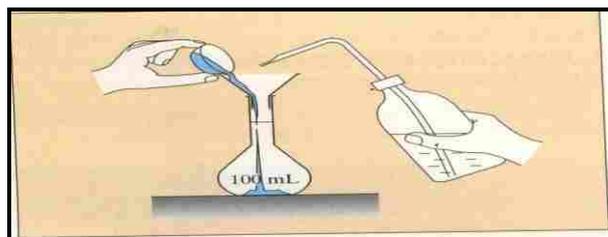
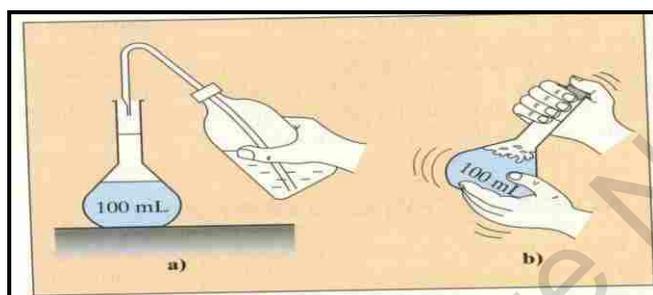


Schéma 2

3^{ème} étape :

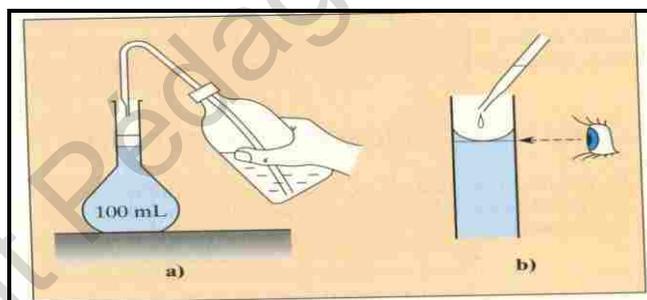
Remplissons la fiole jaugée aux trois quarts avec de l'eau distillée (a). Après l'avoir bouchée, agitons cette fiole jaugée pour dissoudre le solide (b).



Schémas 3

4^{ème} étape :

Une fois la dissolution terminée, ajoutons de l'eau distillée, à la pissette au début (a), puis à la pipette simple pour terminer au niveau du trait de jauge (b).



Schémas 4

5^{ème} étape :

Rebouchons la fiole et retournons-la plusieurs fois pour bien homogénéiser la solution.

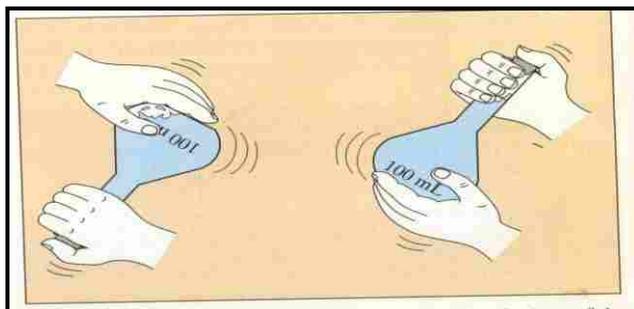


Schéma 5

N.B La solution ainsi préparée est stockée dans un flacon étiqueté.

2. Par dilution d'une solution de concentration connue

2.1 Objectif :

Préparer un volume V de solution de concentration C par dilution d'une solution de concentration C_0 connue précisément.

Le volume V_0 à prélever vaut : $v_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$ (C et C_0 en mol/l, V et V_0 en en ml)

2.2 Réalisation pratique

Soit à préparer, par exemple 50 ml de solution de permanganate de potassium de concentration $2,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l par dilution d'une solution mère à $0,100$ mol/l.

$$V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0} = \frac{50 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}{0,100} = 10,0 \text{ ml}$$

Les étapes de la préparation sont les suivantes :

1^{ère} étape :

Versons la solution à diluer dans un bécher. Prélevons 10,0ml de solution à l'aide d'une pipette jaugée à un trait ou à deux traits munie d'une propipette ou d'un pipeteur (a et b).

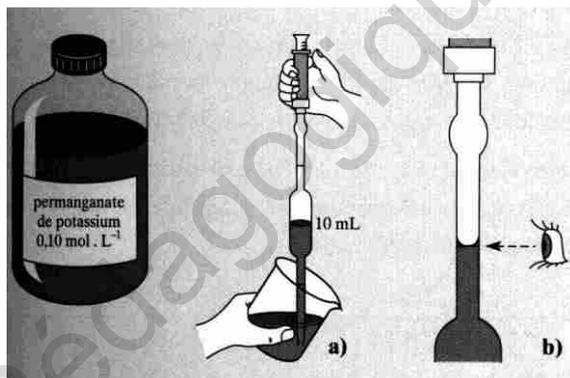


Schéma 6

2^{ème} étape :

La solution prélevée est introduite dans une fiole jaugée de 50ml (a et b).

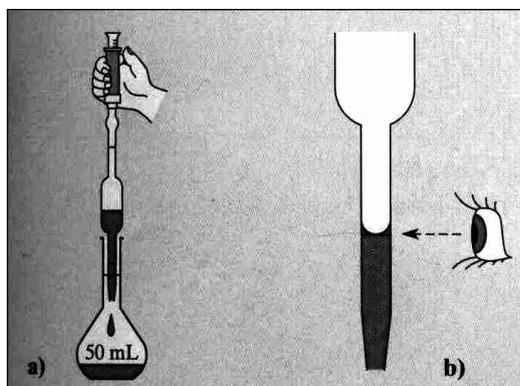


Schéma 7

La fin de la préparation s'effectue comme pour la dissolution d'un composé solide :

- Ajoutons de l'eau distillée, à la pissette au début (a), puis à la pipette simple pour terminer au niveau du trait de jauge (b).
- Rebouchons la fiole et retournons-la plusieurs fois pour bien homogénéiser la solution.
-
- N.B La solution ainsi préparée est stockée dans un flacon étiqueté.

3 Par dilution d'une solution commerciale

3.1 objectif :

Préparer un volume V de solution de concentration C par dilution d'une de densité d , contenant en masse $P\%$ de produit de masse molaire M . Le volume V_0

à prélever est tel que $C \cdot V = C_0 \cdot V_0$ avec $C_0 = \frac{P \cdot d \cdot \mu}{100 \cdot M}$

$$\text{soit } V_0 = \frac{100 \cdot M \cdot V \cdot C}{P \cdot d \cdot \mu_{(\text{eau})}}$$

(V_0 et V en ml, M en g/mol ; C en mol/l et μ en g/l)

3.2 Réalisation pratique

Soit à préparer, par exemple, 200ml de solution d'acide chlorhydrique à 0,50mol/l par dilution d'une solution commerciale de densité $d = 1,16$ contenant 37% de HCl.

$$V_0 = \frac{100 \cdot M \cdot V \cdot C}{P \cdot d \cdot \mu_{(\text{eau})}} = \frac{100 \cdot 36,5 \cdot 200 \cdot 0,5}{37 \cdot 1,16 \cdot 1000} = 8,50 \text{ ml}$$

Application : Préparation d'une solution :

Le thiosulfate de sodium cristallisé est un solide blanc de formule $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

On dissout 4,96 g de thiosulfate de sodium solide dans une fiole jaugée de 200 ml, et l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

1. Calculer la concentration de la solution ainsi préparée.
2. En déduire les concentrations de la solution en ions sodium Na^+ et thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
3. Avec la solution ainsi obtenue, on souhaite préparer 100 ml de solution de thiosulfate de sodium à 10^{-2} mol/L. Préciser la méthode à utiliser.

Corrigé :

1. Le thiosulfate de sodium cristallisé a pour masse molaire :

$$M = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 + 5 \times (16 + 2), \text{ soit } M = 248 \text{ g/mol.}$$

La masse 4,96g est celle d'une quantité de matière $n_0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})$

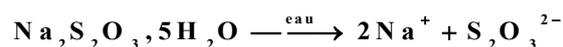
telle que :

$$n_{0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})}} = 2.10^{-2} \text{ mol}$$

D'où l'on déduit la concentration $C = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})$ de la solution :

$$C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{n_{0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})}}{V} = \frac{2.10^{-2}}{2.10^{-1}} = 1.10^{-1} \text{ mol/l}$$

3. Lors de la dissolution, on a la réaction:



On constate que:

$$n_{(\text{Na}^+)} = 2 \cdot n_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = 2 \cdot n_{0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{Soit : } C_{(\text{Na}^+)} = [\text{Na}^+] = 2.10^{-1} \text{ mol/l et } C_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.10^{-1} \text{ mol/l}$$

3. La solution préparée ci-dessus doit être diluée **10 fois**. Il suffira donc d'en mettre 10 ml dans une **fiolle jaugée** de **100 ml** et de compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Les 10 ml seront prélevés avec précision grâce à une **pipette**.

Exercices

EXERCICE N°1

Préparation des solutions

1. On désire préparer 400 cm^3 d'une solution S_0 de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,125 \text{ mol/l}$.
 - a) Quelle masse de sel hydraté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thiosulfate de sodium hydraté) faut-il dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir cette solution.
 - b) Décrire la méthode de préparation.
 - 2.a) On dispose de l'eau distillée et de la verrerie de laboratoire. Comment préparer à partir de cette solution, 100 cm^3 d'une solution S_1 ou la concentration des ions thiosulfate est $C = 0,05 \text{ mol/L}$.
 - b) Expliquer la méthode de préparation en précisant le matériel utilisé.
- On donne les masses molaires : $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$, $\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$, $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$, $\text{S} = 32 \text{ g/mol}$.

EXERCICE N°2

Une solution d'acide nitrique HNO_3 a une densité d par rapport à l'eau égale à 1,42 ; son pourcentage massique en acide nitrique vaut $P = 69\%$.

- 1°) Calculer la concentration molaire de la solution
- 2°) On dilue 100 fois cette solution de façon à obtenir un volume $V = 250 \text{ ml}$ de solution diluée. Décrire avec précision le protocole expérimental de cette dilution en précisant la verrerie nécessaire.

EXERCICE N°3

Une solution S_1 d'éthanol à 95% de formule $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ et de densité $d = 0,79$.

- 1°) Calculer la masse d'éthanol dans 100 ml de solution S_1 .
 - 2°) Quelle est la concentration molaire C_1 de l'éthanol dans cette solution.
 - 3°) On souhaite préparer, à partir de cette solution, un volume $V_2 = 100 \text{ ml}$ de solution S_2 d'éthanol à 70%.
 - a) Calculer le volume V_1 de solution S_1
- Décrire le mode opératoire de cette préparation.

EXERCICE N°4

L'acide chlorhydrique réagit avec le zinc métal.

1°) Ecrire l'équation de la réaction.

2°) A la date $t=0$ on introduit une masse $m= 1g$ de zinc en poudre dans un ballon contenant $V=40ml$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a= 0,50mol/l$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume V_{gaz} .

1°) Déterminer la concentration C de la solution en ions Zn^{2+} lorsque $V_{gaz} = 0,103L$.

2°) Déterminer la concentration C des ions Zn^{2+} en fin de réaction et calculer la masse m du zinc restant.

$V_m= 24L/mol$ $Zn= 65,4g/mol$

Première Partie:

Cinétique Chimique

Chapitre I : Evolution d'une réaction chimique

Chapitre II : Facteurs Cinétiques :

Chapitre III : Catalyses :

Institut Pédagogique National

Chapitre I : Evolution d'une réaction chimique

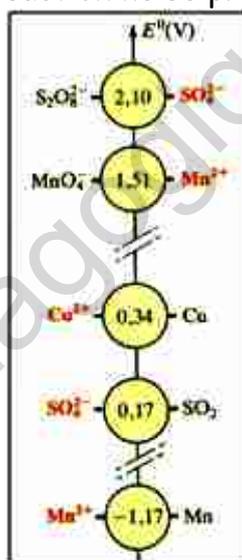
I. Evolution des systèmes chimiques :

1. Système stables et systèmes cinétiquement inertes

Lorsque l'on constitue un système chimique en mettant en contact différents corps purs, il arrive parfois qu'on ne décèle aucune évolution du système pendant la durée des observations. Cette apparente inertie peut correspondre à deux situations très différentes :

➤ Le système n'évolue pas, car aucune réaction naturelle ne peut s'y dérouler : **Le système est stable**

Exemple : Solution aqueuse contenant les ions : Cu^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-}
Mélangeons 1 ou 2 cm^3 d'une solution bleue de sulfate de cuivre (II) avec 50 cm^3 d'une solution quasiment incolore de sulfate de manganèse (II) ; après homogénéisation, la solution présente une coloration bleue pale qui persiste indéfiniment. D'après l'ordre des potentiels standards des différents couples envisageables (**Doc 1**), aucune réaction ne se produit dans cette solution.



Doc 1

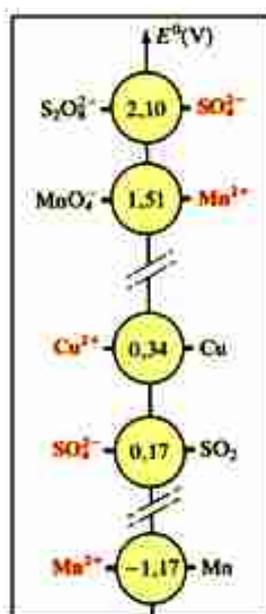
➤ Le système n'évolue pas, car la réaction naturelle qui peut s'y dérouler est très lente : **Le système est cinétiquement inerte**

Exemple : Solution aqueuse de permanganate de potassium

Dissolvons quelques cristaux de permanganate de potassium dans de l'eau distillée ; la coloration violette de la solution obtenue reste inchangée plusieurs jours : Les ions MnO_4^- ne semblent donc subir aucune réaction de réduction.

En milieu non acide, l'ion MnO_4^- est généralement réduit en dioxyde de manganèse MnO_2 . D'après les potentiels standards (**Doc.2**), la solution aqueuse de permanganate de potassium devrait être le siège de la réaction naturelle, d'équation :





Doc 2

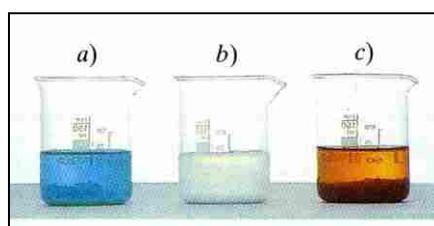
2. Classification cinétique des réactions naturelles

a. Réaction instantanée :

Une réaction est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction achevée à l'instant même ou les réactifs entrent en contact.

Exemple : Action de la soude sur certains cations métalliques

Expérience : Ajoutons quelques gouttes d'une solution de soude dans trois bécher contenant respectivement des solutions de nitrate de cuivre (II) de nitrate de plomb (II) et de nitrate de fer (II). Un précipité gélatineux d'hydroxyde apparaît instantanément dans les trois béchers.



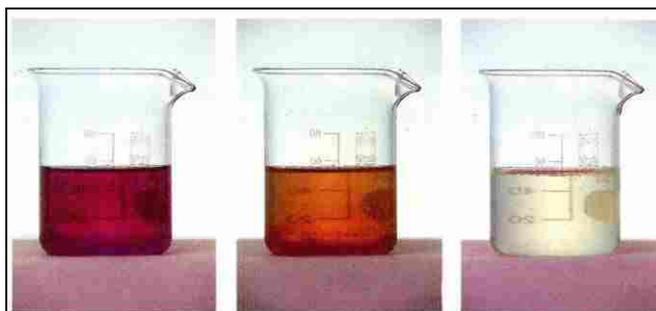
Doc 3

b. Réaction lente

Une réaction est dite lente lorsque nos sens nous permettent de suivre son déroulement, qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

Exemple : Action des ions permanganate sur l'acide oxalique

Expérience : Ajoutons à une solution incolore d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ quelques cm^3 d'une solution diluée et acidifiée de KMnO_4 . La teinte violette due aux ions MnO_4^- persiste quelques minutes, puis une coloration brune apparaît et la solution devient incolore.



Doc 4



c. Réaction très lente

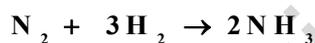
Une réaction est dite très lente lorsqu'elle ne s'achève qu'au bout de plusieurs heures, voire plusieurs jours.

Exemple : Estérification et hydrolyse des esters.

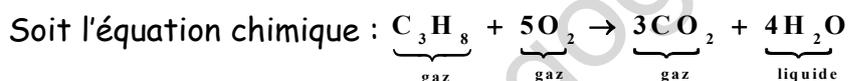
d. Réaction infiniment lente

Une réaction est dite infiniment lente lorsque l'évolution du système ne peut être appréciée, même après plusieurs jours : le système est cinétiquement inerte.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac à partir des corps simples



3. Avancement de la réaction : X



Elle indique que la combustion complète de **1** mole de propane s'accompagne de la disparition de **5** moles de dioxygène et de la formation de **3** moles de dioxyde de carbone et **4** moles d'eau.

En conséquence, lorsque **X** moles de propane ont disparu, **5X** moles de dioxygène ont été consommées, alors que **3X** moles de dioxyde de carbone et **4X** moles d'eau ont été produites.

La quantité de matière **X** est appelée avancement de la réaction. Cette grandeur, exprimée en mole, permet de suivre l'évolution de la composition d'un système au cours d'une transformation chimique.

Le tableau ci-dessous présente l'évolution des quantités de matière au cours de la transformation.

Equation de la réaction	$\underbrace{\text{C}_3\text{H}_8}_{\text{gaz}} + \underbrace{5\text{O}_2}_{\text{gaz}} \rightarrow \underbrace{3\text{CO}_2}_{\text{gaz}} + \underbrace{4\text{H}_2\text{O}}_{\text{liquide}}$			
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	2	3	0	0
Quantités de matière en cours de transformation (mol)	2-X	3-5X	3X	4X

4. Réactif limitant et état final temps :

a. Etat final

L'état final du système est atteint lorsqu'il n'évolue plus ; l'un au moins des réactifs a été entièrement consommé : c'est le réactif limitant. L'avancement, alors maximal, est noté X_{\max} .

b. Réactif limitant

➤ **Méthode 1** : Dans l'exemple précédent, quel est le réactif limitant ?

Equation de la réaction	$\underbrace{\text{C}_3\text{H}_8}_{\text{gaz}} + \underbrace{5\text{O}_2}_{\text{gaz}} \rightarrow \underbrace{3\text{CO}_2}_{\text{gaz}} + \underbrace{4\text{H}_2\text{O}}_{\text{liquide}}$			
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	2	3	0	0
Quantités de matière en cours de transformation (mol)	$2-X$	$3-5X$	$3X$	$4X$
Quantités de matière dans l'état final	$2-X_{\max}$	$3-5X_{\max}$	$3X_{\max}$	$4X_{\max}$

- Si le propanone est le réactif limitant :

$$2-X_{\max} = 0, \text{ soit } X_{\max} = 2 \text{ mol.}$$

La quantité de dioxygène restante vaut : $3-5X_{\max} = -7 \text{ mol}$.

C'est impossible, une quantité de matière ne peut pas être négative.

- Si le dioxygène est le réactif limitant :

$$3-5X_{\max} = 0, \text{ soit } X_{\max} = 0,6 \text{ mol.}$$

La quantité de propane restante vaut $2-X_{\max} = 1,4 \text{ mol} > 0$.

Le dioxygène est donc le réactif limitant.

La valeur de X_{\max} est la plus faible des deux valeurs obtenues.

➤ **Méthode 2** :

Soit la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée



Cette réaction est totale : Elle ne s'arrête que lorsque l'un des réactifs a été entièrement consommé. Ce réactif est appelé **réactif limitant**.

Exemple : Détermination du réactif limitant



$$\text{A } t=0 : n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,28 \text{ mmol} ; n_0(\text{H}^+) = 0,60 \text{ mmol} ; n_0(\text{I}_2) = 1,0 \text{ mmol}$$

Nous constatons que : $\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} < \frac{n_0(\text{I}^-)}{2} < \frac{n_0(\text{H}^+)}{2}$

Le mélange réactionnel initial n'est donc pas stœchiométrique : H_2O_2 est en défaut par rapport aux autres réactifs H^+ et I^- . La réaction s'arrête donc

quand H_2O_2 a été entièrement réduit par les ions I^- . H_2O_2 : est le réactif limitant.

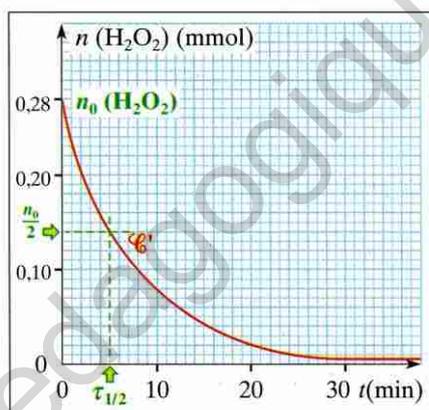
Si : $\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} = \frac{n_0(\text{I}^-)}{2} = \frac{n_0(\text{H}^+)}{2}$ le mélange est dit stœchiométrique

Un mélange est dit stœchiométrique si les quantités de matière initiales des réactifs qui le constituent sont dans les proportions des nombres stœchiométriques de ces réactifs dans l'équation de la réaction. Les quantités de matière de tous les réactifs s'annulent alors pour la même valeur de l'avancement. A la fin de la transformation chimique, les réactifs sont entièrement consommés.

5. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

Exemple :



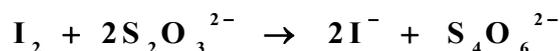
Doc 5

6. Dosage

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration dans cette solution. Pour y parvenir, on fait réagir totalement cette espèce selon une réaction, dite réaction de dosage, d'équation connue, avec une autre espèce, dite réactif titrant, introduite en quantité connue.

Lorsque les deux réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, on dit que l'on a atteint l'équivalence du dosage. Cette équivalence est repérée, par exemple, par un changement de couleur.

Exemple : Dosage iodimétrique



I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
1	2
$n_0(\text{I}_2)$	$\text{néq}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

$$2 \cdot n_{o(I_2)} = n_{\text{éq}(S_2O_3^{2-})} \text{ soit } n_{o(I_2)} = \frac{1}{2} \cdot C(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})$$

$n_o(I_2)$: Quantité de I_2 présent dans l'échantillon à doser dont le volume est $V_o(I_2)$

$C(S_2O_3^{2-})$: la concentration, connue, de $S_2O_3^{2-}$

$V(S_2O_3^{2-})$: volume ajouté de $S_2O_3^{2-}$

Exercices d'application:

Exercice 1 :

On a mélangé 50,0ml d'une solution d'eau oxygénée à 56 mmol/l, 1,0ml d'acide sulfurique à 3,0mol/l et 50,0ml d'une solution d'iodure de potassium à 0,20mol/l. le mélange de volume total $V_t \approx 100\text{ml}$ est reparti en dix systèmes identiques de volume $V_o = 10,0\text{ml}$. L'équation bilan :



Ce volume V_o est dosé à différents instants. Le contenu du 4^{ème} bécher a subi la trempe au bout de 360s, puis on a dosé le diode formé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,040mol/l. la coloration bleu due à l'empois d'amidon a disparu pour un ajout de 7,3ml de solution de thiosulfate.

1. Ecrire l'équation du dosage
2. Calculer la quantité de diode contenu dans l'un des béchers à l'instant de date 360s.
3. En déduire les quantités d'eau oxygénée, d'ions iodure et d'ions hydrogène présents dans un bécher à cet instant. $I/I^- E^\circ = 0,62V$ et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} E^\circ = 0,09V$

Exercice 2 :

On fait réagir 2g de poudre de fer sur 20 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 2,5 \text{ mol/l}$. On récupère le gaz formé. Une petite quantité de ce gaz présentée à la flamme produit une légère détonation.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Calculer les quantités de matière des réactifs et en déduire le réactif limitant.
3. Quelle est la quantité de matière de gaz formée ?
4. Etablir un tableau d'avancement de la réaction du fer avec l'acide.
5. Quel volume de gaz récupère-t-on dans les conditions de pression et de température où le volume molaire $V_m = 24 \text{ L/mol}$?

On donne $M(Fe) = 55,8 \text{ g/mol}$.

Exercice 3 :

On fait réagir 2 moles d'ions chromate CrO_4^{2-} avec 3 moles d'ions argent Ag^+ .
On obtient un précipité rouge-brun de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

1. Ecrire l'équation de la réaction chimique.
2. Quel est le réactif limitant ?
3. Dresser un tableau d'avancement avec une ligne pour l'état initiale, une ligne pour le système pendant la transformation et une ligne pour l'état final.

Exercice 4 :

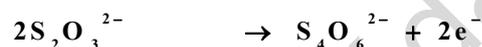
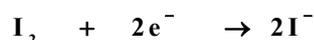
A $V = 25$ ml de solution de diiode I_2 de concentration $C = 0,02$ mol/l, on ajoute progressivement un volume V' d'une solution de thiosulfate de sodium $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration $C' = 4C$.

1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples redox mis en jeu. En déduire l'équation bilan de la réaction qui a lieu.
2. Etablir un tableau d'avancement décrivant l'évolution du système pour V' égal à : a) 5 ml ; b) 10 ml ; c) 12,5 ml ; d) 15 ml.
3. Quel est le réactif limitant dans chacun des cas envisagés ?
Que remarque-t-on pour V'_c ? A quoi correspond le mélange correspondant ?

Correction

Exercice 1 :

1°)



2°) Quantité de diode :

I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
1	2
$n(\text{I}_2)$	$n_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

$$n_{(1_2)} = \frac{1}{2} [C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_{\text{eq}}]; \text{AN} : n_{(1_2)} = \frac{1}{2} (0,040 \cdot 7,3 \cdot 10^{-3}) = 0,146 \text{ mmol}$$

3°) Le calcul des quantités de réactifs restant à cet instant nécessite la détermination préalable de $n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)$, $n^\circ(\text{I}^-)$ et $n^\circ(\text{H}^+)$ dans chacun des

systèmes de volume $V_o = \frac{V_t}{10}$.

$$n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,056 = 0,28 \text{ mmol}$$

$$n^\circ(\text{I}^-) = 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 = 1,0 \text{ mmol}$$

L'acide sulfurique H_2SO_4 étant un diacide:

$$n^{\circ}(\text{H}^+) = 2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,60 \text{ mmol}$$

• Calcul des quantités disparu :

H_2O_2	H^+	I^-	I_2
1	2	2	1
$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{I}^-)$	$n^{\circ}(\text{I}_2)$

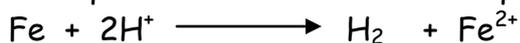
- $n^{\text{d}}(\text{H}_2\text{O}_2) = n^{\circ}(\text{I}_2) = 0,146 \text{ mmol}$
- $n^{\text{d}}(\text{H}^+) = 2 \cdot n^{\circ}(\text{I}_2) = 2 \cdot 0,146 \text{ mmol}$
- $n^{\text{d}}(\text{I}^-) = 2 \cdot n^{\circ}(\text{I}_2) = 2 \cdot 0,146 \text{ mmol}$

• Calcul des quantités présentes (restantes) dans un bécher :

- $n^{\text{r}}(\text{H}_2\text{O}_2) = n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) - n^{\circ}(\text{I}_2) = 0,28 - 0,146 = 0,13 \text{ mmol}$
- $n^{\text{r}}(\text{H}^+) = n^{\circ}(\text{H}^+) - 2 \cdot n^{\circ}(\text{I}_2) = 1,00 - 2 \cdot 0,146 = 0,71 \text{ mmol}$
- $n^{\text{r}}(\text{I}^-) = n^{\circ}(\text{I}^-) - 2 \cdot n^{\circ}(\text{I}_2) = 0,60 - 2 \cdot 0,146 = 0,31 \text{ mmol}$

EXERCICE 2 :

1. L'équation de la réaction chimique est la suivante :



2.

$$\bullet \quad n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{2}{56} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{Fe}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet \quad n(\text{H}^+) = [\text{H}^+] \cdot V_{(\text{solution})} = 2,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{H}^+) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet \quad \text{Dans les proportions stoechiométriques : } \frac{n(\text{H}^+)}{2} = \frac{n(\text{Fe})}{1}$$

$$\text{or } \frac{n(\text{H}^+)}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. On constate que } n(\text{Fe}) > \frac{n(\text{H}^+)}{2}$$

Le fer est donc en excès et le réactif limitant est l'acide.

3.

$$\frac{n(\text{H}_2)_{\text{formés}}}{1} = \frac{n(\text{H}^+)_{\text{introduits}}}{2} \quad \text{car } \text{H}^+ \text{ est le réactif limitant soit : } n(\text{H}_2)_{\text{formés}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4. Le tableau d'avancement de la réaction entre le fer et l'acide est le suivant :

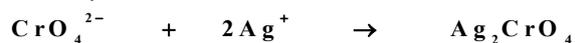
Equation	$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$			
Etat initial	$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	0	0
Au cours de la réaction	$3,5 \cdot 10^{-2} - X \text{ mol}$	$5 \cdot 10^{-2} - 2X \text{ mol}$	X mol	X mol
Etat final	$3,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} = 0$	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

5. Le volume de dihydrogène récupéré est :

$$V = n(\text{H}_2) \times V_m = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 24 = 0,6 \text{ L} \quad V = 0,6 \text{ L}$$

EXERCICE 3 :

1. L'équation de la réaction est :



2. Si les réactifs étaient dans les proportions stœchiométriques, on écrivait :

$$\frac{n(\text{CrO}_4^{2-})}{1} = \frac{n(\text{Ag}^+)}{2}$$

Ce qui se produit lorsque $n(\text{Ag}^+) = 3 \text{ mol}$ et $n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{3}{2} = 1,5 \text{ mol}$.

Or ici $n(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \text{ mol}$

Les ions chromate sont donc en excès et les ions argent sont limitant.

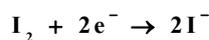
Le tableau d'avancement de la réaction est le suivant :

Equation	CrO_4^{2-}	$+ 2\text{Ag}^+$	\rightarrow	Ag_2CrO_4
Etat initial	2 mol			3 mol
Au cours de la réaction	$2-x$			$3-2x$
Etat final	$2-x_{\max}=2-1,5 = 0,5$			$3-2x_{\max} = 0$

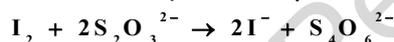
EXERCICE 4:

1. Les deux couples mis en jeu sont : I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Le couple I_2 / I^- est plus oxydant que le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ on a donc les demi-équations rédox :



Pour avoir l'équation-bilan de la réaction couples, on ajoute membre à membre les demi-équations précédentes. On aura :



2. et 3. Le tableau d'avancement décrivant l'évolution de la réaction redox précédente pour un volume V' de la solution de thiosulfate de concentration C' est le suivant :

		I_2	$+ 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	\rightarrow	2I^-	$+ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Etat du système		$n(\text{I}_2)$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$		$n(\text{I}^-)$	$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$
Etat initial	$X = 0$	$n(\text{I}_2)_i = CV$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i = CV'$		0	0
Au cours de la réaction	X	$n(\text{I}_2)_i - X$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2X$		$2X$	X
Etat final	X_{\max}	$n(\text{I}_2)_i - X_{\max}$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2X_{\max}$		$2X_{\max}$	X_{\max}

L'avancement est maximal lorsque le réactif limitant est complètement consommé. Si les réactifs avaient été introduits dans les proportions stœchiométriques, les quantités de matière des réactifs auraient été nulles à l'état final.

L'état final représenté dans le tableau d'avancement est l'état dans lequel au moins un des réactifs a disparu. Cet état est atteint si la réaction est totale.

a. $V' = 5\text{ml} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

dans ce cas l'on a :

$$n(\text{I}_2)_i - X_{1\text{max}} = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2 \cdot X_{2\text{max}} = C' \cdot V' - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}}$$

$$\text{Si } 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Si } 4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{2\text{max}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad X_{2\text{max}} < X_{1\text{max}}$$

les ions thiosulfates constituent le réactif limitant. Ils sont totalement consommés et $X_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

on a donc : après transformation :

$$\begin{cases} n(\text{I}_2) = 5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0 \\ n(\text{I}^-) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$$

b. $V' = 10 \text{ ml} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10^{-2} \text{ L}$

Dans ce cas l'on a :

$$n(\text{I}_2)_i - X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}}$$

$$\text{Si } 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Si } 8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{2\text{max}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad X_{2\text{max}} < X_{1\text{max}}$$

Les ions thiosulfate constituent là encore le réactif limitant et ils sont totalement consommés : alors $X_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

c. $V' = 12,5 \text{ mol} = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On a :

$$n(\text{I}_2)_i - X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 10^{-3} - 2 \cdot X_{2\text{max}}$$

$$\text{Si } 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Si } 10^{-3} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{2\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad X_{2\text{max}} = X_{1\text{max}}$$

Les deux réactifs sont complètement consommés. La réaction est totale dans ce cas il y a équivalence rédox.

d. $V' = 15 \text{ ml} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

$$n(\text{I}_2)_i - X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 15 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 12 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}}$$

$$\text{Si } 5 \cdot 10^{-4} - X_{1\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{1\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

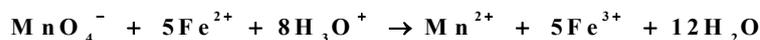
$$\text{Si } 12 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot X_{2\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{2\text{max}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad X_{2\text{max}} > X_{1\text{max}}$$

L'iode est le réactif limitant : il est totalement consommé.

II. Aspect quantitatif de l'évolution temporelle d'un système chimique

1. Vitesse de formation des produits d'une réaction :

Considérons la réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide, dont l'équation-bilan est :



Supposons que l'on puisse déterminer, à divers instants, la quantité d'ions manganèse (II) que contient le mélange réactionnel : soit $n_{(\text{Mn}^{2+})}$ cette quantité de matière. On peut alors tracer la courbe \mathcal{C} représentative de l'application :

$t \text{ -----} \rightarrow n_{(\text{Mn}^{2+})}$

\mathcal{C} est une courbe croissante puisque les ions Mn^{2+} sont produits par la réaction. Soient deux instants de dates respectives t_1 et t_2 , t_2 étant supérieure à t_1 . Soient $n_{(\text{Mn}^{2+})}(t_1)$ et $n_{(\text{Mn}^{2+})}(t_2)$ les quantités (de matière) d'ions manganèse (II) que contient le mélange réactionnel à ces deux instants.

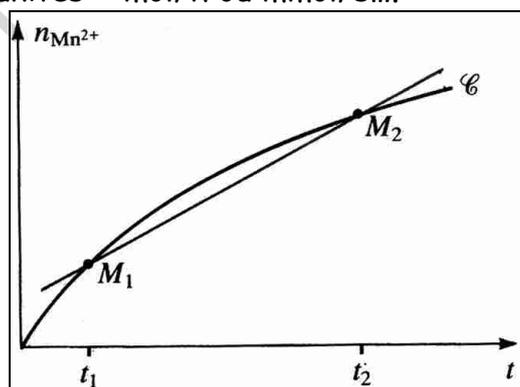
a) Vitesse moyenne :

La vitesse moyenne de formation des ions Mn^{2+} pendant l'intervalle $t_2 - t_1$ est :

$$v_{f(\text{Mn}^{2+})(t_1, t_2)} = \frac{n_{\text{Mn}^{2+}}(t_2) - n_{\text{Mn}^{2+}}(t_1)}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Ou encore, en posant } t_2 = t_1 + \Delta t : v_{f(\text{Mn}^{2+})(t_1, t_1 + \Delta t)} = \frac{n_{\text{Mn}^{2+}}(t_1 + \Delta t) - n_{\text{Mn}^{2+}}(t_1)}{\Delta t}$$

La vitesse de formation d'un corps est égale au quotient d'une quantité de matière par un temps : elle s'exprime donc en mole par seconde. On peut utiliser des autres unités : mol/h ou mmol/s....



Doc 6

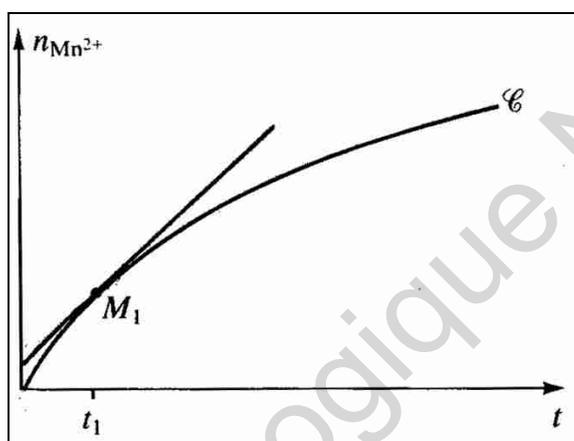
b) Vitesse instantanée :

La vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} à l'instant de date t_1 est la limite, quand t_2 tend vers t_1 (ou quand $\Delta t = t_2 - t_1$ tend vers 0), du quotient définissant la vitesse moyenne entre t_1 et $t_2 = t_1 + \Delta t$:

$$V_{f(\text{Mn}^{2+})}(t_1) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{n_{\text{Mn}^{2+}}(t_1 + \Delta t) - n_{\text{Mn}^{2+}}(t_1)}{\Delta t}$$

Cette limite n'est autre que la valeur à la date t_1 de $\frac{dn(\text{Mn}^{2+})}{dt}$, fonction dérivée de $n_{\text{Mn}^{2+}}(t)$:

Définition : la vitesse de formation des ions Mn^{2+} à l'instant de date t_1 est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe ζ au point d'abscisse t_1 .



Doc 7

2°) Vitesse de disparition des réactifs :

a) Vitesse moyenne :

Au cours de la réaction, les quantités de matières des réactifs MnO_4^- , H_3O^+ et Fe^{2+} diminuent quand t augmente ; les dérivés de ces quantités de matière par rapport au temps ont donc des valeurs négatives.

$$\forall t \quad \frac{dn(\text{MnO}_4^-)}{dt} < 0; \quad \frac{dn(\text{H}_3\text{O}^+)}{dt} < 0; \quad \frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} < 0$$

Afin que la vitesse de disparition d'un réactif soit une grandeur positive, on définit la vitesse moyenne de disparition comme l'opposée du taux de variation de la quantité de matière.

$$V_{d(\text{MnO}_4^-)}(t_1 \rightarrow t_2) = - \frac{n_{\text{MnO}_4^-}(t_2) - n_{\text{MnO}_4^-}(t_1)}{t_2 - t_1}$$

b) Vitesse instantanée :

De même, la vitesse instantanée de disparition de l'ion MnO_4^- à l'instant de date t_1 est égale à l'opposée de la valeur de la dérivée de $n_{(\text{MnO}_4^-)}(t)$ à l'instant de date t_1 .

$$V_{d(\text{MnO}_4^-)}(t_1) = - \left(\frac{dn_{\text{MnO}_4^-}}{dt} \right)_{t=t_1}$$

c) Relation entre les vitesses :

Soit une réaction d'équation-bilan :



Et n_A , n_B , n_C et n_D les quantités de matière des différents corps. Les vitesses instantanées de formation des corps C et D sont données par :

$$V_{f(C)} = \left(\frac{dn_C}{dt} \right) \quad V_{f(D)} = \left(\frac{dn_D}{dt} \right)$$

Les vitesses instantanées de disparition des corps A et B sont données par :

$$V_{d(A)} = - \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad V_{d(B)} = - \left(\frac{dn_B}{dt} \right)$$

Les vitesses de formation des produits et les vitesses de disparition des réactifs d'une réaction chimique déterminée ne sont pas indépendantes les unes des autres : Les variations des quantités de matières des différents participants sont en effet proportionnelles.

Ainsi, si entre t_1 et t_2 les quantités de matières de A, B, C et D varient de Δn_A , Δn_B , Δn_C et Δn_D (grandeurs algébriques), il existe entre ces variations la relation :

$$- \frac{\Delta n_A}{\alpha} = - \frac{\Delta n_B}{\beta} = \frac{\Delta n_C}{\gamma} = \frac{\Delta n_D}{\delta}$$

En divisant tous les termes par Δt , nous obtenons des relations semblables entre les vitesses moyennes.

$$\frac{Vm_A}{\alpha} = \frac{Vm_B}{\beta} = \frac{Vm_C}{\gamma} = \frac{Vm_D}{\delta}$$

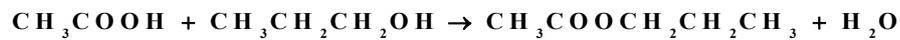
En faisant tendre $\Delta t \rightarrow 0$, nous établissons enfin les relations concernant les vitesses instantanées.

$$- \frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt}$$

$$\frac{V_A}{\alpha} = \frac{V_B}{\beta} = \frac{V_C}{\gamma} = \frac{V_D}{\delta}$$

Applications :

La courbe ci-contre indique comment varie la quantité de matière d'acide éthanóique dans un mélange contenant initialement 0,5 mol d'acide éthanóique 0,5 mol de propan-1-ol soit l'équation bilan de la réaction :

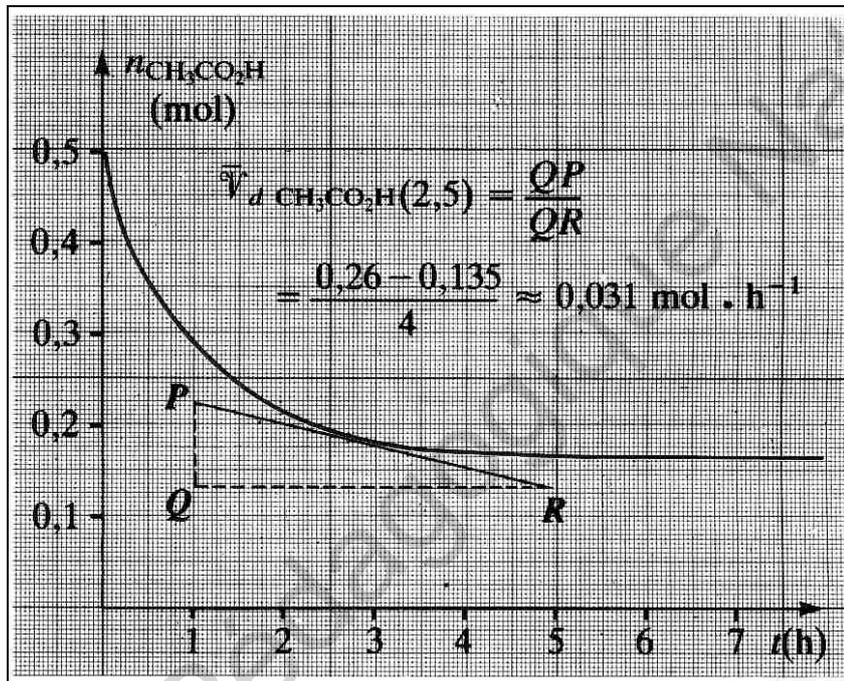


L'ester formé est l'éthanoate de propyle.

1°) Déterminer la vitesse moyenne de disparition de l'acide éthanóique entre 0h et 2h, puis entre 5h et 7h.

2°) Calculer la composition du système pour $t = 2,5$ h.

3°) Déterminer la vitesse de disparition de l'acide éthanóique à cet instant. En déduire la vitesse de formation de l'ester au même instant.



Doc 8

Corrigé :

1°) vitesse moyenne entre 0h et 2h

Pour $t=0h$, on lit sur le graphe 0,5 mol

Pour $t=2h$, on lit sur le graphe 0,21 mol

$$A \left| \begin{array}{l} t_A = 0 \\ n_A = 0,5 \text{ mol} \end{array} \right. \text{ et } B \left| \begin{array}{l} t_B = 2 \text{ h} \\ n_B = 0,21 \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$V_{d(\text{CH}_3\text{COOH})}(0,2) = -\frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = -\frac{0,21 - 0,50}{2 - 0} = 0,145 \text{ mol/h}$$

Vitesse moyenne entre 5h et 7h

Pour $t=5h$, on lit sur le graphe $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,165 \text{ mol}$

Pour $t=7h$, on lit sur le graphe $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,165 \text{ mol}$

$$A' \left| \begin{array}{l} t_{A'} = 5 \\ n_{A'} = 0,165 \text{ mol} \end{array} \right. \text{ et } B' \left| \begin{array}{l} t_{B'} = 7 \text{ h} \\ n_{B'} = 0,165 \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$V_{d(\text{CH}_3\text{COOH})}(5,7) = -\frac{n_{B'} - n_{A'}}{t_{B'} - t_{A'}} = -\frac{0,165 - 0,165}{7 - 5} = 0 \text{ mol/h}$$

Entre 5h et 7h, la quantité d'acide ne varie pas, sa vitesse de disparition est donc nulle. Le système a déjà atteint son état d'équilibre.

2°) Pour $t=2,5h$, on lit sur le graphe $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,195 \text{ mol}$. Le mélange initial d'acide et d'alcool étant équimolaire et la réaction consommant une mole d'alcool pour une mole d'acide, on en déduit, pour $t=2,5h$ $n(\text{alcool}) = 0,195 \text{ mol}$.

La disparition d'une mole d'acide correspond à la formation d'une mole d'ester, d'après l'équation bilan. Or, pour $t=2,5h$, il a disparu $(0,500 - 0,195) \text{ mol}$ d'acide, soit $0,305 \text{ mol}$ d'acide.

Composition du mélange :

$$\left[\begin{array}{l} n_{\text{Acide}} = 0,195 \text{ mol} \\ n_{\text{Alcool}} = 0,195 \text{ mol} \\ n_{\text{Ester}} = 0,305 \text{ mol} \\ n_{\text{Eau}} = 0,305 \text{ mol} \end{array} \right.$$

3°) On trace, le plus soigneusement possible, la tangente à la courbe au point d'abscisse 2,5h.

$$V_{d(\text{acide})} = \frac{QP}{QR} = 0,031 \text{ mol/s}$$

D'après les coefficients de l'équation-bilan, à chaque instant : $V_d \text{ acide} = V_f \text{ ester}$

3°) Vitesse volumique :

a) Définition :

Soit une réaction chimique se déroulant dans un système de volume V_0 , soit V_{fC} la vitesse de formation de C.

$$V_{f(C)} = \frac{dn_C}{dt}, \text{ par définition la vitesse volumique de formation du}$$

produit C est égale au quotient de la vitesse de formation de C par le volume V_0 et on la note v_{fC} :

$$v_{f(C)} = \frac{1}{V_0} \cdot V_{f(C)} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dn_C}{dt}$$

De même, la vitesse volumique de disparition du corps A est égale à :

$$v_{d(A)} = \frac{1}{V_0} \cdot V_{d(A)} = - \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dn_A}{dt}$$

* la vitesse volumique peut s'exprimer en mol/l/s.

b) Cas particulier :

Le système évolue à volume constant (V_0):

$$v = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(n_C / V_0)}{dt}$$

De plus, le mélange réactionnel est homogène, le quotient $\frac{n_C}{V_0}$

n'est autre que la concentration en C noté [C].

$$v_{f(C)} = \frac{d[C]}{dt}; \quad v_{d(A)} = - \frac{d[A]}{dt}$$

N.B : L'intérêt de cette définition vient de ce que la plupart des études expérimentales fournissent des concentrations, et noms des quantités de matières.

Chapitre II : Facteurs Cinétiques

I. Définition :

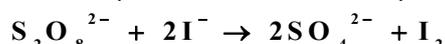
Les facteurs cinétiques sont les paramètres physiques ou chimiques qui ont une influence sur l'évolution d'une réaction. Les plus importants sont au nombre de trois : Concentration, température et Catalyseur.

Dans ce chapitre, nous allons étudier principalement le rôle des concentrations des réactifs et celui de la température.

II. Influence des concentrations des réactifs :

1. Oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$

L'équation-bilan de l'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$ est :



La seule espèce colorée est la molécule de diiode I_2 qui confère aux solutions une teinte allant du jaune au brun selon la concentration en I_2 . L'observation de la coloration nous permet donc de suivre l'évolution de la réaction.

Expérience :

Préparons, à partir d'une solution d'iodure de potassium à 1mol/l, trois solutions plus diluées contenues dans les béchers α , β et δ (Doc 1). A l'instant pris pour instant origine, ajoutons dans chacun de ces trois béchers 10 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,2 mol/l.

Bécher	α	β	δ
Volume de solution d'iodure (cm^3)	10	20	40
Volume d'eau (cm^3)	30	20	0
Volume de solution de $S_2O_8^{2-}$ (cm^3)	10	10	10
$[I^-]_0$ (mol/l)	0,2	0,4	0,8
$[S_2O_8^{2-}]_0$ mol/l	0,04	0,04	0,04

Doc 1.



Doc 2

Observation :

A un instant donné, la coloration de la solution δ est plus intense que celle de la coloration β , qui est elle-même plus intense que celle de la solution α (Doc 2). Il s'est donc formé d'autant plus de molécules de diiode que la concentration initiale en ions iodure était grande.

Interprétation :

La vitesse volumique moyenne de formation de I_2 entre l'instant origine et l'instant de date t est :

$$v_{f(I_2)}(0, t) = \frac{[I_2]_t - [I_2]_0}{t - 0} = \frac{[I_2]_t}{t}$$

Nous en déduisons que la vitesse volumique moyenne de formation du diiode croît quand la concentration initiale en ions iodure croît.

Conclusion : Les vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits d'une réaction augmentent quand les concentrations en réactif augmentent.

2°) Interprétation :

Dans une solution, les molécules et les ions sont en mouvement incessant. Au cours de ces mouvements, des rencontres intermoléculaires se produisent. Certaines de ces rencontres donnent naissance à de nouvelles entités, tandis que les espèces parents disparaissent.

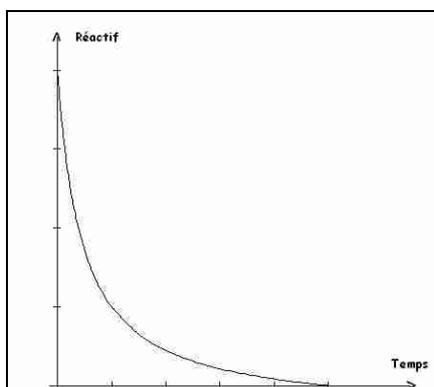
La vitesse de formation des produits de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de ces rencontres est grand.

La probabilité de rencontre entre les molécules de réactifs est d'autant plus grande que le volume de la solution est petit et que le nombre de molécules de réactifs est élevé.

La grandeur qui permet de tenir compte des deux effets n'est autre que le nombre de molécules de réactifs par unité de volume de solution, c'est-à-dire la concentration des réactifs.

- **Cas d'une réaction totale :**

Dans un milieu donné où se déroule une réaction totale, les réactifs disparaissent, leur concentration diminue, les vitesses de disparition diminuent donc au cours du temps.



Ceci permet d'expliquer l'allure générale de la courbe $n = f(t)$.

- **Cas des réactions inverses : équilibre chimique :**

Soit un milieu dans lequel peuvent se dérouler deux réactions inverses :



Supposons qu'au moment où on observe le milieu, la réaction ① se déroule plus vite que la réaction ②.

- La $[A]$ diminue puisqu'il disparaît plus vite (réaction ①) qu'il se forme (réaction ②). ; il s'ensuit que la réaction ① (rapide) voit sa vitesse diminuer (puisque $[R]$ diminue).

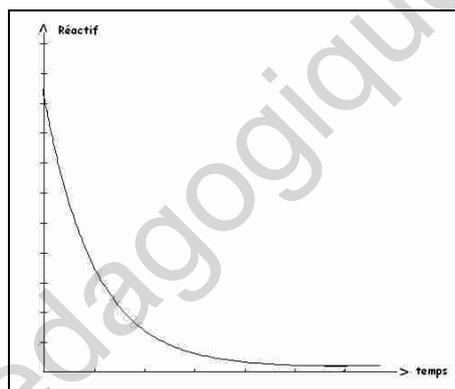
- La $[C]$ augmente puisqu'il se forme plus vite (réaction ①) qu'il disparaît (réaction ②). La réaction ② (lente) voit sa vitesse augmenter (puisque C est un réactif de cette réaction et que sa concentration augmente).

- Si la réaction rapide ralentit et la réaction lente accélère, il arrive un moment où la vitesse de disparition de A est égale à sa vitesse d'apparition. A ce moment-là la $[A]$ n'évolue plus. Les deux réactions inverses se compensent.

Tout se passe comme si A n'apparaît pas et ne disparaît pas.

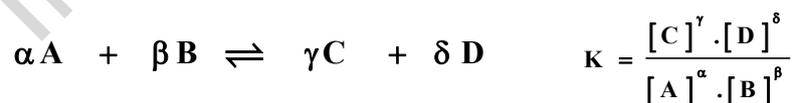
La composition globale du milieu n'évolue plus, on a un équilibre chimique.

On écrit : $A + B \rightleftharpoons C + D$



Constante d'équilibre :

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il existe une relation entre les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans le milieu puisqu'elles sont liées par des réactions qui s'équilibrent exactement :

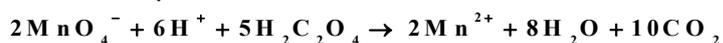


La valeur de K dépend de l'équilibre étudié et de la température.

III. Influence de la température :

1°) Expérience : *Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium.*

La réaction des ions MnO_4^- avec l'acide oxalique est une réaction naturelle et totale d'équation-bilan :



Manipulation:

Prenons trois béchers, dans chacun d'eux, versons 30 cm^3 d'une solution d'acide oxalique $5 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ et quelques gouttes d'acide sulfurique. On place ensuite ces béchers dans des bains-marie de telle sorte qu'une solution soit à la température de 0°C , une autre à 28°C et la dernière à 70°C .



A l'instant $t=0$, on verse dans chaque bécher 10 cm^3 de solution de permanganate de potassium $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$.

Observation :

Le temps nécessaire pour que la coloration rose de l'ion MnO_4^- disparaisse est, pour chaque expérience :

Température ($^\circ\text{C}$)	0	28	70
Durée	3h30mn	13mn	1mn30s

On constate que la durée de la réaction diminue quand la température augmente.

Conclusion et Interprétation :

Une élévation de température correspond à une augmentation de l'agitation de particules (molécules ou ions). Cette plus grande agitation a pour effet d'augmenter le nombre de chocs entre les particules, donc de favoriser la cassure des particules. La réaction se produit alors plus rapidement, sa vitesse augmente.

Chapitre III: Catalyse

I. Définition :

La catalyse est la modification des vitesses de formation et de disparition par la présence d'un composé en petite quantité qui n'apparaît pas dans l'équation-bilan : le catalyseur.

Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique naturelle sans subir lui-même de modifications permanentes.

L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

- Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite hétérogène.

- Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène.

II. Catalyse Homogène :

1. Expérience : Catalyse de l'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$

Manipulation :

Prenons 2 béchers, dans chacun d'eux, versons :

- 1 cm³ de solution I^- , 1M

- 5 cm³ de solution $S_2O_8^{2-}$, 0,16 mol/l

- 1 cm³ d'empois d'amidon.

A t = 0 :

- on ajoute 4 cm³ de solution $S_2O_8^{2-}$, 1mol/l dans le tube 1

- on ajoute 4 cm³ de solution $S_2O_8^{2-}$, 1mol/l dans le tube 2

Puis également 3 gouttes d'une solution d'ions Fe^{2+} 10⁻² mol/l.

Observation :

- Dans le tube 1, le diiode n'apparaissait qu'au bout de 134 secondes.

- Dans le tube 2, le diiode apparaissait au bout de 10 secondes.

La vitesse de formation des molécules de diiode est donc plus grande en présence des ions Fe^{2+} .

Conclusion : Les ions Fe^{2+} sont des catalyseurs de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.

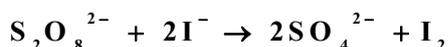
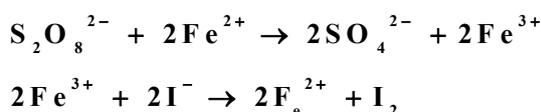
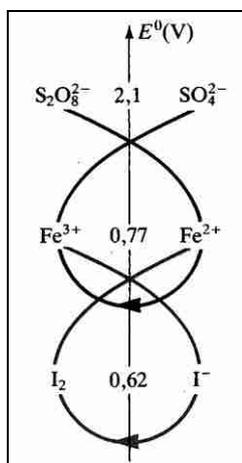
Remarque :

En présence d'autres ions métalliques, tels que : Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , la réaction est également accélérée.

2. Interprétation de la catalyse :

Les ions $S_2O_8^{2-}$ réagissent rapidement sur les ions Fe^{2+} pour donner des ions Fe^{3+} et des ions sulfates SO_4^{2-} . Les ions Fe^{3+} formés sont instantanément

réduits par les ions I^- , pour donner des molécules de diiode I_2 , tandis que les ions Fe^{2+} sont régénérés.

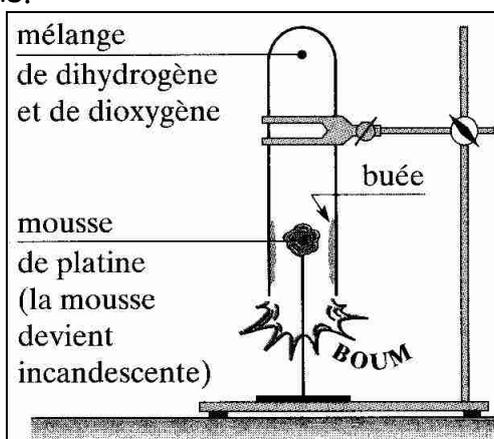


Un catalyseur décompose une réaction lente en plusieurs réactions rapides. Le catalyseur est consommé dans une étape et régénéré dans une autre.

III Catalyse Hétérogène :

1. Réaction du dihydrogène sur le dioxygène :

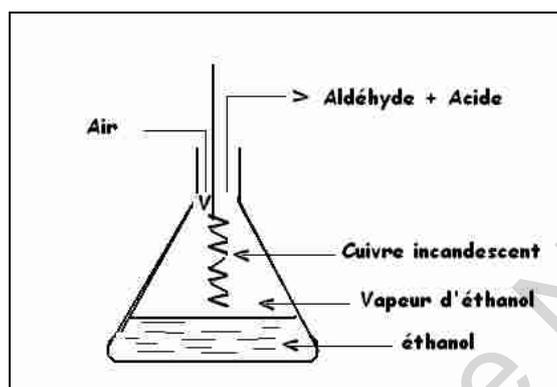
Expérience : Mélangeons, dans une éprouvette, deux volumes de dihydrogène et un volume de dioxygène et température ordinaire, aucune réaction ne se produit. Introduisons dans le mélange un peu de mousse de platine, c'est-à-dire du platine à l'état très divisé et d'aspect spongieux. Nous observons l'apparition d'une buée sur les parois.



2. Oxydation de l'éthanol :

Expérience :

Mettre un peu d'éthanol dans le fond d'un Erlen-Meyer. Placer la spirale incandescente dans l'Erlen-Meyer au dessus de l'alcool. Chauffer légèrement l'alcool par en dessous. L'odeur (rappelant la pomme) qui se dégage suffit à mettre en évidence la formation de l'éthanal.



L'éthanol chauffé se vaporise ou brûle complètement en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau. Mais, en présence de cuivre ou de platine chaud, il subit une oxydation ménagée qui laisse intact le squelette carboné.



suivi de



La chaleur dégagée maintient l'incandescence du filament de cuivre

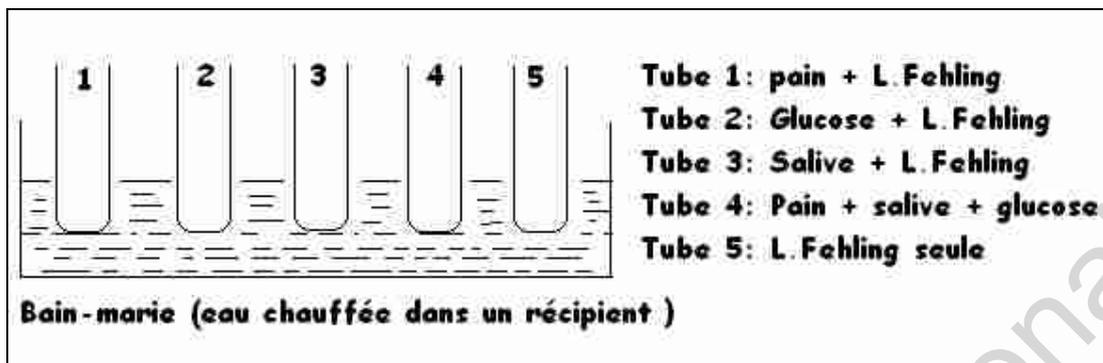
VI. Catalyse enzymatique

1. Définition

Les enzymes sont des molécules biologiques agissant comme des catalyseurs. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

2. Hydrolyse de l'amidon du pain

a. Expérience :



b. Test du glucose :

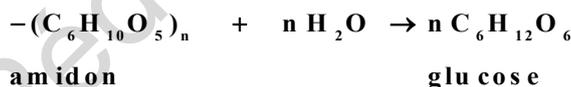
En présence du glucose, les ions cuivre (II) bleus contenus dans la liqueur de Fehling sont réduits en ions cuivre (I) et apparaissent sous forme d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre (I) : Cu_2O .

c. Résultat :

- Tube 1 : Test légèrement positif (L'amidon est peu hydrolysé)
- Tube 2 : Test très positif
- Tube 3 : Test négatif (La salive ne contient pas de glucose)
- Tube 4 : Test positif

d. Interprétation :

- En présence du glucose la liqueur de Fehling bleue donne un précipité rouge.
- La salive accélère la transformation de l'amidon, elle contient une enzyme appelée l'amylase, qui catalyse l'hydrolyse de l'amidon en glucose.



Exercices

Exercice 1

On réalise l'oxydation des ions iodure I^- en diiode I_2 par le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide.

1. A l'instant $t=0$, on mélange un volume $V_1=2\text{cm}^3$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique $C_1=2.10^{-1}\text{mol/L}$, un volume $V_2=10\text{cm}^3$ d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2=10^{-2}\text{mol/L}$ et un volume $V_3=8\text{cm}^3$ d'acide sulfurique de concentration $C_3=8.10^{-1}\text{mol/L}$.

Ecrire les demi équations électroniques des couples redox et en déduire l'équation bilan.

On donne : $E^0_{I_2/I^-}=0,55\text{V}$ et $E^0_{H_2O_2/H_2O}=1,77\text{V}$.

Calculer à l'instant $t=0$ les concentrations initiales $[I^-]_0$, $[H_2O_2]_0$ et

$[H_3O^+]_0$

Préciser alors le réactif limitant

2. Le diiode formé donne une couleur brune ce qui permet de mesurer la concentration de I_2 formée à

différents instants.

Montrer que la relation liant la concentration restante de l'eau oxygénée $[H_2O_2]$ et $[I_2]$ à tout instant peut s'écrire sous la

forme : $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - [I_2]$

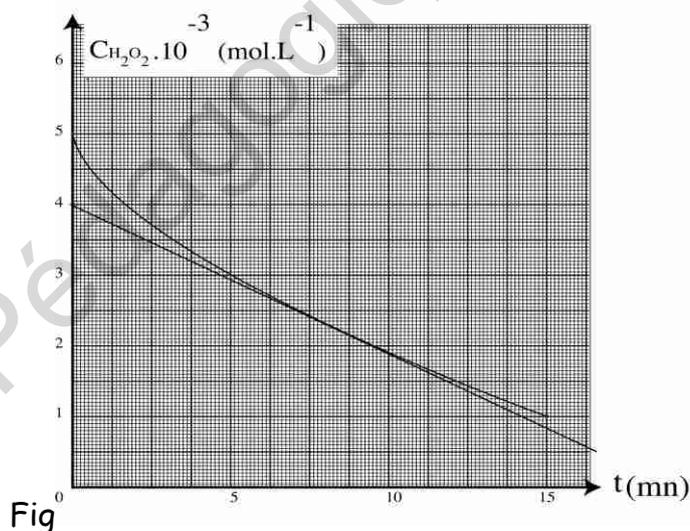
On donne la courbe

$[H_2O_2] = f(t)$

représentant l'évolution de la concentration de l'eau oxygénée en fonction du temps.

Définir la vitesse de disparition de H_2O_2 et la calculer à l'instant $t = 7,5 \text{ min}$. En déduire la vitesse de formation de I_2 à cet instant.

Calculer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 entre les instants $t_1 = 2,5 \text{ min}$ et $t_2 = 12,5 \text{ min}$. Déterminer le temps de demi-réaction.



Fig

Exercice 2

On réalise la réaction d'oxydoréduction entre les couples redox suivants : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$. On mélange dans un bêcher à $t=0$ 0,5L d'une solution 0,4 mol/L d'iodure de potassium KI avec 0,5L d'une solution 0,2 mol/L de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$; on obtient une solution S

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les couples redox.

On donne : $E^0_{I_2/I^-} = 0,55V$ et $E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2,01V$

2. Calculer les concentrations initiales des ions iodure I^- et peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

3. Le diiode formé à différents instants est mis en solution et dosé par un volume V_1 d'une solution S' de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$. On opère des prélèvements de $V = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S à différents instants. La réaction de formation du diiode dans le prélèvement est arrêtée par refroidissement dans l'eau glacée.

L'équation de ce dosage est: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Montrer que la concentration du diiode formé à la date t est donnée par la

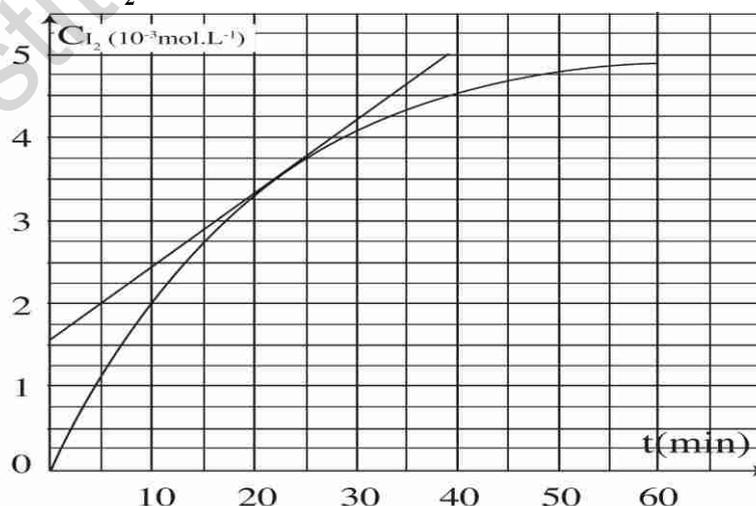
relation $C = \frac{C_1 V_1}{2V}$ puis compléter le tableau ci-après :

t (min)	2,7	7,5	12	18	25	33	40	56
V_1 (cm^3)	1,1	3,2	4,8	6,2	7,4	8,4	9	9,7
$C = [I_2]$ (mol/L)								

La courbe représentative de $[I_2] = f(t)$ est donnée par la figure ci dessous.

Donner la définition de la vitesse instantanée de formation du diiode et calculer sa valeur à $t = 20 \text{ min}$.

Définir la vitesse moyenne de formation du diiode et calculer sa valeur entre $t_1 = 12 \text{ min}$ et $t_2 = 40 \text{ min}$.



Exercice : 3

On étudie la décomposition de l'eau oxygénée: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

à $t=0$, on a dans la solution 0,06 mol de H_2O_2 et le volume est 1 L. On mesure le volume V de dioxygène formé.

1. Exprimer la quantité de matière de dioxygène formé à la date t en fonction de V et du volume molaire V_m .
2. En déduire à la même date la quantité en moles de H_2O_2 disparue puis la concentration de H_2O_2 restante notée c .

Exercice : 4

A 25°C , une solution contenant des ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et des ions I^- se transforme lentement. Le tableau ci-contre traduit l'évolution d'un système contenant initialement 10 mmol de peroxodisulfate d'ammonium et 50 mmol d'iodure de potassium.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ mmol	10	9	8,3	7	6,15	5,4	4,9	4,4

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant qu'elle fournit du diiode et des ions sulfate.
2. Tracer la courbe $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{ mmol} = f(t)$
3. Déterminer la composition du mélange réactionnel pour $t = 7,5 \text{ min}$
4. Déterminer en précisant son unité, la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate pour $t = 7,5 \text{ min}$. Quelle est alors la vitesse de formation du diiode?
5. Le mélange initial est-il stoechiométrique? Déterminer le temps de demi-réaction.

EXERCICE : 5

On donne les potentiels standard des deux couples redox suivants : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
 $E^\circ = 0,68 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,77 \text{ V}$

- 1°) Ecrire le bilan de la réaction de décomposition naturelle entre les deux couples.
- 2°) On réalise en présence d'ions Fe^+ une telle décomposition. L'expérience est réalisée à température constante. On considère que le volume V de la solution

aqueuse de peroxyde d'hydrogène reste constant et que le volume molaire d'un gaz est $V_m=24\text{L/mol}$. On utilise $V=10\text{ ml}$ de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire $C=6.10^{-2}\text{ mol/l}$. On ajoute quelques gouttes du catalyseur et on note à divers instants le volume VO_2 du gaz dioxygène dégagé. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

t(min)	0	5	10	15	20	30
VO ₂	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,56
[H ₂ O ₂]	6.10^{-2}					

2-1) Montrer que la concentration du peroxyde d'hydrogène restant en solution est de la forme

$$[H_2O_2]_r = C - \frac{\alpha \cdot V O_2}{V \cdot V_m}$$

Préciser la valeur de α .

2-2) Tracer la courbe $[H_2O_2]_r = f(t)$. Echelle : 1cm pour 1 mn et 1cm pour 1.10^{-2} mol/l

2-3) Donner la définition de la vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 et la calculer à $t=0$ et $t=15\text{min}$; Conclure.

2-4) Déterminer le temps de demi-réaction

EXERCICE : 6

On réalise l'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 . La réaction étudiée fait intervenir les couples : H_2O_2/H_2O $E^\circ=1,77\text{V}$ et I_2/I^- $E^\circ=0,54\text{V}$.

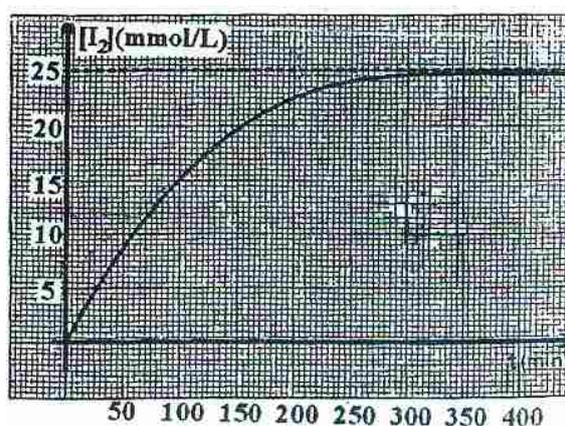
A l'instant $t=0$, on mélange 3ml d'acide sulfurique de concentration égale à $2,0\text{ mol/l}$ et 9ml d'iodure de potassium de concentration égale $1,0.10^{-1}\text{ mol/l}$ avec 3,0ml d'eau oxygénée de concentration égale à $1,25.10^{-1}\text{ mol/l}$.

A différents instants, on mesure les concentrations du diiode formé pour représenter la courbe $[I_2]=f(t)$ ci-contre

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2.a) Calculer à $t=0$ les concentrations initiales des ions iodure $[I^-]_0$ et de l'eau oxygénée $[H_2O_2]_0$. Préciser le réactif limitant.

2.b) Définir la vitesse instantanée de formation du diiode I_2 .



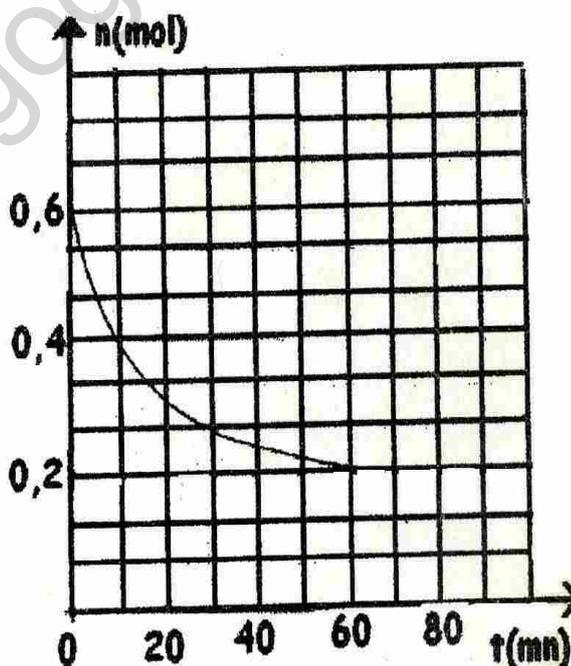
et Déterminer sa valeur à $t = 200 \text{ min}$.

2.c) Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? et quel est le facteur cinétique agissant ?

3. La concentration du diiode I_2 au bout d'un temps infini est notée $[\text{I}_2]_{-\infty}$. Déterminer sa valeur par le calcul. Est-elle en accord avec le graphe ? Déterminer le temps de demi-réaction.

EXERCICE : 7

1. On mélange 36g de propan-1-ol et 36g d'acide éthanóique.
 - 1.1 Ecrire l'équation de la réaction en précisant son nom.
 - 1.2 Calculer les nombres de mole n_1 d'alcool et n_2 d'acide mis en présence initialement.
2. On suit l'évolution de la composition du mélange, on détermine à divers instants le nombre de mole n d'acide éthanóique restant. Les résultats sont traduits par la courbe ci-contre
 - 2.1 Quelle est la composition molaire du mélange à l'équilibre ?
 - 2.2. En déduire la valeur K de la constante d'équilibre.
3. Calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester à l'instant $t = 30 \text{ mn}$.
4. Calculer le temps de demi-réaction.
5. On voudrait obtenir 0,56 mol d'ester. Dans ce but on ajoute x mole de propan-1-ol au mélange précédemment en équilibre.
 - 5.1. Calculer x .
 - 5.2. A partir de l'équilibre précédent, on élimine toute l'eau à mesure qu'elle se forme. Quelle est la composition du mélange final.



Exercice : 8

On prépare un mélange équimolaire d'acide méthanoïque et de propan-1-ol additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On répartit de façon égale ce mélange dans dix ampoules scellées. On les place dans une étuve, une sorte de milieu chauffant maintenant une température constante de 80°C .

A intervalles de temps réguliers on répète l'opération suivante : une ampoule est retirée de l'enceinte chauffante et placée dans un bain d'eau glacée.

Le contenu de l'ampoule est dosée avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium ; on détermine ainsi pour chaque ampoule scellée la quantité d'ester formée et on trace la courbe : $n(\text{ester formé}) = f(t)$;

On obtient la courbe représentée sur la figure ci-dessous.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.

2.a) quels sont les facteurs cinétiques utilisés dans cette expérience pour augmenter la vitesse de la réaction d'estérification ? Pourquoi l'acide sulfurique ajouté est-il concentré ?

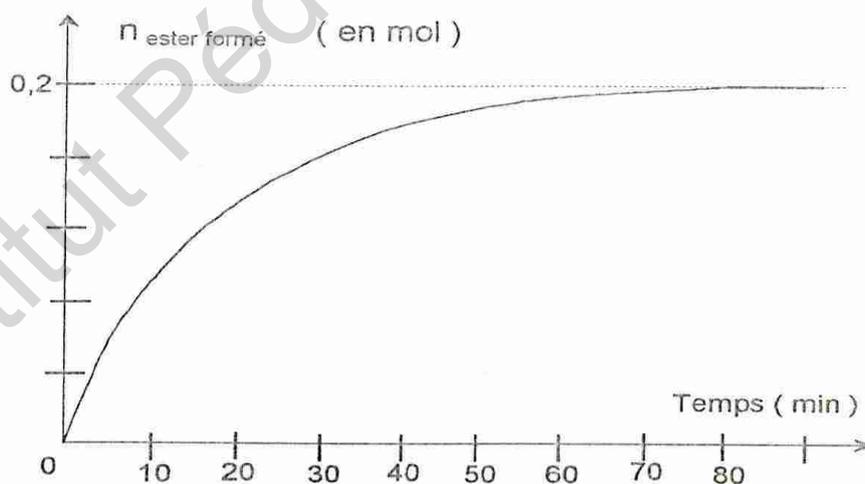
b) Définir la vitesse de disparition de l'alcool à une date t . Déterminer sa valeur en $t = 30\text{mn}$.

3. Quand est-ce qu'on dit qu'on a atteint l'équilibre chimique ? Déterminer, à partir de la courbe, la date à laquelle le mélange réactionnel a atteint l'équilibre chimique.

4. Sachant que la constante d'équilibre de la réaction d'estérification est $K = 4$,

a) déterminer la composition initiale du mélange réactionnel.

b) déterminer la composition du mélange à l'équilibre.



Exercice : 9

On mélange 100 cm^3 d'une solution S_1 de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ et 100 cm^3 d'une solution S_2 d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Pour déterminer la quantité de diode I_2 formé à différents instants, on prélève des échantillons de

volume $V_0=10\text{cm}^3$ que l'on dose avec une solution S_3 de thiosulfate de sodium de concentration $C_3=10^{-2}\text{mol/l}$.

1) Ecrire les demi-équations relatives à l'oxydation de I^- et à la réduction de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sachant que les couples redox mis en jeu sont I_2/I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$

2). Calculer les concentrations initiales $[\text{I}^-]_0$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ dans le mélange initial.

3) Calculer les nombres de mole de I^- et de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ initialement présents dans l'échantillon de volume V_0

4) Sachant que l'équation bilan de dosage est : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

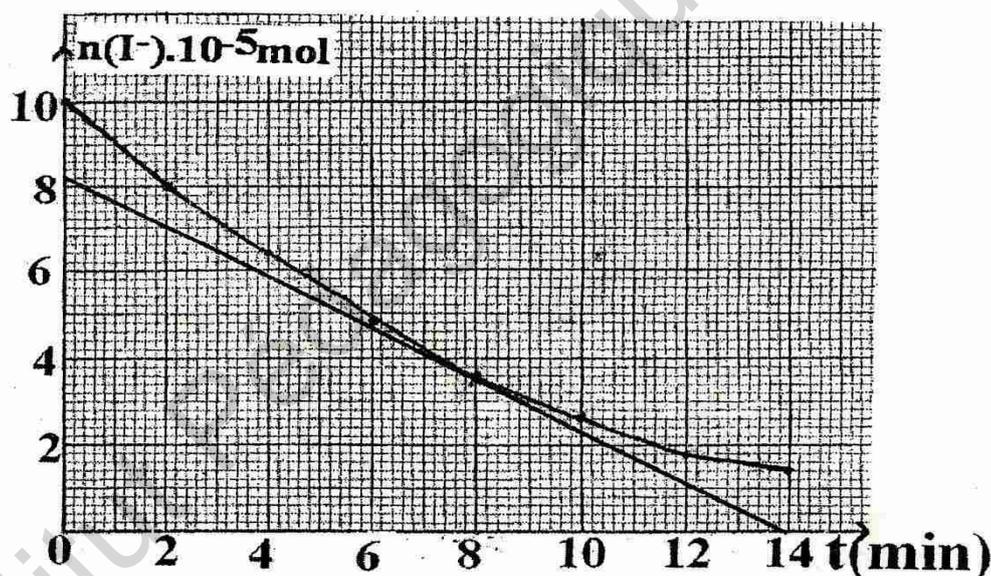
Montrer qu'à un instant t le nombre de mole de I^- restant vérifie la relation :

$n(\text{I}^-)_t = 10^{-4} - 10^{-2}V$ ou V est le volume de thiosulfate de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

5) La courbe ci-dessous donne la représentation du nombre de mole de I^- restant en fonction du temps.

5-1) Définir puis déterminer la vitesse moyenne de disparition de I^- entre $t=0$ et $t=10\text{min}$.

5-2) Définir puis déterminer la vitesse instantanée de disparition de I^- à la date $t=8\text{min}$. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?



Exercice : 10

A 25°C , une solution contenant des ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et des ions I^- se transforme lentement. Le tableau ci-contre traduit l'évolution d'un système contenant initialement **10 mmol** de peroxydisulfate d'ammonium et **50 mmol** d'iodure de potassium.

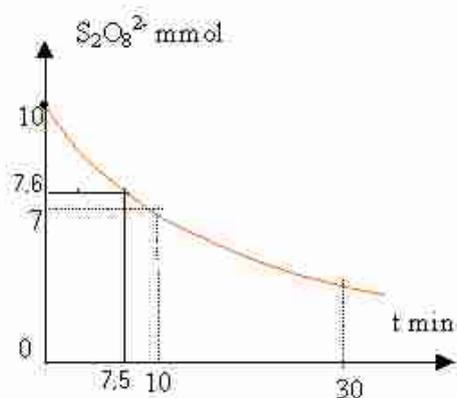
t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ mmol	10	9	8,3	7	6,15	5,4	4,9	4,4

1°) Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant que $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ $E^\circ=2,01V$ et I_2/I^- $E^\circ=0,62V$.

2°) Déterminer la composition du mélange réactionnel pour $t = 7,5min$

3°) Déterminer en précisant son unité, la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate pour $t= 7,5min$. Quelle est alors la vitesse de formation du diiode?

4°) Le mélange initial est-il stoechiométrique? Déterminer le temps de demi-réaction.



La courbe $n(S_2O_8^{2-})$ mmol = $f(t)$

Exercice : 11

Etude de la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques Fe^{3+} .

Couple	E°
H_2O_2/H_2O	1,77 V
O_2/H_2O_2	0,69 V
MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51 V
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77 V

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant du couple H_2O_2/H_2O et le réducteur du couple O_2/H_2O_2 .

Il peut se décomposer suivant une réaction appelée réaction de dismutation qui est lente à la température ambiante . L'ion ferrique Fe^{3+} catalyse cette réaction de décomposition .

1. Ecrire la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
2. En écrivant les équations, indiquer pourquoi les ions Fe^{3+} catalysent la dismutation du peroxyde d'hydrogène.
3. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , se comportant comme un réducteur , peut

être oxydé par l'ion permanganate MnO_4^- . Ecrire l'équation -bilan. Cette réaction est rapide aux températures ordinaires.

I. Etude expérimentale :

Dans un bêcher, on verse une solution acidifiée de chlorure ferrique puis de l'eau. A l'instant origine on ajoute 10,0 mL d'eau oxygénée du commerce.

Toutes les 5 minutes, on prélève 10 mL du mélange précédent auquel on ajoute de l'eau glacée et une solution d'acide sulfurique de concentration $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On dose chacune des prises d'essai par une solution de permanganate de potassium de concentration $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir une coloration persistante dans chaque essai sera noté $V(\text{MnO}_4^-)$.

Les prélèvements effectués ne modifient pas la cinétique de la réaction étudiée.

<i>t en min</i>	0	5	10	15	20	25	35	40	50	60
$V(\text{MnO}_4^-)$ en mL	17,9	14,8	12,6	10,8	9,2	7,8	6,2	5,4	4,5	3,6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$										

Questions :

1. pourquoi a-t-on ajouté de l'eau glacée à chaque prélèvement avant le dosage par la solution de permanganate de potassium ?

2. Justifier que la concentration en peroxyde d'hydroxyde $[\text{H}_2\text{O}_2]$ dans le milieu réactionnel peut s'écrire sous la forme :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{2 \cdot V_{(\text{H}_2\text{O}_2)}}$$

calculer cette concentration aux différents instants indiqués dans le tableau des résultats expérimentaux.

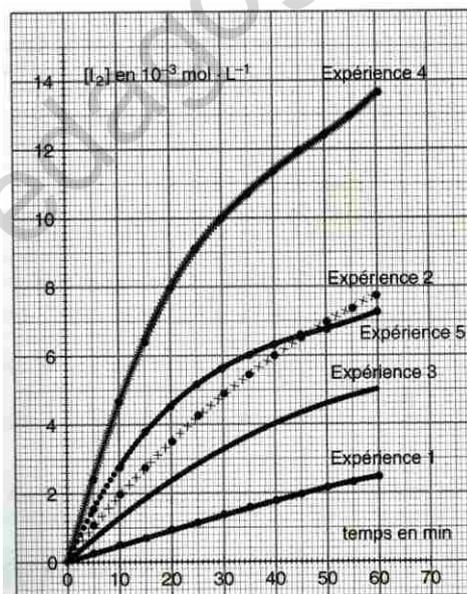
Exercice : 12

On étudie la cinétique de l'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxodisulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dont les couples : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ $E^\circ = 2\text{V}$ I_2 / I^- $E^\circ = 0,54\text{V}$ Pour cela on réalise 5 expériences, les conditions expérimentales étant décrites dans le tableau suivant. On dote $[\text{I}^-]_0$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ les concentrations initiales. On réalise les mélanges à la date $t=0$

	$[I^-]_0$ (mol/l)	$S_2O_8^{2-}]_0$ (mol/l)	Températures(°C)	Catalyseur
Expérience 1	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	20	aucun
Expérience 2	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	20	aucun
Expérience 3	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	35	aucun
Expérience 4	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	35	aucun
Expérience 5	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	20	Solution de sulfate de fer II

On étudie les variations de la concentration en diiode $[I_2]$ au cours du temps. Les résultats sont rassemblés sur le graphe ci-après.

1. Calculer la vitesse de formation de diiode à $t=0$ pour les expériences 1 et 4.
2. En comparant respectivement les courbes 1 et 2 puis 3 et 4, quel facteur cinétique met-on en évidence et quel est son effet.
3. En comparant respectivement les courbes 1 et 3 puis 2 et 4, quel facteur cinétique met-on en évidence et quel est son effet.
4. Dans l'expérience 5, on a affaire à une réaction catalysée. Justifier cette affirmation en comparant les résultats de l'expérience 5 avec ceux d'une des quatre autres expériences.



Exercice : 13

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre 2 couples. A $t=0$, on introduit une masse $m=1g$ de zinc en poudre dans un ballon contenant $V=40ml$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a=0,5mol/l$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume $V(H_2)$. A chaque instant, on désigne par X le nombre de mole d'acide disparu et par C_R sa

concentration molaire résiduelle (restante).

1. Ecrire l'équation de la réaction

2-a) Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation

précédente, établir les relations : $X = \frac{V(H_2)}{12}$ et $C_R = 0,5 - 25X$ (X

en mol, $V(H_2)$ en L et C_R en mol/l).

2-b) Compléter le tableau de mesures ci-dessous

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$V(H_2)$ ml	0	57,6	96	124,8	144	163,12	177,6	187,2	201,6
X (mol)									
C_R (mol/l)									

3) Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions H_3O^+ entre les dates $t_1=200mn$ et $t_2=500mn$.

4) Déterminer la concentration C_1 de la solution en ion Zn^{2+} à $t=300mn$.

5) Déterminer la concentration C_2 de la solution en ion Zn^{2+} en fin de réaction et calculer la masse m_r de zinc restant.

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V \quad \text{et} \quad E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0V \quad V_m = 24L/mol$$

$$\text{Masse molaire en g/mol : } Zn = 65,4;$$

Exercice : 14

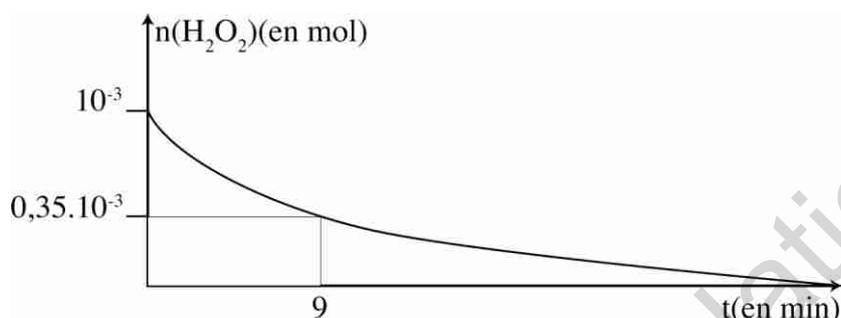
L'eau oxygénée intervient dans deux couples oxydo-réducteurs : H_2O_2/H_2O $E^\circ=1,77V$ et O_2/H_2O_2 $E^\circ=0,68V$

1°) Ecrire l'équation de la réaction de dismutation entre ces deux couples. Cette réaction chimique est lente et totale ; pour la catalyser on utilise des ions Fe^{3+}

2°) On dispose d'une solution (S) d'eau oxygénée de concentration $C=0,1mol/l$. On prélève $V=10ml$ de cette solution et on procède à une dilution au dixième ; on obtient 100ml d'une solution (S_1) de concentration C_1 . Indiquer le mode opératoire permettant de réaliser cette dilution.

3°) Au même instant qu'on ajoute à la solution (S_1) 10ml d'une solution de chlorure de fer III, on déclenche un chronomètre (à $t=0$) et on répartit ce mélange équipotablement dans 10 béchers numérotés de 1 à 10. Au bout de trois minutes on ajoute au bécher N°1 de l'eau distillée glacée et une quantité suffisante d'acide sulfurique concentrée nécessaire au dosage. Les béchers N°2, N°3,...N°10 subiront le même traitement successivement aux instants $t=6min$, $t=9min$,..... $t=30min$.

Pour chaque bécher on dose la quantité de H_2O_2 restant en le faisant oxyder par une solution (S_2) de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$. soit V_2 le volume de la solution ajoutée jusqu'à l'équivalence. Ceci a permis de tracer la courbe $n(H_2O_2)_{\text{restant}} = f(t)$ correspondant à la cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2 contenu dans la solution S_1 .



3-1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage Sachant que le couple MnO_4^- / Mn^{2+} $E^\circ = 1,51 \text{ V}$

3-2) Montrer que l'expression du volume V_2 nécessaire au dosage ayant lieu à une date t s'écrit :

$$V_2 = \frac{n(H_2O_2)_{\text{restant}}}{25 \cdot C_2} ; \quad ((nH_2O_2)_{\text{restant}} \text{ étant le nombre de moles de } H_2O_2 \text{ restant dans } S_1 \text{ à la date } t).$$

Calculer V_2 à la date $t = 9 \text{ min}$.

3-4) Etablir l'expression du volume de O_2 dégagé par la réaction de dismutation entre $t = 0$ et une date t quelconque en fonction de C, V et le nombre de moles de H_2O_2 restant dans S_1 à la date t . Calculer ce volume entre $t = 0$ et $t = 9 \text{ min}$.

$V_m = 24 \text{ l/mol}$

Deuxième Partie:

Chimie des Solutions Aqueuses

Chapitre IV : Solution Acide et Solution basique

Chapitre V : Acide fort et Base forte

Chapitre VI : Couples acide/ base

Chapitre VII : Dosage Acide - Base

Institut Pédagogique National

Chapitre IV : Solutions Acides et Solutions basiques

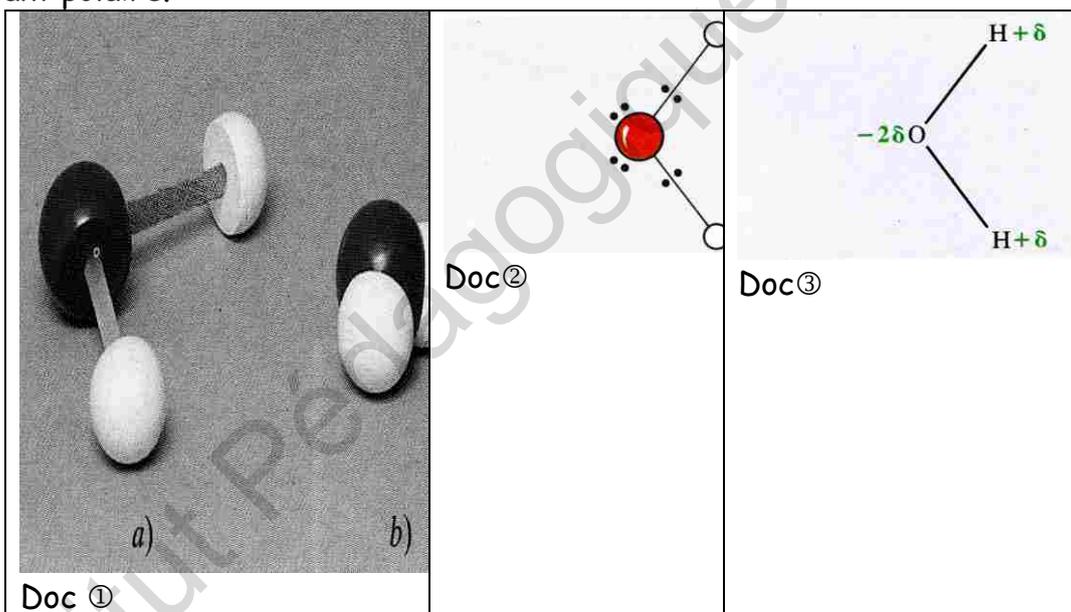
I. Structure de la molécule d'eau :

La molécule d'eau est une molécule angulaire : les liaisons O-H font entre elles un angle voisin de 105° (Doc①).

Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est entouré de quatre doublets d'électrons : deux doublets qu'il partage avec les atomes d'hydrogènes et deux doublets non liants (Doc②).

L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, les doublets d'électrons qui assurent les liaisons O-H sont plus proches de l'atome d'oxygène que des atomes d'hydrogène. L'atome d'oxygène présente ainsi une charge partielle -2δ , alors que chaque atome d'hydrogène porte une charge $+\delta$ (Doc③).

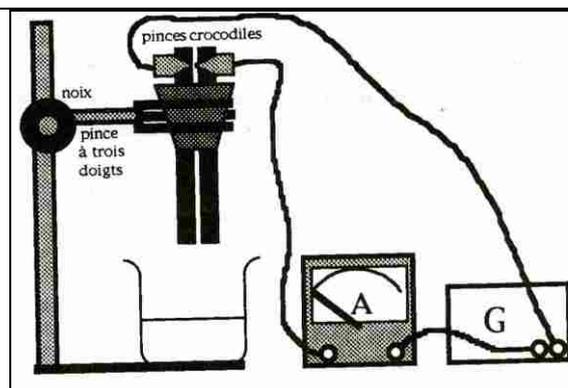
La liaison O-H est dite polarisée. Les molécules d'eau sont polaires. L'eau est un solvant polaire.



II. L'autoprotolyse de l'eau :

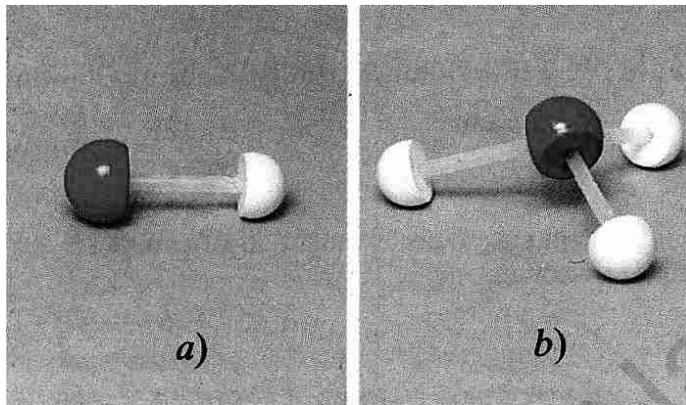
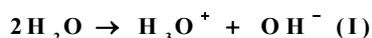
1. Expérience :

Introduire de l'eau dans un bécher. Plonger les deux électrodes de graphite (ou de platine) dans le bécher. Réaliser un circuit série générateur / interrupteur / électrode / eau / électrode / multimètre numérique (utilisé en ampèremètre) / générateur. Quand on ferme le circuit un courant très faible est détecté sur le plus petit calibre du multimètre.



2. Interprétation :

L'eau, même pure, n'est pas constituée uniquement de molécules. Les chocs entre molécules d'eau produisent des ions. L'eau pure est donc faiblement conductrice d'électricité.



a) Modèle éclaté de l'ion hydroxyde.
b) Modèle éclaté de l'ion hydronium.

Ces ions de signes opposés s'attirent et redonnent rapidement des molécules d'eau.



Les réactions I) et II) se produisent simultanément : des ions H_3O^+ et OH^- disparaissent pour former des molécules d'eau et pendant le même temps des molécules d'eau s'ionisent pour reformer les ions H_3O^+ et OH^- .

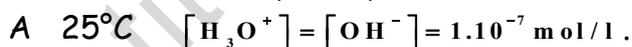
Chaque réaction est réversible et limitée par la réaction inverse. Les corps sont en équilibre chimique, les réactions I) et II) sont notées :



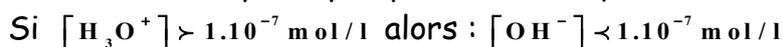
Cette réaction connue sous le nom d'autoprotolyse de l'eau, fournit autant d'ions H_3O^+ et que d'ions OH^- .

III. Produit ionique de l'eau :

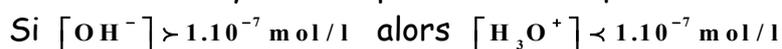
La réaction d'autoprotolyse d'eau fournit autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .



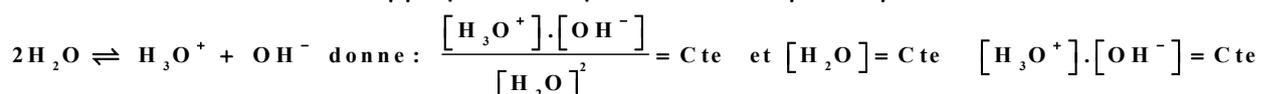
- Si on ajoute à l'eau pure des ions hydronium venant de l'extérieur, le nombre d'ions hydronium augmente mais les ions hydroxyde trouvant autour d'eux d'avantage d'ions hydronium réagissent et donc disparaissent plus vite. Le nombre d'ions hydroxyde présent à chaque instant diminue.



- De même, si on ajoute à l'eau pure des ions hydroxyde venant de l'extérieur, le nombre d'ions d'hydroxyde augmente mais les ions hydronium trouvant autour d'eux davantage d'ions hydroxyde réagissent et donc disparaissent plus vite. Le nombre d'ions hydronium présents à chaque instant diminue.



La loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau



Dans toute solution aqueuse, à une température donnée, le produit des concentrations des ions hydroniums H_3O^+ et des ions hydroxydes OH^- est constant. Ce produit appelé produit ionique de l'eau, est noté : K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad K_e = 1.10^{-14}$$

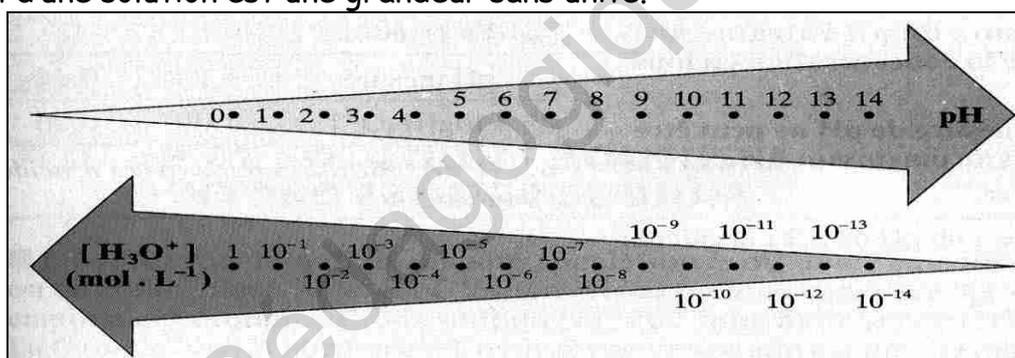
$$\text{p}K_e = -\log K_e \text{ ou } K_e = 1.10^{-\text{p}K_e} \text{ donc } \text{p}K_e = 14$$

IV. Le pH:

1. Définition:

Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions hydronium, exprimée en mol/l: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ Cette relation est équivalente à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l}$.

Le pH d'une solution est une grandeur sans unité.



2. Evaluation du pH:

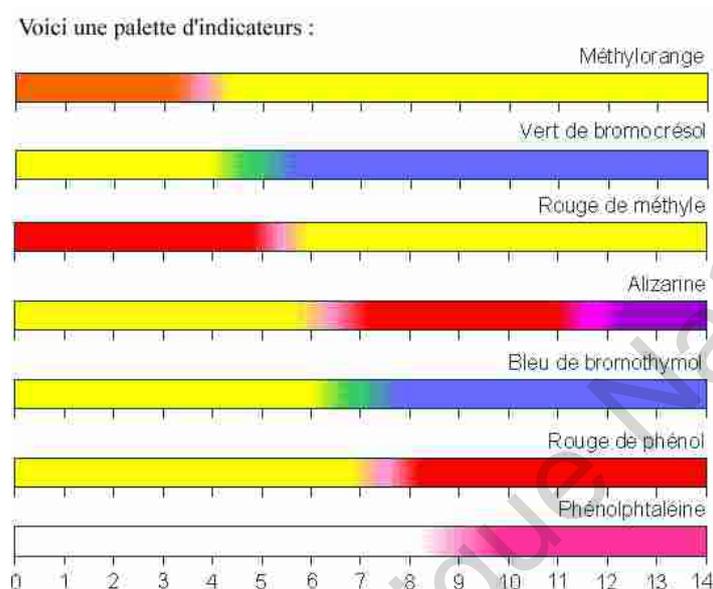
a. Le papier pH

Le papier pH est une méthode fréquemment employée en raison de sa simplicité d'utilisation et de son coût abordable. Il se présente sous la forme de bandelettes de papier imprégnées de réactifs qui changent de couleur selon le pH de la solution. Ses inconvénients majeurs sont son inexactitude de mesure due à l'étendue de la zone de virage, et la subjectivité d'appréciation des couleurs par l'utilisateur. De plus, les couleurs diffèrent suivant la marque du papier et ses constituants.



b. Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés, appelés aussi indicateurs acido-basiques, sont des substances qui présentent une coloration différente selon le pH de la solution à laquelle ils sont ajoutés.



La plupart du temps, il donne deux couleurs distinctes et, dans une zone de une à deux unités de pH nommée zone de virage, des teintes correspondant au mélange de ces deux couleurs. Les indicateurs colorés les plus souvent utilisés sont : l'hélianthine appelée aussi méthylorange, le rouge de méthyle, le bleu de bromothymol et la phénolphtaléine.

c. pH-mètre

Le pH-mètre est un appareil de mesure qui permet de déterminer avec précision le pH d'une solution.

Il est constitué généralement d'une électrode en verre reliée à un convertisseur numérique.



3. Limite de validité de la relation $pH = -\log [H_3O^+]$

Si l'on mesure le pH d'une solution contenant 0,1 mol/l d'ions H_3O^+ , on trouve environ 1,1, alors que la relation $pH = -\log [H_3O^+]$ donne $pH = 1$.

Dans le cas des solutions très concentrées, il se produit d'importantes interactions entre les ions. Ces interactions font que la relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est plus applicable. Cette année, nous limiterons notre étude aux solutions diluées et nous admettrons que la relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ peut toujours s'appliquer.

Exemple :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = -\log [2 \cdot 10^{-3}] = -\log 2 - \log 10^{-3} = 2,67 \approx 2,7$$

$$\bullet [\text{OH}^-] = 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{\log K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log K_e + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-] = 9$$

Exercice d'application:

1°) A 25°C, une solution d'hydroxyde de sodium à un pH égal 11,8. En déduire les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- .

2°) Une solution d'hydroxyde de sodium est telle que $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Calculer son pH à 25°C.

Corrigé :

$$1. \text{ La relation } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ donne } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,8} = 1,585 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{que l'on arrondit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

La concentration en ion OH^- se calcule en utilisant la relation établie :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \text{ soit } [\text{OH}^-] = 10^{-2,2} = 6,309 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{que l'on arrondit } [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$2. \text{ l'application à } 25^\circ\text{C}, \text{ de la relation établie ci-dessus : } \text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{donne pour la solution étudiée : } \text{pH} = 14 + \log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 11,398 \text{ que l'on arrondit à } \text{pH} = 11,4$$

4. pH des solutions aqueuses :

a. Solution neutre :

Une solution aqueuse est dite neutre si elle contient autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \text{ donc } \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \log K_e$$

$$-2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ pH} = 7$$

b. Solution acide:

Une solution aqueuse est dite acide si elle contient plus d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \text{ or } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e \text{ Soit } 2 \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+] > \log K_e$$

$$\Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\frac{1}{2} \cdot \log K_e \text{ soit, enfin } \text{pH} = < \frac{1}{2} \text{p}K_e \text{ à } 25^\circ\text{C } \text{pH} < 7$$

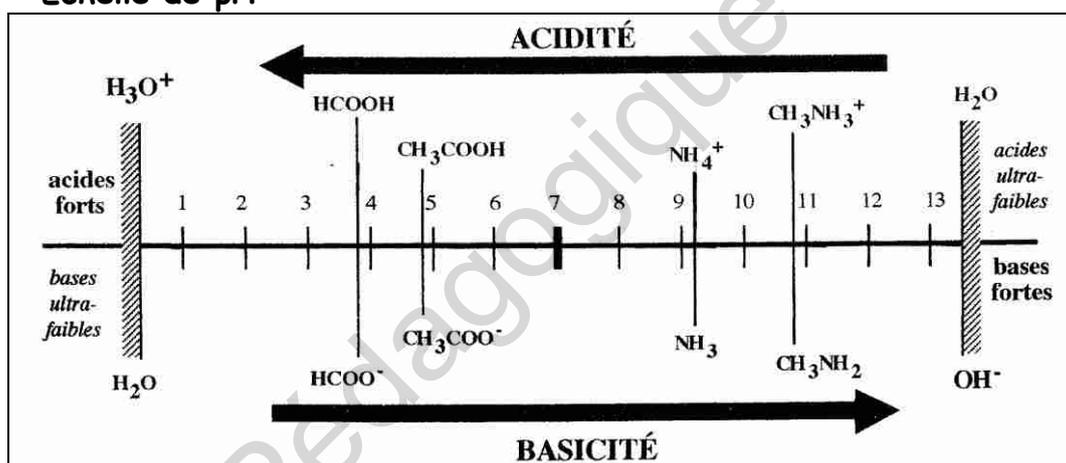
c. Solution basique :

Une solution aqueuse est dite basique si elle contient moins d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

$$\text{Alors } [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \text{ or } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < K_e \text{ Soit } 2 \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+] < \log K_e$$

$$\Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\frac{1}{2} \cdot \log K_e \text{ soit, enfin } \text{pH} = > \frac{1}{2} \text{p}K_e \text{ à } 25^\circ\text{C } \text{pH} > 7$$

d. Echelle de pH



pH de quelques solutions :

Solutions	pH
Plasma sanguin	7,3
Lait de vache	6,4 à 6,8
Lait de vache	6 à 6,7
Suc gastrique	3,5
Vinaigre	2,8
Eau de mer	7,7 à 8,2
Eau de Savi	7,52

V. Loi de Le Chatelier

Si la réaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ est un équilibre chimique, alors :

- La réaction $C + D \rightarrow A + B$ est possible dans les mêmes conditions que $A + B \rightarrow C + D$

- Lorsque les concentrations sont stables :
 - Aucun des composés en présence n'a totalement disparue.
 - Si on modifie la quantité de l'un des composés, les concentrations des autres varient

- Enfin
$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = C_{te}$$

Si on ajoute A, [A] augmente et le dénominateur aussi, l'équilibre évolue de manière à ce que le numérateur augmente et le dénominateur diminue (rapport constant).

Pratiquement, la réaction qui consomme A (qu'on a ajouté) et produit C et D est favorisée par rapport à la réaction inverse.

Loi de Le Chatelier :

Lorsqu'on perturbe un équilibre chimique en faisant varier un de ses facteurs, la transformation qui s'oppose à la variation de ce facteur est favorisée.

VI. Les Lois de Conservation :

1. Electroneutralité :

Dans une solution le nombre total de charges positives est égal au nombre total de charges négatives.

Exemple : Solution de chlorure de sodium :

- **Réactions :** $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- **Espèces chimiques:** H_2O , Na^+ , Cl^- , OH^- et H_3O^+
- **Electroneutralité:**

Charges des H_3O^+ + charge des Na^+ = charge des OH^- + charge des Cl^-

Comme chaque type d'ion porte une seule charge, le nombre de charges est égal au nombre d'ions. On peut écrire :

nombre de H_3O^+ + nombre de Na^+ = nombre de OH^- + nombre de Cl^-

en divisant par le volume de solution on obtient la molarité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

NB : On se limitera à des ions portant chacun une charge élémentaire.

2. Conservation de la matière :

La masse totale des produits apparus au cours d'une réaction chimique est égale à la masse des produits qui ont disparu. L'application de cette loi permet notamment de calculer les quantités de matières.

Si on additionne ce qui est en solution transformé et ce qui n'a pas changé, on retrouve ce qu'on a mis au départ.

Exemple :

On verse deux moles de molécules d'acide éthanoïque dans un litre d'eau. Une partie de ces molécules (n moles) donne des ions éthanoates CH_3COO^- , une partie de ces molécules (n' moles) reste sous forme CH_3COOH .

On peut écrire : $2 = n + n'$. Si le volume de la solution est V : on peut écrire :

$$\frac{2}{V} = \frac{n}{V} + \frac{n'}{V} \quad \text{Soit } C_{\text{total}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Institut Pédagogique National

Chapitre V : Acides forts et Bases fortes:

I. L'acide chlorhydrique :

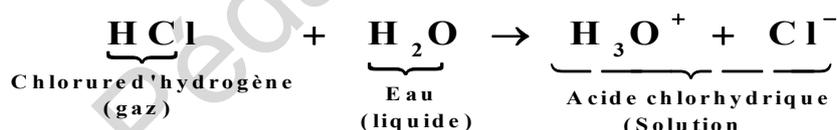
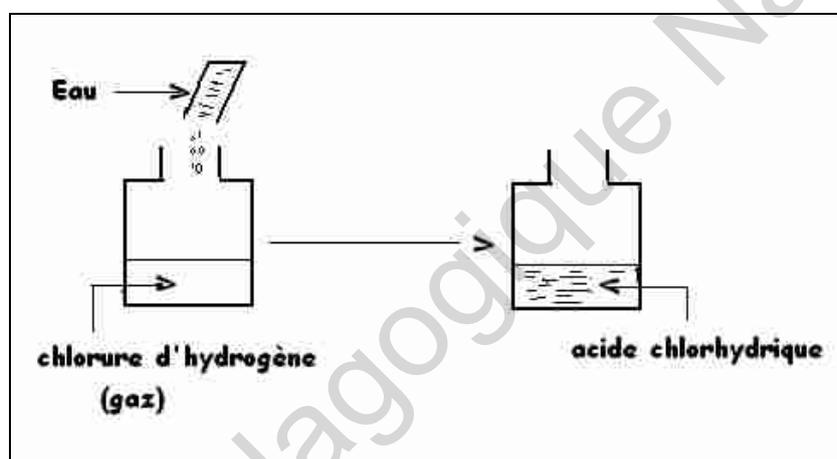
1. Rappels :

L'acide chlorhydrique est un liquide vendu dans le commerce pour décaper les métaux et nettoyer les carrelages des traces de plâtre ou de ciment. Il doit être manipulé avec précaution car il est dangereux.

2. Nature de la solution obtenue : Etude qualitative :

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse contenant des ions hydroniums et des ions chlorures. Il est obtenu par réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.

Expérience :



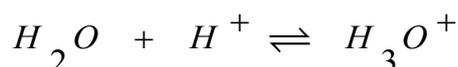
Cette réaction s'interprète bien à partir de la structure des molécules HCl et H₂O, toutes deux sont polaires.

On peut considérer que le chlorure d'hydrogène libère un proton selon le

schéma :



Ce proton est capté par une molécule d'eau selon le schéma :

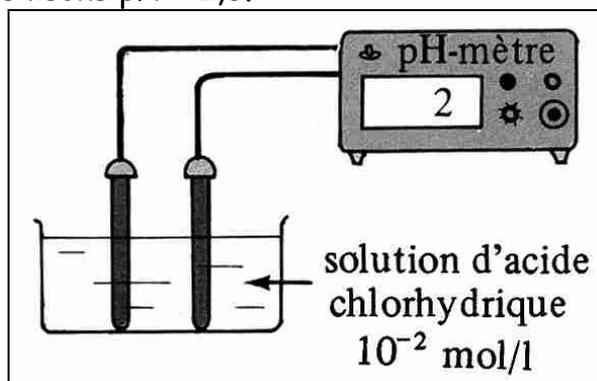


• Identification des ions de la solution :

- La solution obtenue colore en rouge l'hélianthine initialement jaune : Elle est donc acide (H₃O⁺)
- La solution obtenue donne un précipité blanc en présence d'ions Argent (Ag⁺) : Elle contient donc les ions chlorure (Cl⁻).

3. Etude quantitative de la solution d'acide chlorhydrique :

Mesurons à 25°C, le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/l à l'aide d'un pH-mètre. Nous lisons pH = 2,0.



Exploisons cette mesure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{d'ions } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité permet d'écrire:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \text{d'où } [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Soit $[\text{Cl}^-] \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$

Conservation de la matière:

$$n_{\text{HCl}(\text{initial})} = n_{\text{Cl}^-(\text{solution})} + n_{\text{HCl}(\text{solution})}$$

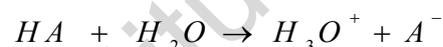
En divisant par le volume :

$$C_{\text{HCl}(\text{initial})} = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-] \quad \text{d'où } [\text{HCl}] = C_{\text{HCl}} - [\text{Cl}^-] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0$$

Ce résultat nous permet de conclure que la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau est une réaction totale: l'acide chlorhydrique est un acide fort.

4. Généralisation :

- Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau. L'équation de la réaction s'écrit :



Quelle que soit la molarité de la solution, on a toujours $[\text{HA}] = 0$

Exemple :



- Une solution aqueuse d'acide fort est une solution dans laquelle les seuls acides présents sont l'ion hydronium H_3O^+ et l'eau.

- Si la solution est suffisamment acide ($\text{pH} < 6$) on peut considérer que les ions hydroniums fournis par l'eau sont négligeables devant ceux produits par l'acide. $\text{pH} = -\log C_a$.

II. Base forte:

1. L'hydroxyde de sodium (soude).

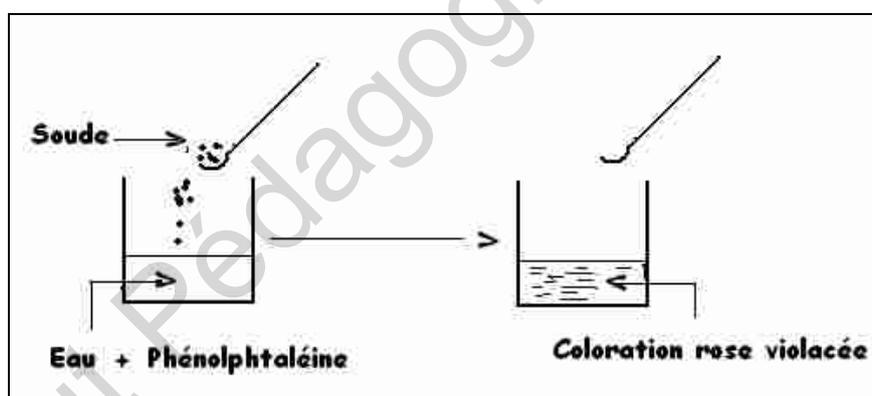
a. Rappel :

L'hydroxyde de sodium est un solide blanc qui se présente le plus souvent sous forme de pastilles ou de paillettes. C'est un cristal ionique constitué par un empilement ordonné d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxyde (OH^-). Il est utilisé pour déboucher les tuyaux d'évacuation. C'est un produit dangereux pour la peau et les yeux.

b. Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium :

L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau : à 25°C un litre d'eau peut en dissoudre 27 moles, soit 1080g. Lors de la dissolution, l'édifice cristallin est détruit, les ions Na^+ et OH^- étant hydratés et dispersés.

Expérience :



Le bilan de la dissolution est donné par l'équation



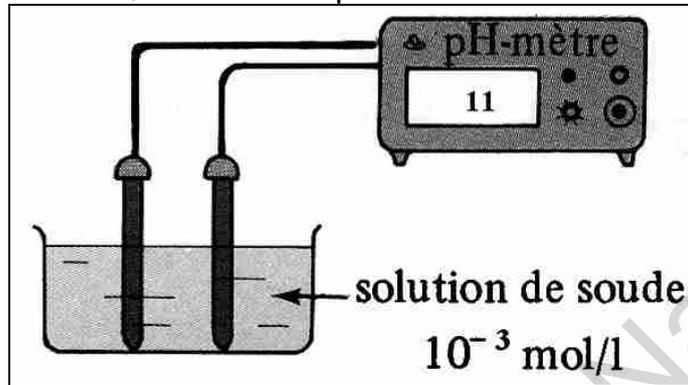
Identification des ions Na^+ et OH^-

- Un fil de platine préalablement trempé dans une solution d'hydroxyde de sodium colore en jaune la flamme du bec bunsen : la solution contient des ions Na^+ .

- Par addition de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium, à une solution de sulfate de cuivre (II), on fait apparaître un précipité d'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$: la solution ajoutée contient des ions OH^- .

c. Etude quantitative de la solution :

Préparons une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-3} mol/l et mesurons son pH avec un pH-mètre à 25°C , nous lisons : $\text{pH} = 11$.



Exploisons cette mesure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol/l}, \text{ soit } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- **Equation de l'électroneutralité:**

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] \text{ Soit } [\text{Na}^+] \approx 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- **Conservation de la matière:**

$$n_{\text{NaOH}(\text{initial})} = n_{\text{Na}^+(\text{solution})} + n_{\text{NaOH}(\text{solution})}$$

En divisant par le volume de la solution. On obtient :

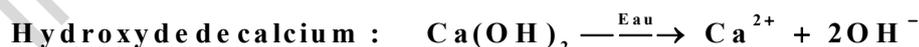
$$C_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+] + [\text{NaOH}] \text{ d'où } [\text{NaOH}] = C_{\text{NaOH}} - [\text{Na}^+] = 10^{-3} - 10^{-3} = 0.$$

Ce résultat nous permet de conclure que la réaction de l'hydroxyde de sodium avec l'eau est presque totale, nous admettons qu'elle l'est complètement.

2. Généralisation :

- Une base est dite forte si elle réagit totalement dans l'eau.

Exemple :



- Une solution aqueuse de base forte est une solution dans laquelle les seules bases fortes présentes sont l'ion hydroxyde (OH^-) et l'eau.

- Si la solution est suffisamment basique ($\text{pH} > 8$), on peut considérer que les ions hydroxydes fournis par l'eau sont négligeables devant ceux produits par la base et écrire : $\text{pH} = 14 + \log C_b$

III. Dosage Acide fort/ base forte :

1. Dosage de l'acide chlorhydrique par la soude :

a. **principe** : Doser une solution, c'est déterminer la concentration de l'acide ou la base qu'elle contient.

- **Equation de la réaction** :

Lorsqu'on verse une solution de soude dans une solution d'acide chlorhydrique, on constate une grande élévation de température. Cette réaction est exothermique. L'équation de la réaction précédente s'écrit :



Seuls les ions OH^- réagissent avec les ions H_3O^+ pour former de l'eau. En effet, les ions Na^+ ne pourraient réagir qu'avec les ions OH^- pour former l'espèce NaOH , or NaOH est totalement ionisé. De même, les ions Cl^- sont sans action sur les ions H_3O^+ .

L'équation peut donc s'écrire plus simplement : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

C'est l'équation-bilan de toute réaction entre un acide fort et une base forte en solution dans l'eau.

b. Point d'équivalence :

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage. L'équivalence est donc obtenue lorsque la quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutés est égale à la quantité d'ions hydronium H_3O^+ initialement présent dans le bécher.

A l'équivalence : $n_{(\text{OH}^-) \text{ ajoutés à l'équivalence}} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ initialement présents}}$

Soit respectivement C_A et V_A , les concentration et volume de la solution d'acide chlorhydrique initialement introduite dans le bécher, et C_B et V_{BE} , les concentration et volume de la solution d'hydroxyde de sodium introduite à l'équivalence. Nous pouvons écrire :

$$n_{(\text{OH}^-) \text{ ajoutés à l'équivalence}} = C_B \cdot V_{BE} \quad ; \quad n_{(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ initialement présents}} = C_A \cdot V_A$$

De ces égalités, nous déduisons la relation :

$$\text{A l'équivalence : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} .$$

c. Emploi d'indicateurs colorés :

Les indicateurs colorés sont des réactifs dont la couleur dépend du pH. Ils sont caractérisés par leur zone de virage. Un indicateur peut être utilisé pour repérer la fin d'un dosage si l'équivalence est atteinte dans les zones de virage.

- **Choix de l'indicateur coloré** :

- **Espèce chimique à l'équivalence** : Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- et H_2O

$$[Cl^-]_E = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} \text{ et } [Na^+]_E = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}} \quad \text{Comme : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \text{ il vient à}$$

$$\text{l'équivalence } [Cl^-]_E = [Na^+]_E$$

- **L'équation d'électroneutralité de la solution :**

$$[H_3O^+]_E + [Na^+]_E = [Cl^-]_E + [OH^-]_E \quad \text{se simplifie alors et s'écrit}$$

$$[H_3O^+]_E = [OH^-]_E$$

A l'équivalence la solution est neutre : son pH = 7 à 25°C. Comme la zone de virage du BBT est 6,0 à 7,6 nous constatons que le BBT est l'indicateur le plus indiqué.

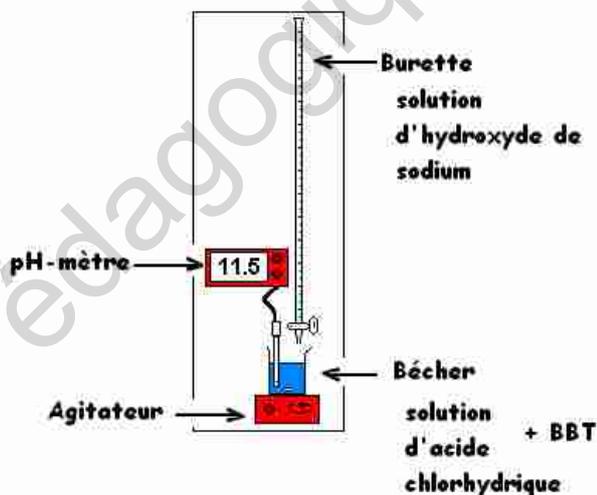
Zone de virage des indicateurs colorés les plus courants.

Indicateur	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	Rouge	3,1 à 4,4	Jaune
BBT	Jaune	6,0 à 7,6	Bleu
Phénophtaléine	Incolore	8,1 à 10,0	Rose

2. Etude expérimentale :

a. Dosage colorimétrique :

- **Manipulation :**



- Verser 20 ml de solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans le bécher (volume mesuré précisément à la pipette jaugée). Ajouter l'indicateur coloré.

- S'assurer que le robinet de la burette est fermé. En utilisant un bécher, verser la soude à $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans la burette en dépassant le zéro. Placer le bécher au dessous et faire couler un peu de solution pour mettre au zéro. Fermer le robinet.

- Verser 1 ml de soude. Agiter. Recommencer. 1 ml avant d'atteindre le volume équivalent ralentir le versement jusqu'au gouttes à gouttes.

- Noter le volume de soude versé à l'équivalence.

$$V_{BE} = \dots\dots\dots C_A : \dots\dots\dots$$

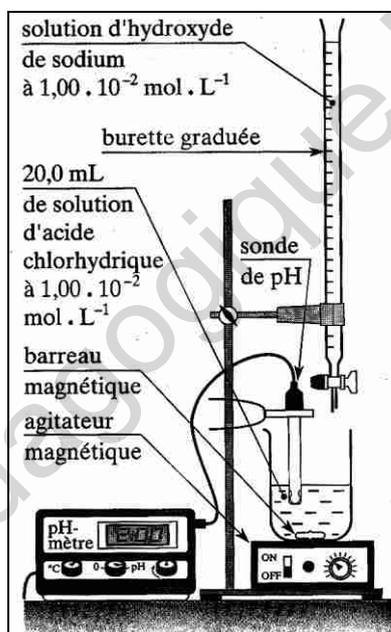
b. Dosage pH-métrique : Courbe de dosage.

- Manipulation :

Recommencer exactement la même manipulation. Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de mesurer le pH de la solution après chaque ajout de solution de NaOH. Un agitateur magnétique assure l'homogénéisation du mélange.

Après avoir noté le pH initial, ajoutons progressivement la solution d'hydroxyde de sodium et relevons la valeur du pH après chaque ajout.

- Volume de base versé : $V_b = 0$ mélange pH =
- Verser un volume égal à $(V_{BE} - 1)$ ml. Volume de base versée $V_b = \dots\dots\dots$, mélange : pH = $\dots\dots\dots$
- Verser un volume égal à $(V_{BE} + 1)$ ml. Volume de base versée $V_b = \dots\dots\dots$, mélange : pH = $\dots\dots\dots$
- Verser un volume égal à $(V_{BE} + 5)$ ml. Volume de base versée $V_b = \dots\dots\dots$, mélange : pH = $\dots\dots\dots$



• Résultats :

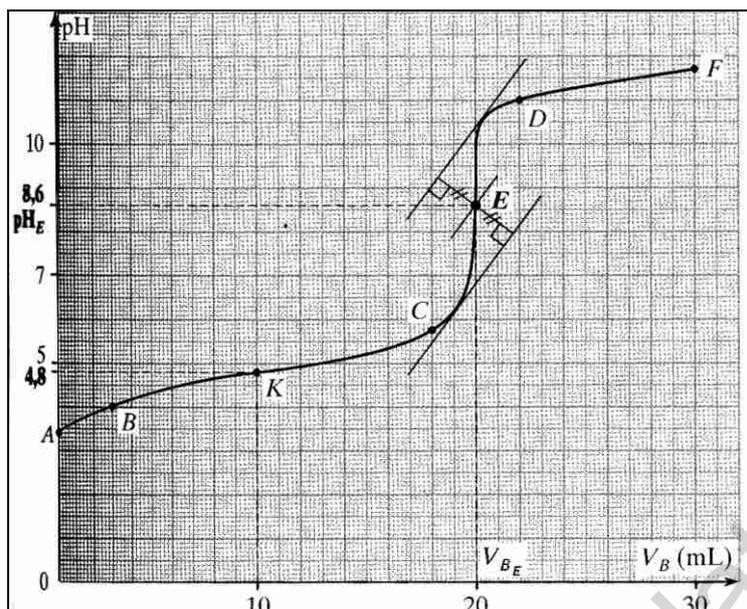
$V_B \text{ cm}^3$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18,5	19	19,5	20
pH	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3,3	3,45	3,6	4,2	7

$V_B \text{ cm}^3$	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
pH	9,3	10	10,3	10,5	10,9	11	11,1	11,2

• Tracée de la courbe : $\text{pH} = f(V_b)$

Echelle : 1 cm pour 1 unité de pH

1 cm pour 2 ml ou (2 cm^3)



- **Détermination du point d'inflexion par la méthode des tangentes :**
 - Tracer une droite tangente à la courbe au milieu de la partie incurvée la plus haute.
 - Tracer une droite parallèle à la 1^{ère} et tangente à la courbe en un point de la partie incurvée la plus basse.
 - Tracer deux segments quelconques joignant ces deux parallèles (de préférence éloignés l'un de l'autre).
 - Marquer les milieux de ces segments. Tracer la droite passant par ces deux points.
 - Cette droite coupe la courbe en un point E qui est le point d'inflexion.

Le point d'inflexion de la courbe correspond au point d'équivalence acido-basique.

- **principales caractéristiques du graphe $\text{pH} = f(V_b)$:**

La courbe $\text{pH} = f(V_b)$ présente trois parties distinctes :

- pour $V_B \leq 16$ ml (partie AB), la courbe est presque rectiligne et le pH varie peu lors de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium.
- pour $V_B \approx 20$ ml (partie BC), on observe un «saut de pH» et la courbe change de concavité.
- le pH varie ensuite faiblement (partie CD), la courbe tendant vers une asymptote horizontale.

Chapitre VI : Les Couples Acides - Bases

I. L'acide éthanöique

1. L'acide éthanöique :

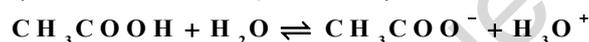
Au dessus de 17°C l'acide éthanöique pure est un liquide incolore non conducteur d'électricité et très caustique. Il est, en effet, uniquement constitué de molécules.

- FB : CH_3COOH
- FSD : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

2. La solution aqueuse d'acide éthanöique :

Si l'on ajoute de l'eau à l'acide éthanöique pur, on obtient une solution d'acide éthanöique susceptible de conduire le courant électrique.

Versons à présent quelques gouttes de B.B.T. dans une solution diluée d'acide éthanöique. L'indicateur vire du vert au jaune. La solution est donc acide : elle contient plus d'ions hydronium H_3O^+ que l'eau pure.



Des molécules CH_3COOH réagissent avec des molécules H_2O pour donner des ions hydronium H_3O^+ et des ions éthanöate CH_3COO^- .

3. Coefficient d'ionisation :

Le coefficient d'ionisation α est le rapport de la quantité de molécules d'acide dissociées à la concentration initiale de l'acide.

$$\alpha = \frac{[\text{Forme ionisée}]}{(\text{Concentration totale})}$$

4. Etude quantitative de la solution d'acide éthanöique :

Soit une solution d'acide éthanöique (vinaigre) à 10^{-2} mol/l et de pH = 3,4.

- Exploitation de la mesure du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{-(\text{p}K_e - \text{pH})}$$

$$\text{D'où à } 25^\circ\text{C} \quad [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l} \quad [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Equation d'électroneutralité:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{or} \quad [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{donc} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière:

$$C = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad \text{soit} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-2} - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

En conclusion, dans une solution d'acide éthanöique à 10^{-2} mol/l on a :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- **Coefficient d'ionisation:**

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} \quad \alpha = 4\%$$

Conclusion:

4% seulement des molécules d'acide sont ionisés par réaction avec l'eau. Donc l'acide éthanóique est un acide faible.

5. Le couple acide éthanóique-ion éthanóate

La solution d'éthanóate de sodium est conductrice et basique. Les ions se séparent et il y a réaction entre les ions éthanóate et l'eau.



L'acide éthanóique et l'ion éthanóate forment un couple acide-base. Les deux espèces sont dites acide et base "conjugués"



Exercice d'application :

Soit une solution d'acide éthanóique (vinaigre 8°) de densité 1,009, de pourcentage massique 8% et de pH = 2,34. Calculer le coefficient d'ionisation α .

$$\text{pH} = 2,34 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,34} = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-(\text{p}K_e - \text{pH})} = 2,18 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

- **Equation d'électroneutralité:**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ or } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ donc } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- **Concentration:** $C = \frac{d \cdot \ell_c \cdot P}{100 \cdot M} = 1,34 \text{ mol/L}$

- **Conservation de la matière:**

$$C = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ soit } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 1,33 \text{ mol/L}$$

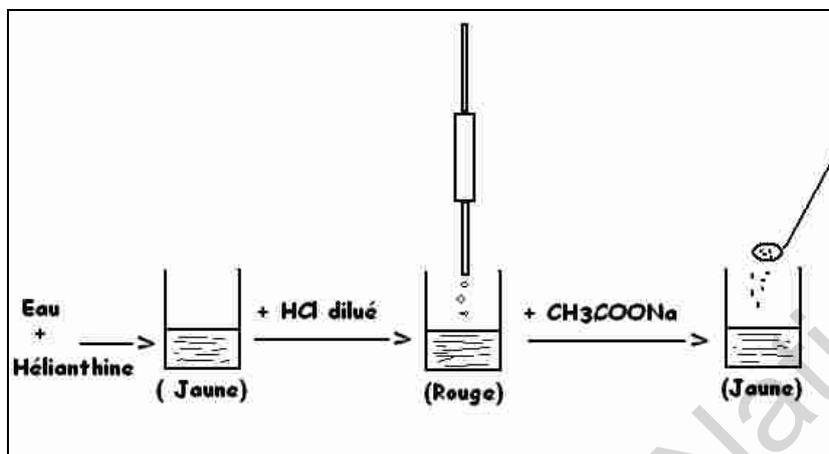
- **Coefficient d'ionisation:**

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} = \frac{4,57 \cdot 10^{-3}}{1,34} = 0,34 \cdot 10^{-2} = 0,34 \%$$

6. Mise en évidence de l'équilibre chimique:

a. Réaction Inverse :

- Expérience :

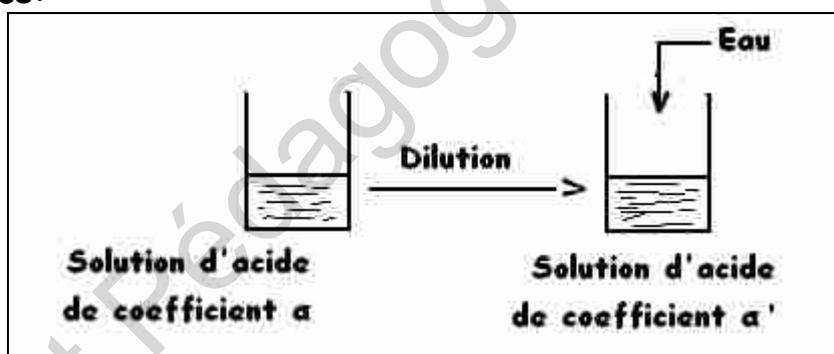


L'addition d'éthanoate de sodium fait disparaître l'excès d'ions hydronium. Les ions sodium étant spectateurs, il s'agit d'une réaction des ions éthanoate.



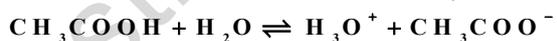
b. Déplacement de l'équilibre:

- Expérience:



Quand on ajoute de l'eau (dilution), le coefficient d'ionisation augmente : la réaction donnant les ions devient plus importante.

La réaction de l'acide éthanoïque et de l'eau est un équilibre chimique :



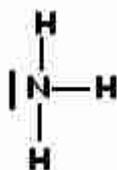
II. Ammoniac et Ammoniaque:

1. Ammoniac:

L'ammoniac est un gaz à odeur très forte, irritant pour les voies respiratoires.

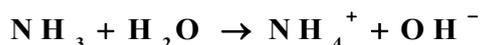
On l'utilise pour le nettoyage et la désinfection des sanitaires.

- FB : NH_3
- FD :



2. Réaction de l'ammoniac avec l'eau :

L'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau. La solution obtenue est basique :



Ammoniac ion ammonium

3. Coefficient d'ionisation:

Le coefficient d'ionisation α est le rapport de la quantité des molécules

d'ammoniac dissociées à la concentration initiale de l'ammoniac : $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C}$

4. Etude quantitative de la solution:

Soit une solution d'ammoniac de molarité 10^{-2} mol/l et de pH = 10,6.

- **Exploitation de la mesure du pH :**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 10^{-(14-10,6)} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- **Electroneutralité:**

En négligeant la molarité en H_3O^+ devant celle en OH^-

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- **Conservation de la matière:**

$$C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \Rightarrow [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Les molécules NH_3 constituent une population majoritaire alors que les ions NH_4^+ et OH^- forment une population minoritaire. On dit que la solution d'ammoniac est faiblement basique.

- **Coefficient d'ionisation :**

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} = 4\%$$

- **Conclusion:**

4% seulement des molécules d'ammoniac sont ionisées par réaction avec l'eau. Donc l'ammoniac est une base faible.

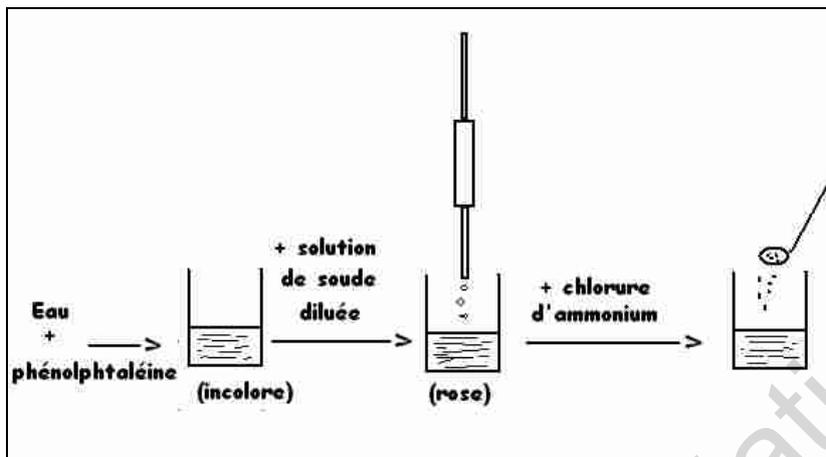
Exercice d'application :

Soit une solution d'ammoniac à 20% (en masse) de densité $d = 0,92$ et de pH = 12,15. Calculer le coefficient d'ionisation.

5. Mise en évidence de l'équilibre :

a. Réaction inverse :

- Expérience :

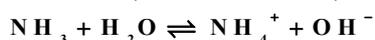


L'addition de chlorure d'ammonium fait disparaître l'excès d'ions hydroxyde. Les ions chlorure étant spectateurs, il s'agit d'une réaction des ions ammonium.



b. Déplacement de l'équilibre :

Quant on ajoute de l'eau, le coefficient d'ionisation augmente : la réaction donnant les ions devient plus importante. La réaction de l'ammoniac et de l'eau est un équilibre chimique :

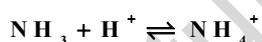


6. Couple ion ammonium-ammoniac :

La solution de chlorure d'ammonium est conductrice et acide. Les ions se séparent et il y a réaction entre les ions ammonium et l'eau.



L'ion ammonium et la molécule d'ammoniac sont liés par un équilibre chimique. Ils forment un acide et une base conjugués.



7. Quelques définitions :

- un acide est une espèce susceptible de céder au moins un proton H^+ .

Exemple :



- un acide est dit faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Dans une solution aqueuse d'acide faible de concentration C , $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$, soit, ce qui est équivalent, $\text{pH} > \log C$.

- une base est une espèce susceptible de capter au moins un proton H^+ .

Exemple :



- une base est dite faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Dans une solution aqueuse de base faible de concentration C , $[OH^-] < C$, soit ce qui est équivalent, $pH < 14 + \log C$.

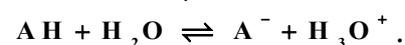
- Deux espèces acide et base sont dites conjuguées si elles constituent un couple acide base, c'est-à-dire si elles sont reliées par le schéma formel suivant :



Un couple acide base est toujours noté acide/base.

8) Constante d'acidité :

Considérons l'acide AH, acide du couple AH/A^- . Lors de sa mise en solution, AH se dissocie partiellement selon la réaction d'équation bilan :



Lors de la mise en solution d'un acide faible, les concentrations des espèces en équilibre sont liées par une constante d'équilibre K_A appelée constante d'acidité du couple AH/A^- ou constante de dissociation de l'acide AH dans l'eau.

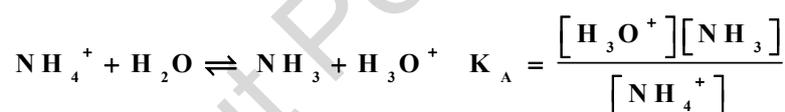
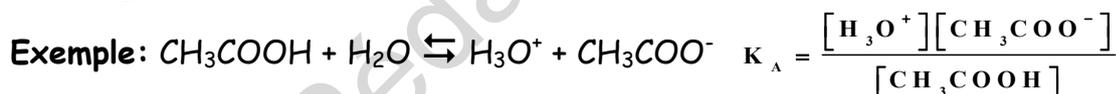
Par définition, la constante d'acidité du couple AH/A^- s'écrit :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad K_A \text{ ne dépend pas de la température.}$$

On définit aussi le pK_A du couple AH/A^- par la réaction : $pK_A = -\log K_A$, soit $K_A = 10^{-pK_A}$



$$K_A = -\log K_A, \text{ soit } K_A = 10^{-pK_A}$$



9) Réaction entre pH et pK_A :

A partir de l'expression de la définition de $K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$, on peut écrire

$$\text{l'équation : } -\log K_A = -\log\left(\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}\right) = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

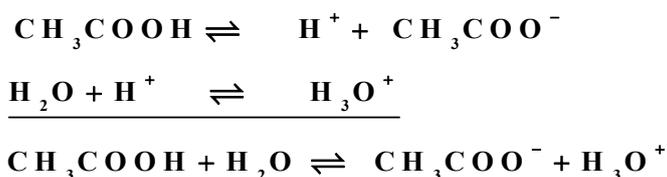
En utilisant les définitions du pH et du pK_A , on obtient une réaction très

$$\text{importante pour l'étude des solutions acide basiques : } pH = pK_A + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

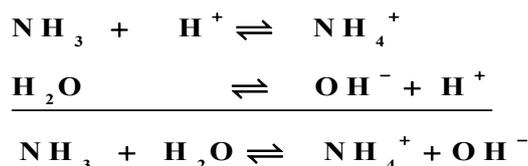
III. Réaction Acide Base:

Une réaction acide base est un transfert de protons.

- Exemple :



- Exemple:



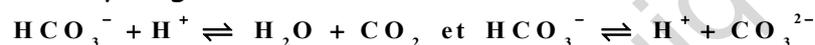
IV. Ampholyte

Une espèce qui peut se comporter comme un acide et comme une base est un ampholyte.

Exemple :



L'ion hydrogénocarbonate:

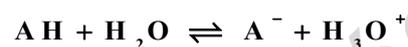


L'ion hydrogénosulfate: $\text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$ et $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

V. Forces relatives des acides faibles:

1. Force d'un acide faible :

Soit un acide faible AH mis en solution dans l'eau. La concentration totale est C.



- $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C}$ d'où $[\text{A}^-] = \alpha \cdot C$.

- Conservation de la matière :

$$C = [\text{A}^-] + [\text{AH}] \quad \text{donc} \quad [\text{AH}] = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha).$$

- Constante d'acidité: $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \alpha}{(1 - \alpha)}$.

- Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Si le milieu est acide (pH < 6) alors :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] \quad \text{de sorte que} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \alpha \cdot \alpha \quad \text{et} \quad K_A = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$C \cdot \alpha^2 + K_A \cdot \alpha - K_A = 0 \quad \text{d'où} \quad \alpha \approx \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A \cdot C}}{2 \cdot C}$$

- **Conséquences:**

① α Augmente si C diminue.

- Au plus on rajoute de l'eau, au plus l'ionisation augmente.

② α est grand si le K_A est grand (ou le $\text{p}K_A$ est petit)

- Un acide faible sera plus fort qu'un autre acide faible si sa constante d'acidité est plus grande et son pKa plus petit.

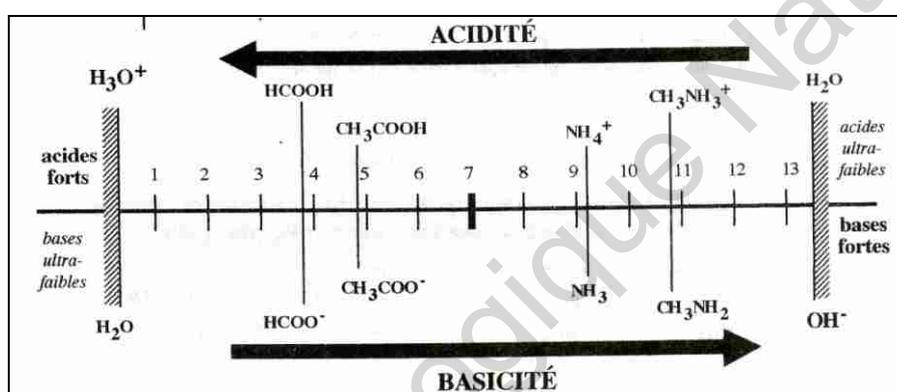
2. Force d'une base faible :

Une base est d'autant plus faible qu'elle capte plus facilement un proton H^+ .

Une base est d'autant plus forte que la constante K_a du couple auquel elle appartient est faible, et donc que le pKa correspondant est élevée.

Pour comparer deux bases faibles, il suffit de comparer le pH de deux solutions de même concentration de ces bases : La base la plus forte est celle qui donne la solution de pH le plus élevé.

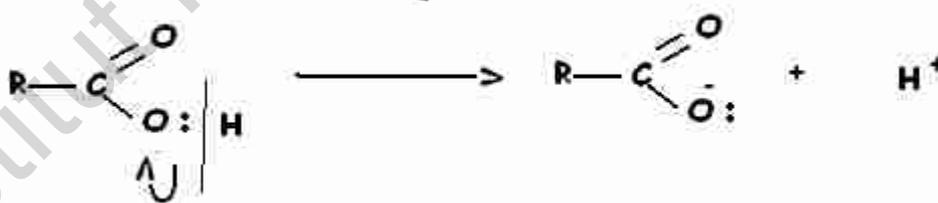
Pour deux couples acide/base, A_1/B_1 et A_2/B_2 , si l'acide A_1 est plus fort que l'acide A_2 , $pK_{A_1} < pK_{A_2}$ et la base B_1 est plus faible que la base B_2 .



3. Interprétation :

a. Cas des acides carboxyliques :

L'acidité est due à la rupture de la liaison O-H avec départ du noyau de l'atome d'hydrogène (proton) et rétention du doublet d'électron par l'atome d'oxygène.



Le radical R- intervient en favorisant ou en défavorisant cette rupture.

a-1) Effet inductif attractif :

si le radical R contient un ou des atomes électronegatifs (atomes attracteurs d'électrons) comme F, Cl ; Br, I...

il va attirer le doublet de la liaison R-C ; ce déplacement des électrons de liaison se fera sentir de proche en proche et induira un déplacement du doublet d'électrons O-H vers l'oxygène. Ce qui va dans le sens de la rupture et rend la molécule plus acide.

Acide chloroéthanique	Acide dichloroéthanique	Acide trichloroéthanique
pKa = 2,9	pKa = 1,3	Pka = 0,7

a-2) Effet inductif répulsif :

si le radical R contient un ou des atomes peu électronégatifs (atomes donneurs d'électrons) comme C et H, il va repousser le doublet d'électron de la liaison R-C ; ce déplacement d'électrons de liaison se fera sentir de proche en proche et induira un déplacement du doublet de liaison O-H vers l'hydrogène qui s'oppose à la rupture et rend la molécule moins acide.

Acide méthanoïque	Acide éthanique	Acide propanoïque
pKa = 3,8	pKa = 4,8	Pka = 4,9

b. Cas des bases azotés :

Dans le cas des bases azotées, les propriétés basiques sont dues au fait que l'atome d'azote prête son doublet électronique libre à un proton.

Le caractère basique est accentué par un effet inductif électro donneur (ou inductif répulsif) qui va dans le même sens que le déplacement du doublet électronique.

Ammoniac	Méthylamine	Ethylamine
pKa = 9,2	pKa = 10,6	Pka = 10,8

VI. Domaine de prédominance :

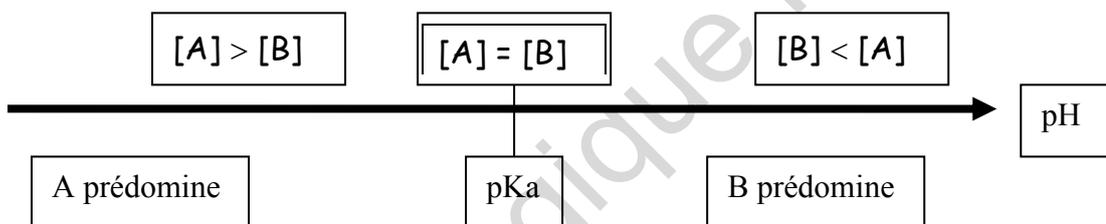
La relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$, caractéristique d'un couple acide faible / base

faible, A/B, permet de définir trois cas :

- $\text{pH} = \text{pK}_A$, si $\text{pH} = \text{pK}_A$, alors $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 0$, d'où $[\text{B}] = [\text{A}]$.

L'acide et la base conjuguée ont la même concentration.

- $\text{pH} > \text{pK}_A$, si $\text{pH} > \text{pK}_A$, alors $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} > 0$, d'où $[\text{B}] > [\text{A}]$: la base B prédomine : c'est l'espèce prédominante.
- $\text{pH} < \text{pK}_A$, si le $\text{pH} < \text{pK}_A$, alors $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} < 0$, d'où $[\text{B}] < [\text{A}]$: l'acide A prédomine : c'est l'espèce prédominante.

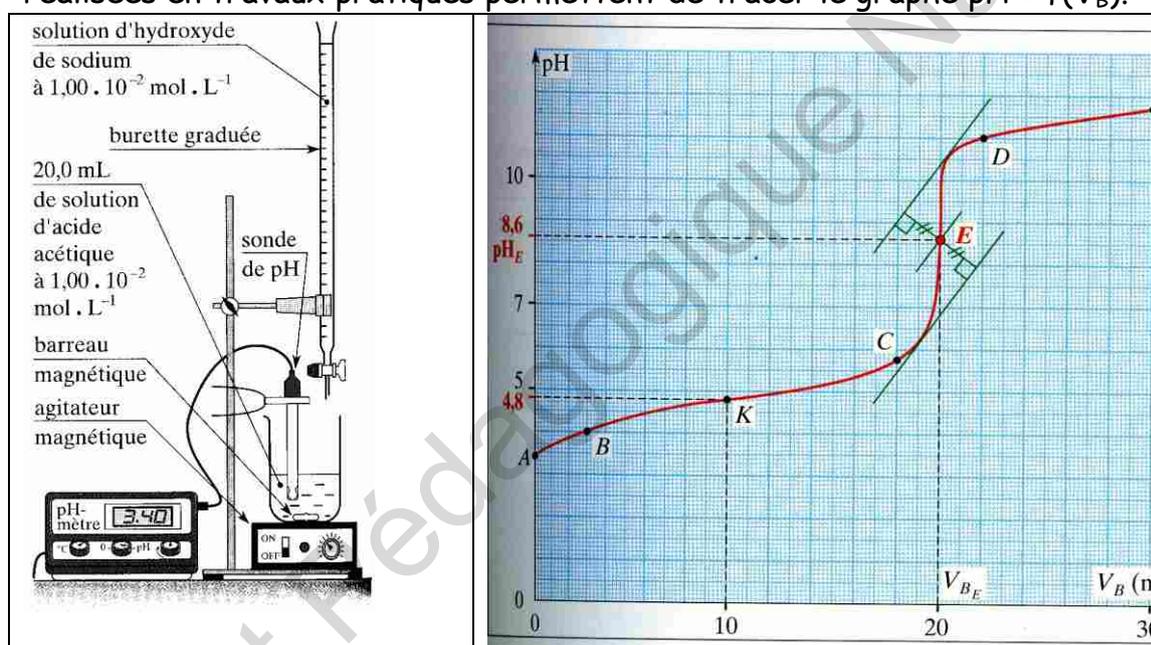


Chapitre VII : Dosage acide / base.

I. Dosage d'une solution d'acide éthanoïque par la soude :

1. Etude expérimentale :

- un bécher contient un volume $V_A = 20,0$ ml d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
- une burette remplie d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
- un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de mesurer le pH de la solution après chaque ajout de solution d'hydroxyde de sodium.
- un agitateur magnétique assure l'homogénéisation du mélange. Les mesures réalisées en travaux pratiques permettent de tracer le graphe $\text{pH} = f(V_B)$.



2. Principales caractéristiques du graphe $\text{pH} = f(V_B)$.

La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ peut être décomposée en quatre parties. Cette partie incurvée est caractéristique du dosage d'un acide faible.

- Une partie AB ($0 \text{ ml} < V_A < 3 \text{ ml}$) où le pH croît assez nettement.
- Une partie BC ($3 \text{ ml} < V_A < 18 \text{ ml}$) où le pH varie peu, la courbe étant quasiment rectiligne.
- Une partie CD (aux environs de $V_B = 20 \text{ ml}$) où l'on observe une variation de pH, brusque moins importante que pour l'acide chlorhydrique.
- Une partie DF où le pH varie faiblement et tend vers une asymptote horizontale.

Nous constatons, par ailleurs, que la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ change deux fois de concavité : elle présente donc deux points d'inflexions.

3. Equivalence :

La réaction entre les ions OH^- et l'acide et l'acide éthanóique est quasi-totale. Tant qu'il reste des molécules d'acide, les ions OH^- introduits sont consommés et demeurent ultra minoritaires dans le mélange : le pH est alors faible. Lorsque toutes les molécules d'acide ont réagi, les ions OH^- sont en excès : le pH est alors supérieur à 7.

La brusque variation de pH observée correspond donc à la fin de la réaction, ou équivalence.

- **Définition :**

A l'équivalence l'acide éthanóique et les ions hydroxydes ont été mélangé dans les proportions stoechiométriques : $n_{\text{o}(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{(\text{OH}^-) \text{ introduits à l'équivalence}}$

Nous pouvons écrire : $n_{\text{o}(\text{CH}_3\text{COOH})} = C_A \cdot V_A$ et $n_{(\text{OH}^-) \text{ introduits à l'équivalence}} = C_B \cdot V_{BE}$

A l'équivalence : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

- **Détermination du point d'équivalence :**

L'équivalence de la réaction correspond au point d'inflexion de la courbe dans le domaine du saut de pH. Comme pour l'étude de la réaction acide fort base forte, il est possible de déterminer le point d'équivalence par la méthode des tangentes.

- **pH à l'équivalence :**

A l'équivalence, nous lisons $\text{pH}_E = 8,6$, la solution est donc basique.

5. Demi équivalence :

La demi équivalence correspond à $V_B = V_{BE}/2$

En ce point, la quantité d'ions hydroxydes introduites $\eta_{i(\text{OH}^-)}$ est égale à la moitié de la quantité d'acide acétique η_0 introduit au départ.

Nous pouvons écrire, à la demi-équivalence :

$$n_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = n_{i(\text{OH}^-)} = \frac{n_0}{2} \text{ et } n_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{\text{o}(\text{CH}_3\text{COOH})} - n_{i(\text{OH}^-)} = \frac{n_0}{2}.$$

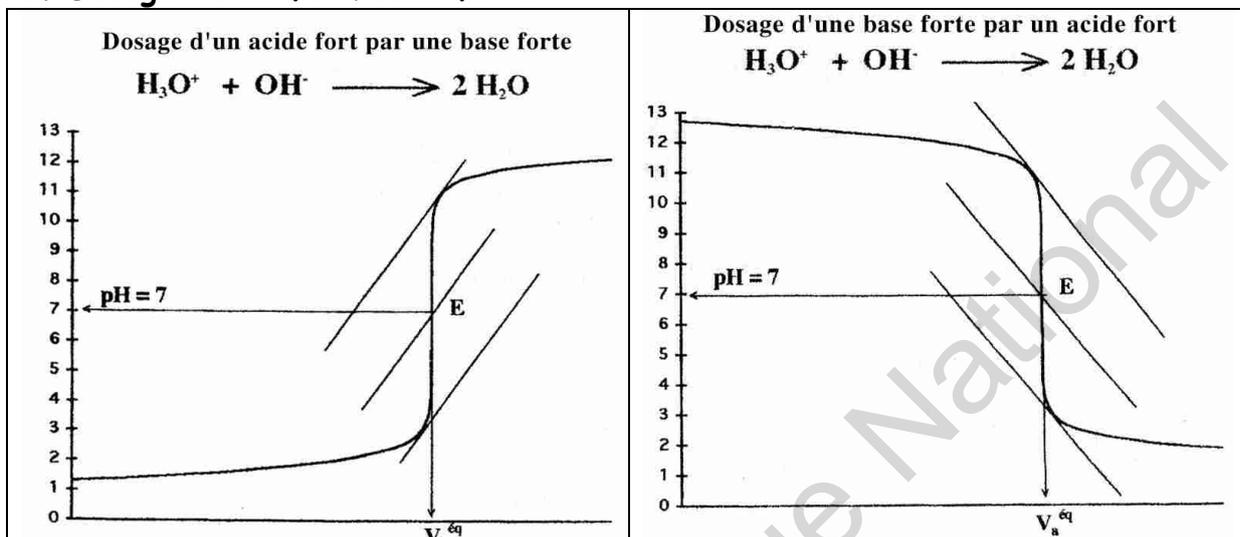
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ s'écrit alors } \text{pH} = \text{pK}_A$$

A la demi équivalence: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $\text{pH} = \text{pK}_A$.

5. Comparaison des courbes de dosage :

A l'équivalence acido-basique, le pH du mélange est celui d'une solution du sel obtenu lors du dosage.

a. Dosage Acide fort/Base forte



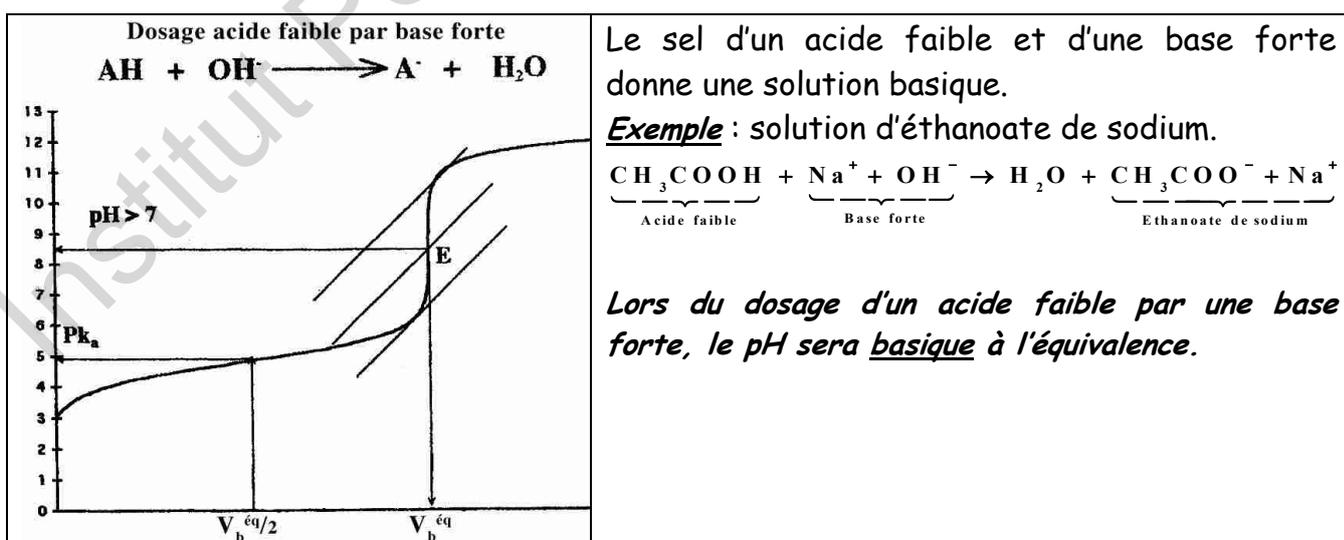
Le sel d'un acide fort et d'une base forte donne une solution neutre.

Exemple : solution de chlorure de sodium.



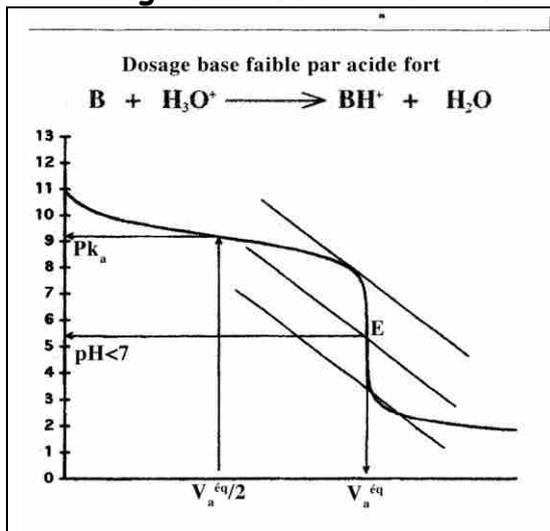
Lors du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH sera neutre à l'équivalence.

c. Dosage Acide faible/Base forte



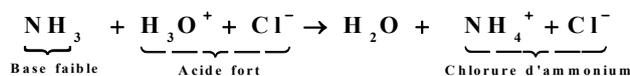
Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH sera basique à l'équivalence.

c. Dosage Base faible/Acide forte



Le sel d'une base faible et d'un acide fort donne une solution acide.

Exemple : solution de chlorure d'ammonium



Lors du dosage d'un base faible par une acide forte, le pH sera acide à l'équivalence.

6. Les solutions- Tampon :

a. Définition :

Une solution-tampon est une solution dans laquelle les variations de pH sont modérées. Son pH varie peu même si :

- On ajoute un peu d'acide fort ;
- On ajoute un peu d'acide faible ;
- On dilue la solution.

La solution-tampon amortit les variations du pH et son pH est égal au pka du couple.

b. Constitution :

1^{ère} Méthode de préparation : Une solution-tampon parfaite est constituée par un mélange équimolaire :

- d'un acide faible et de sa base conjuguée (x moles d'un acide faible et x moles de sa base conjuguée)
- ou un mélange d'une base faible et de son acide conjugué (x moles d'une base faible et x moles de son acide conjugué).

2^{ème} Méthode de préparation : Une solution-tampon est aussi constituée par un mélange de :

- y moles d'un acide faible et y/2 moles de base forte ou y moles d'une base faible et y/2 moles d'acide fort.

Exercices

Chapitre IV : Solution acide et solution basique

Exercice 1 :

On mélange 100 ml d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=3$, et 400 ml d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=4$. Quel est la valeur du pH final.

Exercice 2 :

- 1) Calculer le pH d'une base forte de concentration $C=10^{-3}$ mol/L
- 2) On mélange $V_1 = 200$ ml de soude NaOH ($C_1=10^{-3}$ mol/L) et $V_2= 100$ ml de potasse KOH ($C_2=4.10^{-3}$ mol/L). Sachant que la potasse est une base forte, calculer le pH final ?

Exercice 3 :

I) Une solution S_0 d'acide chlorhydrique a un $\text{pH} = 2,3$. A l'aide de cette solution, on souhaite préparer $V_1 = 1000\text{ml}$ de solution S_1 ayant un $\text{pH} = 3$.

- ① Calculer les concentrations de S_0 et S_1 .
- ② Décrire les diverses étapes de cette préparation ; citer le matériel utilisé.

II) On dispose d'une solution S_0 d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. On prépare par dilution, 100ml d'une solution S_1 en diluant vingt fois S_0 .

- ① Calculer le volume V_0 utilisé de S_0 ; et décrire les diverses étapes de la préparation de S_1 .
- ② Déterminer, à 25°C , les pH de S_0 et S_1 .

Exercice 4 :

On dispose, 25°C , de quatre solutions S_1, S_2, S_3 et S_4 .

- S_1 a un $\text{pH} = 11,6$
 - S_2 est telle que : $[\text{OH}^-] = 3.10^{-3}$ mol/l.
 - S_3 a été obtenue par dissolution de 2 g d'hydroxyde de sodium dans 10L d'eau pure.
 - S_4 résulte de l'addition de 400ml d'eau pure à 100ml de solution d'hydroxyde de sodium de $\text{pH} = 12$.
- ① Calculer le pH de la solution S_2 .
 - ② Déterminer la concentration en ions hydroxyde de S_3 et S_4 . En déduire leur pH .
 - ③ Classer les quatre solutions par basicité croissante.

Exercice 5 :

1. écrire l'équation bilan de la réaction de dissolution du bromure d'hydrogène dans l'eau.
2. Quel volume à (25°C) faut-il dissoudre pour obtenir un litre de solution à

0,01 mol.L⁻¹ ?

3. Quelle masse de soude solide faut-il dissoudre dans l'eau pour avoir 250 ml de solution de pH = 12,4 ?

4. Si on dilue 100 fois la solution de la question précédente, comment varie le pH ? De combien ?

5. A 25 ml de la solution de la deuxième question, on ajoute 10 ml de la solution de la troisième question. Quel est l'équation bilan de la réaction qui se produit alors ?

6. Définir ce que l'on appelle équivalence acido-basique. Que peut-on conclure en ce qui concerne le mélange de la question précédente ?

Données : $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Volume molaire des gaz à 25°C: 24,0 L.mol⁻¹.

Exercice 6 :

L'acide nitrique HNO₃ est un acide fort ;

1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de l'acide nitrique dans l'eau.

1.2 Un flacon commercial de 1L d'acide nitrique de densité 1,2 contient en masse 76% de HNO₃. Quelle est la concentration C de l'acide nitrique ?

1.3 On veut préparer 2L de solutions de HNO₃ de pH=1,5 Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

Données : H : 1g/mol ; O : 16g/mol ; N : 14g/mol Na : 23g/mol

$\rho(\text{eau}) = 1 \text{ g/cm}^3$

Exercice 7 :

1. Rappeler ce qu'est un acide fort ; donner un exemple.

2. On dissout 3 L de chlorure d'hydrogène dans 10 L d'eau. Quel est le volume de la solution ? Quelle est la concentration en ion hydronium ? quel est le pH ?

3. Rappeler ce qu'est une base forte et donner un exemple.

4. On dispose de 50 mL de soude notée S₀ de concentration 0,01 mol L⁻¹. On ajoute 3 L d'eau, soit S la solution obtenue. Quels sont les ions présents dans S ? Déterminer leurs concentrations et en déduire le pH de S et S₀

5. Quelle est l'équation de la réaction entre une base forte et un acide fort ? Quels sont les caractères de cette réaction.

6. On mélange 20 mL d'acide chlorhydrique de concentration 0,01 mol L⁻¹ avec 8 mL de soude de concentration 5 10⁻³ mol L⁻¹. Quel est le pH du mélange ?

7. Définir l'équivalence acido basique. Comment la détermine t-on expérimentalement ?

8. On fait réagir 20 mL d'acide chlorhydrique à 0,01 mol L⁻¹ avec un volume V mL de soude à 5 10⁻³ mol L⁻¹ pour obtenir l'équivalence. Quelle est la valeur

de V.

9. On évapore totalement la solution obtenue à l'équivalence ; quelle masse de sel obtient-on ?

$$\text{Na}=23 \quad \text{Cl}=35,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Exercice 8 :

Cinq béchers contiennent chacun **50ml** d'une solution différente. Les cinq solutions, chacune de concentration molaire volumique **0,01 mol/l**, sont :

A : Solution de chlorure de sodium

B : Solution d'hydroxyde de sodium

C : Solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)

D : Solution d'acide éthanoïque (acide acétique)

E : Solution d'éthanoate de sodium (acétate de sodium)

L'étiquette apposée sur chaque bécher est effacée. Pour identifier les solutions, on mesure le pH.

N° du bécher	1	2	3	4	5
pH	12	8,4	2	3,4	7
Solution					

1. Compléter le tableau ci-dessus avec les lettres A, B, C, D, ou E en justifiant.
2.
 - 2-1) Faire le bilan quantitatif des espèces chimiques présentes dans le **bécher N°4**.
 - 2-2) En déduire le **pKa** du couple acide éthanoïque-ion éthanoate.
 - 2-3) Calculer le pourcentage de molécules d'acide éthanoïque dissociées par rapport au nombre de molécules introduites (coefficient d'ionisation)
3. On mélange la solution du **bécher N°5** avec celle du **bécher N°4**. On obtient ainsi **100ml** de solution de **pH= 3,55**.
 - 3-1) Faire le bilan quantitatif des espèces chimiques présentes dans le mélange.
 - 3-2) Calculer le nouveau coefficient d'ionisation de l'acide éthanoïque.
 - 3-3) Comparer les coefficients d'ionisation des questions 2 et 3 et interpréter.

Chapitre VI : Couples Acide -Bases

Exercice 1 :

1. On dissout 2,46g de cristaux d'éthanoate de sodium CH_3COONa dans 0,3L d'eau distillée.

1.1 Calculer la concentration de la solution ainsi obtenue.

1.2 Le pH de cette solution vaut 8,9 à 25°C , l'éthanoate de sodium est-il une base faible ou forte ? Justifier la réponse.

2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanoate de sodium et l'eau. Préciser les couples acide mis en jeu dans la réaction.

Exercice 2:

Une solution d'ammoniac dans l'eau a un pH égal à 11,2 à 25°C .

1/ Faire le bilan qualitatif et quantitatif des espèces chimiques dans la solution.

2/ Calculer la concentration initiale en ammoniac.

Le pK_a du couple ion ammonium-ammoniac sera égal à 9,2.

Exercice 3 :

On dispose d'une solution A d'acide éthanoïque de concentration molaire 0,1 mol/l et d'une solution B d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,01 mol/l.

1. Le pH de la solution A est 2,9. Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanoïque.

2. A un volume V de la solution A, on ajoute un volume (2V) d'eau. Le pH de la solution obtenu est 3,1, calculer la nouvelle valeur α' de α .

3. On mélange maintenant 50 cm^3 de la solution A et 100 cm^3 de la solution B. Le pH du mélange vaut 2,15, calculer la nouvelle valeur α'' de α .

4. Comparer les valeurs de α α' α'' . Expliquer ces résultats en utilisant la loi des équilibres.

Exercice 4 :

Toutes les mesures sont faites à 25° .

1-On considère deux solutions S_1 et S_2 d'acide méthanoïque HCOOH :

* la solution S_1 de concentration $C_1 = 10^{-2}$ mol/L et de pH = 2.9

* la solution S_2 de concentration C_2 inconnue a été préparée à partir de S_1 .

1-1 Montrer que l'acide méthanoïque est un acide faible et écrire

1-2 l'équation de sa dissolution dans l'eau.

1-3 Ecrire l'expression de la constante d'acidité K_a du couple (acide méthanoïque et sa base conjuguée) et prouver que $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

1-4 On définit le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque par :

$$\alpha = \frac{[\text{HCOO}^-]}{C} \quad \text{Trouver la relation } \alpha = \frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}}}, \text{ puis calculer la valeur de } \alpha.$$

2- Pour déterminer la valeur de C_2 de la solution S_2 préparée, on dose un volume $V_2 = 30$ ml de cette solution par une solution aqueuse S_b préparée par

dissolution de 60 mg d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un volume $V = 500$ ml d'eau pure.

2-1 Ecrire l'équation de la réaction entre les solutions S_2 et S_b .

2-2 Sachant que le volume ajouté pour obtenir l'équivalence acide-base est $V_{be} = 10$ ml ; trouver la valeur de C_2 .

2-3 Expliquer comment a été préparée la solution S_2 à partir de la solution S_1 et trouver la relation entre le volume V_1 de S_1 et le volume final obtenu V_f de S_2 .

Sachant que $V_f = 100$ ml , calculer V_1 .

3. pour obtenir un volume $V = 100$ ml d'une solution tampon on mélange un volume V'_2 de la solution S_2 et un volume V'_b d'une solution de méthanoate de sodium ($Na^+ + HCOOH^-$) de concentration $C_b = 10^{-3}$ mol/L.

Trouver les valeurs de V'_2 et V'_b (on donnera l'expression littérale avant de faire l'application numérique).

On donne : Na = 23g/mol ; O = 16g/mol ; H = 1g/mol.

Exercice 5 :

Soient trois solutions acides S_1 , S_2 et S_3 ayant des pH de même valeur :

- S_1 est une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/l .
- S_2 est une solution d'acide 2-chloropropanoïque (noté R_2COOH) de concentration $C_2 = 0,03$ mol/l.
- S_3 est une solution d'acide 3-chloropropanoïque (noté R_3COOH) de concentration $C_3 = 0,6$ mol/l

- 1) Donner la valeur commune du pH de ces solutions.
- 2) Donner les équations-bilan de réaction des acides 2-chloropropanoïque et 3-chloropropanoïque avec l'eau.
- 3) Montrer que ces acides sont des acides faibles.
- 4) Lequel de ces deux acides est l'acide le plus fort ? Justifier votre réponse sans calcul, à partir des valeurs de l'énoncé. Ce résultat était-il prévisible en considérant la structure des molécules. Justifier.

Exercice 6 :

1. On considère une solution aqueuse S_a d'acide benzoïque C_6H_5-COOH de pH = 3,1 et de concentration volumique molaire $C = 10^{-2}$ mol/l ;

1.1 Montrer que cet acide est un acide faible et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

1.2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide benzoïque - ion benzoate et calculer sa valeur ;

1.3. Définir le coefficient d'ionisation α de l'acide et calculer sa valeur.

1.4. Montrer que l'expression du pka de cet acide peut s'écrire sous la forme

$$pK_a = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right). \text{ Calculer la valeur du pka.}$$

2. On prépare une solution $S'a$ en diluant un volume $V_a = 10$ ml de cet acide ; en lui ajoutant un volume $V_e = 30$ ml d'eau. Préciser le matériel et les produits utilisés et calculer la nouvelle concentration de la solution diluée.

Exercice 7 :

Dans un bécher (A), on verse un volume $V_1=10 \text{ cm}^3$ d'une solution (S_1) d'un acide A_1H de concentration molaire C_1 et de $\text{pH}_1=2,7$. Dans un autre bécher (B) on verse un volume $V_2 =10\text{cm}^3$, d'une solution (S_2) d'un acide A_2H de concentration molaire C_2 et de $\text{pH}_2= 1,5$. On ajoute dans chaque bécher un volume $V= 90 \text{ cm}^3$ d'eau pure et on mesure le pH des nouvelles solutions (S'_1) et (S'_2), on trouve $\text{pH}'_1=3,25$ et $\text{pH}'_2=2,5$

1. Montrer que A_1H est faible et A_2H est fort ?
2. Sachant que $C_1 =2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 - a. Calculer la molarité des espèces chimiques présentes dans la solution (S_1)
 - b. En déduire le pK_a du couple A_1H/A_1^-
3. Définir le coefficient d'ionisation α d'un acide. Calculer α pour chacune des solutions (S_1), (S'_1), (S_2) et (S'_2)

Exercice 8 :

Les solutions sont prises à 25°C et on considère que le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$ est égal à 10,7

1. Le méthylamine est une base faible appartenant au couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.
 - 1.1 Donner la définition d'une base faible.
 - 1.2 Ecrire l'équation de la réaction du méthylamine avec l'eau. Citer les espèces présentes dans la solution obtenue.
2. On mélange un volume $V_1=20\text{ml}$ d'une solution aqueuse du méthylamine de concentration $C_1= 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ avec un volume V_2 d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_2=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; le mélange a un $\text{pH} =10$.
 - 2.1 Citer les espèces chimiques présentes dans ce mélange et calculer ou exprimer en fonction de V_2 leurs concentrations molaires en supposant négligeables les concentrations de H_3O^+ et OH^- devant les autres concentrations.
 - 2.2 Exprimer le rapport [forme basique]/[forme acide] du couple, en déduire la valeur numérique de V_2 .
 - 2.3 Pour quelle valeur de V_2 le pH du mélange serait-il égal au pK_a du couple

Exercice 9 :

On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide formique HCOOH à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, on trouve $\text{pH}_1 = 2,9$. On dilue dix fois la solution S_1 , le pH de la solution S_2 obtenue est $\text{pH}_2= 3,4$.

1. L'acide formique est-il un acide fort ? Justifier.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
3. Identifier le couple acide/base mis en jeu.
4. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution S_1 .
En déduire le coefficient d'ionisation α_1 .
5. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution S_2 .
En déduire le coefficient d'ionisation α_2 .
6. Comparer α_1 et α_2 . Conclure

Chapitre VII Dosage Acide/Base

Exercice 1 :

Un flacon contient une solution **S_a** d'acide chlorhydrique.

1. Comment prouver expérimentalement que cette solution est ionique ? Faire un schéma.

2. Décrire deux expériences simples permettant d'identifier les ions contenus dans la solution.

3.1 On dose un volume **V_a = 20 ml** de **S_a** par une solution d'hydroxyde de sodium **S_b** de concentration **C_b = 1,0 · 10⁻¹ mol/l**.

3-1 Faire la liste du matériel, représenter le montage utilisé en indiquant la suite des manipulations réalisées pour effectuer ce dosage.

3-2 L'équivalence est obtenue pour un volume versé **V_b = 10 ml** de **S_b**.

- Quelle est la valeur de la concentration **C_a** ?
- Quelle est la valeur du pH de la solution **S_a** dosée ?

Exercice 2

Dosage d'une base ; choix d'un indicateur coloré.

Dans **200 ml** d'une solution d'hydroxyde de sodium, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique à **0,20 mol.L⁻¹**. Les relevés de pH effectués après chaque ajout ont conduit aux résultats suivants (où **v_a** représente le volume en ml de la solution acide versé) :

V_a	0	2,5	5	7,5	40	12,3	12,5	12,8	13,8	15	20	25
pH	12,1	12	11,9	11,7	11,4	10,4	8,9	3,7	3	2,7	2,4	2,2

- Tracer la courbe **pH = f(v_a)** sur une feuille de papier millimétré.
- Déterminer graphiquement le point d'équivalence et en déduire la concentration **c_b** de la solution d'hydroxyde de sodium.
- Cette valeur **c_b** est-elle en accord avec le pH initial de la solution dosée ?
- Quelle est la composition de la solution à l'équivalence ? Quel est son pH ? Justifier votre réponse.
- Calculer les concentrations des diverses espèces présentes dans la solution après addition de **5 ml** de la solution d'acide chlorhydrique.
- Au lieu de suivre le dosage au moyen d'un pH-mètre, on utilise un indicateur coloré.

Quel est, parmi les 3 indicateurs suivants (dont les zones de virage sont précisées entre parenthèses), celui qu'il convient d'utiliser ?

Phénol phtaléine (10 - 8,2) ;

Bleu de Bromothymol (7,6 - 6,0) ;

Hélianthine (4,4 - 3,1).

Commettrait-on une erreur importante si l'on choisissait la phénol phtaléine ?

Exercice 3 :

On dispose de deux solutions S_1 et S_2 de deux acides notés respectivement A_1H et A_2H . Les pH des deux solutions ont la même valeur $pH=3$. L'un des acides est fort alors que l'autre est faible.

1. Calculer le nombre de mole d'ion d'hydronium contenu dans un volume de 20cm^3 de chaque solution.

2. On dilue 20cm^3 de chaque solution avec de l'eau pure jusqu'à l'obtention de 200cm^3 de solution. La dilution de la solution S_1 donne une solution S'_1 de $pH_1 = 3,5$ et celle de S_2 donne une solution S'_2 de $pH_2 = 4$.

2.1 Calculer les nombres n_1 et n_2 de mole

d'ions hydronium contenus respectivement dans les solutions S'_1 et S'_2 .

2.2 Identifier la solution initiale correspondante à l'acide fort. En déduire la concentration molaire de cette solution d'acide fort.

3. On dose la solution initiale d'acide faible, en versant progressivement de la soude de concentration $0,1\text{mol/L}$ sur 20cm^3 de cette solution. L'équivalence est atteinte lorsque le volume de soude versé est de $11,5\text{cm}^3$.

3.1 Calculer la concentration molaire de la solution d'acide faible.

3.2 déterminer la valeur du pK_a correspondant à l'acide faible.

3.3 Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide faible dans l'eau avant et après la dilution : les comparer.

Exercice 4 :

Les questions I et II sont indépendantes l'une de l'autre

On mesure le pH du mélange lors du dosage de $V_b = 10\text{cm}^3$ d'une solution aqueuse de base faible notée B par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 0,08\text{mol/l}$. La courbe $pH = f(V_a)$ est donnée ci-contre. V_a représente le volume d'acide chlorhydrique versé en cm^3 .

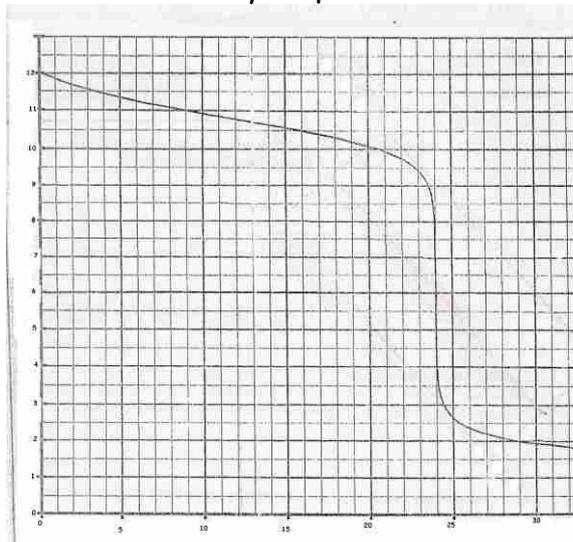
I. Etude de la courbe :

1) Déterminer sur la courbe le point d'équivalence acido-basique et ses coordonnées.

2) Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence n'est pas neutre.

3) Calculer la concentration molaire volumique totale de la solution basique dosée.

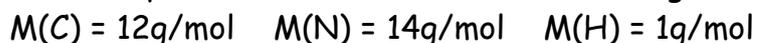
4) Déterminer le pK_a du couple acide base-présent dans la solution dosée.



II. Etude de la formule :

1) La densité de vapeur de la base pure est : $d = 1,55$. Donner la formule brute et le nom de la base qui est une amine primaire constituée de carbone, d'hydrogène et d'azote.

2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.



Exercice : 5

Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C .

1. Définir un acide fort.

- Ecrire l'équation bilan entre un monoacide fort HA et l'eau.
- Le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort AH est égal à 2,7. Calculer sa concentration

2. On dispose d'une solution S1 de monoacide A1H de concentration C1 et de $\text{pH} = 2,4$. A partir de S1, on prépare une solution S'1 de concentration $c_1 / 10$; le pH de S'1 est 2,9.

- AH est-il un acide faible ? Justifier.
- Ecrire l'équation bilan entre A1H et l'eau.

3. Définir la constante d'acidité associée à un couple acido basique.

- Calculer K_a sachant que la solution d'acide faible A1H de concentration 0,1 mol/L a un pH égal à 2,4.
- Vérifier que le $\text{p}K_a$ est égal à 3,8.

4. On souhaite maintenant préparer une solution tampon de $\text{pH} = 3,8 = \text{p}K_a$ en ajoutant à 50 mL de solution d'acide A1H de concentration 0,1 mol/L, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol/L.

- Donner les principales propriétés d'une solution tampon.
- Calculer le volume d'hydroxyde de sodium qu'il faut ajouter à 50 ml de la solution d'acide pour obtenir l'équivalence acido basique.
- Quel volume d'hydroxyde de sodium faut-il verser pour obtenir une solution de $\text{pH} = 3,8$.

Exercice : 6

On trouve dans le commerce des produits liquides servant à déboucher les canalisations obstruées. On peut lire sur l'étiquette " danger, produit corrosif; contient de l'hydroxyde de sodium (soude caustique solution 20%". On se propose de vérifier cette teneur en soude par dosage avec une solution connue d'acide chlorhydrique.

préparation d'une solution diluée :

Le produit commercial est trop concentré pour pouvoir être dosé directement.

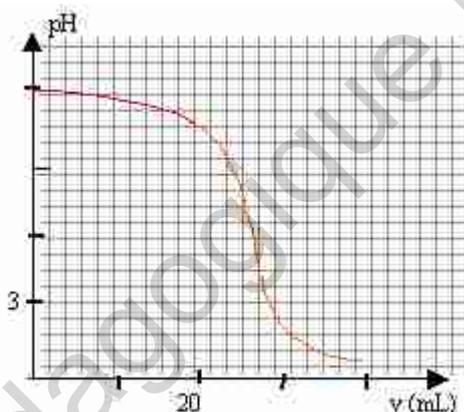
On prépare 500 mL d'une solution diluée 50 fois (solution S)

1. Indiquer le volume de solution commerciale à prélever pour réaliser cette dilution
2. Indiquer le matériel nécessaire.
3. Préciser les précautions à prendre pour opérer en sécurité.

dosage pH-métrique :

I On souhaite doser 20 mL de la solution diluée avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol/L}$, en utilisant un pH-mètre.

1. Faire un schéma annoté du montage.
2. Avant de commencer le dosage, on ajoute un peu d'eau dans le récipient contenant S. Donner la raison de cet ajout d'eau. Indiquer si cet ajout d'eau a une influence sur le résultat du dosage.
3. Les mesures ont permis d'obtenir la courbe suivante :



- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors de ce dosage.

Préciser ces caractéristiques.

- définir équivalence acido-basique.
- déterminer le volume équivalent en précisant votre méthode.
- en déduire la concentration C_s de la solution diluée, puis la concentration C de la solution commerciale.

4. Pour réaliser un dosage plus rapide, on aurait pu effectuer un dosage colorimétrique. Préciser le meilleur indicateur coloré à choisir parmi ceux indiqués.

indicateur	zone de virage
hélianthine	3,1 - 4,4
bleu de bromothymol	6 - 7,6
rouge de crésol	7,2 - 8,8

5. Déduire du résultat précédent le pourcentage en masse d'hydroxyde de

sodium contenu dans le déboucheur. Masse volumique du liquide déboucheur : 1,208 kg /L.

- Calculer l'écart relatif, en pourcentage, par rapport à la valeur indiquée par le fabricant.

masse atomique (g/mol) : H=1 ; O=16 ; C=12 ; Na=23.

Exercice : 7

La vitamine C ou acide ascorbique (noté AH par la suite) est vendue en pharmacie sous forme de comprimé à croquer.

masse molaire acide ascorbique : 176 g/mol ; pKa acide ascorbique = 4,05 ;

masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé = 500 mg ; concentration de la solution de soude = $C_b=0,02$ mol/L.

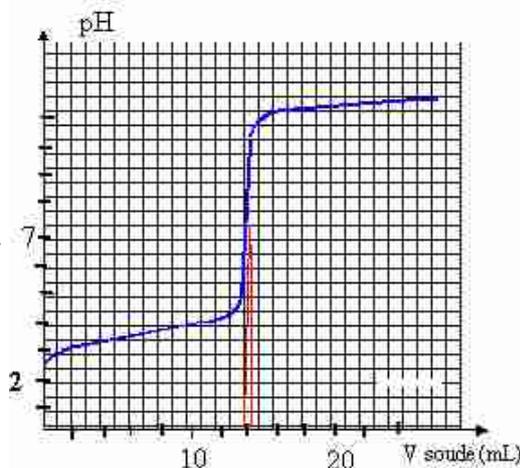
indicateur coloré	teinte acide	zone virage	teinte basique
rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune
rouge de crésol	jaune	7,2 - 8,8	rouge
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune

Le comprimé soigneusement écrasé est dissout dans un peu d'eau dans un bécher. Le contenu du bécher est transvasé dans une fiole jaugée de volume $V=100$ mL. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue est notée S.

On prélève un volume $V_a = 10$ mL de S, on le verse dans un bécher et on y ajoute un volume d'eau distillée de 20 mL environ. Le dosage pHmétrique assisté par ordinateur de cet échantillon par une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) donne les graphes ci dessous :

graphe $\text{pH} = f(V_b)$

V_b volume de soude ajouté



1. écrire l'équation bilan de la réaction entre la soude et l'acide ascorbique.
2. - Définir équivalence acido basique
- Déduire du graphe les coordonnées du point d'équivalence.

- Déterminer la concentration molaire en acide ascorbique de la solution S.
 - En déduire la masse de vitamine C dans un comprimé et comparer avec la valeur indiquée.
3. Déterminer le pKa du couple acide base AH / A⁻ et comparer avec le résultat fourni.
4. Un élève va refaire le dosage sans utiliser le pHmètre et l'ordinateur. Il réalise un dosage colorimétrique.
- Quel est le rôle de l'indicateur coloré ?
 - Quel indicateur coloré faut-il choisir parmi ceux proposés ? Pourquoi ?

Troisième Partie: Chimie Organique

CHAPITRE VIII: Isomérisation - fonctions oxygénées et Amine

CHAPITRE IX: Alcools

CHAPITRE X: Acides carboxyliques et leurs dérivés

CHAPITRE XI: Amides

Institut Pédagogique National

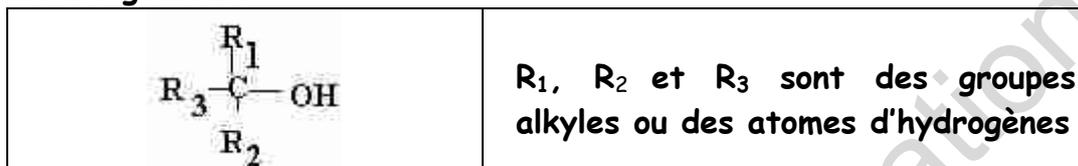
CHAPITRE VIII : Isomérisation - fonctions oxygénées et Amine

I- Les fonctions oxygénées

1. Les alcools

Un alcool est un composé organique dont l'un des carbones (celui-ci étant tétragonal) est lié à un groupement hydroxyle (-OH).

• **Formule générale:**



• **Formule brute:** $C_nH_{2n+2}O$

• **Nomenclature:**

Le nom d'un alcool est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe -e de l'alcane par le suffixe -ol.

Exemple: méthanol CH_3-OH ; éthanol CH_3-CH_2-OH

Si la structure de l'alcool devient plus compliquée, il faut indiquer le numéro de l'atome de carbone où le groupe hydroxyle est fixé.

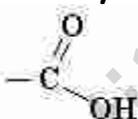
Exemples:

propan-2-ol: $CH_3-CHOH-CH_3$;

3,3 diméthylbutan-2-ol: $CH_3-C(CH_3)_2-CHOH-CH_3$

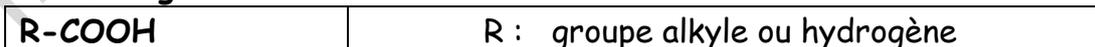
2. Les acides carboxyliques:

Le terme **acide carboxylique** désigne une **molécule** comprenant un **groupement carboxyle** :



Ce groupe est composé d'un **atome de carbone**, lié par une **double liaison** à un atome d'**oxygène** et lié par une liaison simple à un groupe **hydroxyle**.

• **Formule générale :**



• **Formule brute:** $C_nH_{2n}O_2$

• **Nomenclature**

- **Systématique:** Le nom de l'acide est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe -e de l'alcane par le suffixe « -oïque », et en le faisant précéder de "acide".

- **Usuelle :** comme de nombreux composés organiques, les acides carboxyliques ont des noms usuels fréquemment utilisés dans la littérature et rappelant la

source depuis laquelle ils furent d'abord isolés.

Exemples:

HCOOH acide méthanoïque (ou formique)

CH₃COOH acide éthanoïque (ou acétique)

CH₃-CH₂COOH acide propanoïque

CH₃-(CH₂)₂-COOH acide butanoïque (ou butyrique)

CH₃-(CH₂)₃-COOH acide pentanoïque (ou valérique)

3. Les aldéhydes

Un aldéhyde est un composé organique, faisant partie de la famille des composés carbonylés, dont l'un des atomes de carbone primaire (relié au plus à 1 atome de carbone) de la chaîne carbonée porte un groupement carbonyle : C=O

• **Formule générale:**



Groupement fonctionnel : H-C=O (carbone trigonal plan)

Formule brute : C_nH_{2n}O

Nomenclature :

Le nom de l'aldéhyde est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe -e de l'alcane par le suffixe "al". (Jamais de numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de chaîne).

Exemples:

HCHO méthanal

CH₃CHO éthanal

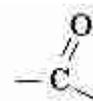
CH₃-CH₂-CHO propanal

CH₃-CH(CH₃)-CH(CH₃)-CH₂-CHO 3,4-diméthylpentanal

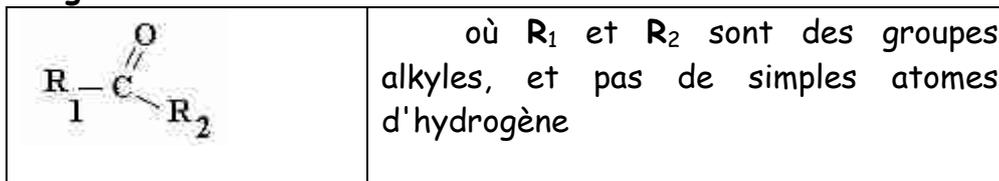
4. Les cétones

Une **cétone** est un composé organique, faisant partie de la famille des composés

carbonylés, dont l'un des carbones porte un groupement carbonyle.



-Formule générale :



- Formule brute: $C_nH_{2n}O$

- Nomenclature

Le nom de la cétone s'obtient en remplaçant le suffixe -e de l'alcane correspondant par le suffixe **-one**, en précisant la place de la liaison carbonyle dans la chaîne carbonée

Exemples:

(propanone) $CH_3-CO-CH_3$

(2-méthylhex-3-one) $CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH(CH_3)-CH_3$

5. éther- oxydes

Les **éther-oxydes**, appelés aussi plus simplement **éthers**, sont des substances chimiques, de la forme **R-O-R'**, où **R** et **R'** sont deux groupes alkyles.

• Formule brute: $C_nH_{2n+2}O$

• Nomenclature

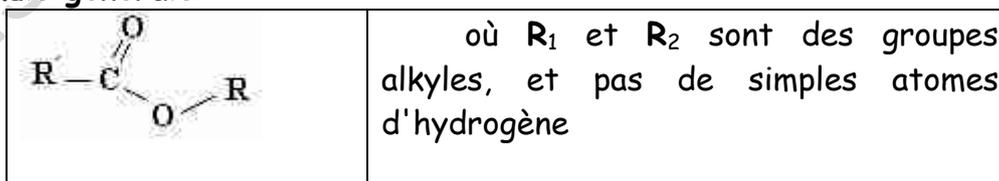
En ce qui concerne les éthers non cycliques : par rapport à l'oxygène central, la chaîne alkyle la plus longue est utilisée en suffixe et l'autre chaîne en préfixe de type alcoxy.

Exemples : 1-méthoxypropane ($CH_3-O-C_3H_7$),
éthoxyéthane ($C_2H_5-O-C_2H_5$).

5. Ester

La fonction **ester** désigne un groupement d'atomes formé d'un atome de **carbone** lié simultanément à un atome d'**oxygène** par double liaison, à un groupement **O-R** et à un groupement H ou R'.

-Formule générale :



Formule brute: $C_nH_{2n}O_2$

Nomenclature

Le nom d'un ester comporte deux termes :

1. le premier, qui se termine en **-oate**, désigne la chaîne principale qui provient de l'acide carboxylique. Elle est liée au carbone et est numérotée quand c'est nécessaire à partir de celui-ci.

2. le second, qui se termine en *-yle*, est le nom du groupe alkyle provenant de l'alcool. Cette chaîne est numérotée à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène de la fonction ester.

Exemples:

méthanoate d'éthyle ($\text{H-COO-CH}_2\text{-CH}_3$)

éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$)

II. Les Amines :

1. Définition :

On appelle amines les composés obtenus à partir de la molécule d'ammoniac NH_3 , par substitution d'un, de deux ou de trois groupes alkyles à un, deux ou trois atomes d'hydrogène.

Formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

2. Classes d'amine :

a. Amine primaire :

Une amine est dite primaire si l'atome d'azote est lié au plus à un seul atome de carbone (R-NH_2).

Nomenclature : Les amines primaires sont nommées de façon analogue aux alcools, en remplaçant **Ol** par le préfixe **amine**. Le numéro de l'atome de carbone qui porte le groupe $-\text{NH}_2$ est indiqué entre tirets avant le suffixe amine.

Exemples :

- 1) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ Méthylamine ou méthanamine
- 2) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ Ethylamine ou ethanamine
- 3) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ Propan - 1 - amine

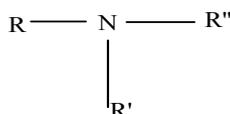
b. Amine secondaire : Une amine est dite secondaire si l'atome d'azote est lié à deux atomes de carbone ($\text{R-NH-R}'$).

Nomenclature : La chaîne la plus longue contenant le groupe $-\text{NH}$ donne la racine du nom (alkanamine) qui est précédé du nom du substituant et de l'indice N suivi d'un tiret qui est placé en tête.

Exemples :

- 1) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ Diméthylamine ou N- méthylméthanamine
- 2) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ N, méthyléthanamine

c. Amine tertiaire : Une amine est dite tertiaire si l'atome d'azote est lié à trois atomes de carbone ($\text{R-N(R}')\text{-R}''$).



Nomenclature : Lorsque qu'une amine tertiaire a deux substituant identiques, son nom est obtenue en faisant précéder le nom de l'amine du nom d'un substituant, précédé du préfixe N,N- di et suivi d'un tiret. Si les substituants

sont différents, son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amine du nom des substituants, précédé de l'indice N- cités dans l'ordre alphabétique, séparés par un espace, le dernier étant suivi d'un tiret.

Exemples :

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ --- NH --- CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Triméthylamine ou N,N- diméthyl-méthanamine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ --- N --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N,N- diméthyl-éthanamine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ --- N --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N-éthyl N-méthyl-éthanamine

3. Applications:

Application 1:

Identifier la fonction chimique dans chacun des composés suivants, puis donner le nom correspondant:

a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
--	--	---

Solution

Groupement fonctionnel	Fonction	Nom du composé
a) -OH	alcool	butan-1-ol
b)-O-	etheroxyde	1-éthoxypropane
c)-CHO	aldéhyde	2-méthylbutanal

Application 2:

Identifier la fonction chimique dans chacun des composés suivants puis donner le nom correspondant:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$

Solution

Groupement fonctionnel	Fonction	Nom du composé
a) -CO-	Cétone	Pentan-2-one
b)-COOH	Acide carboxylique	Acide pentanoïque
c)-COO	Ester	Propanoate de méthyle

III. Isomérisation

En chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées ou des formules développées différentes. Ces molécules, appelées isomères, ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Le terme isomérisation vient du grec *ίσος* (*isos* = identique) et *μερος* (*meros* = partie).

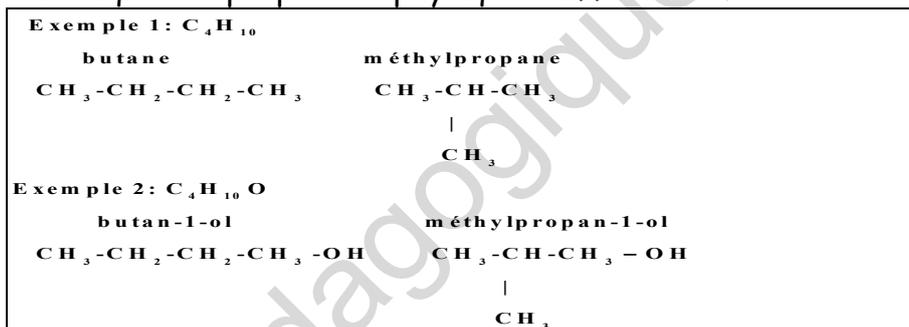
On distingue différentes isomérisations, principalement l'isomérisation de constitution et la stéréoisomérisation (isomérisation de configuration et isomérisation de conformation).

1. L'isomérisation de constitution

L'isomérisation de constitution correspond aux isomérisations désignant des enchaînements d'atomes différents. Des isomères de constitution ont pour seul point commun leur formule brute.

a. L'isomérisation de chaîne (ou de squelette)

L'isomérisation de chaîne désigne les isomères qui diffèrent par leur chaîne carbonée (squelette). Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés chimiques identiques et propriétés physiques différentes.



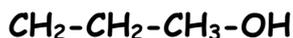
b. L'isomérisation de position

Les isomères de position sont des isomères de constitution qui ont la même chaîne carbonée, mais diffèrent par l'implantation, le long de cette chaîne, dans même groupe fonctionnel. Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés physiques différentes et chimiques légèrement différentes. On appelle ces isomères, des isomères de "position".

Exemple : C_3H_7OH

propan-1-ol

propan-2-ol



c. L'isomérisation de fonction

Les isomères de fonction sont des isomères de constitution qui diffèrent par la nature du groupe fonctionnel présent dans leur molécule.

Exemple : C_2H_6O

éthanol (Alcool)

méthoxyméthane (éthéris-oxyde)



2. La stéréo-isomérisation

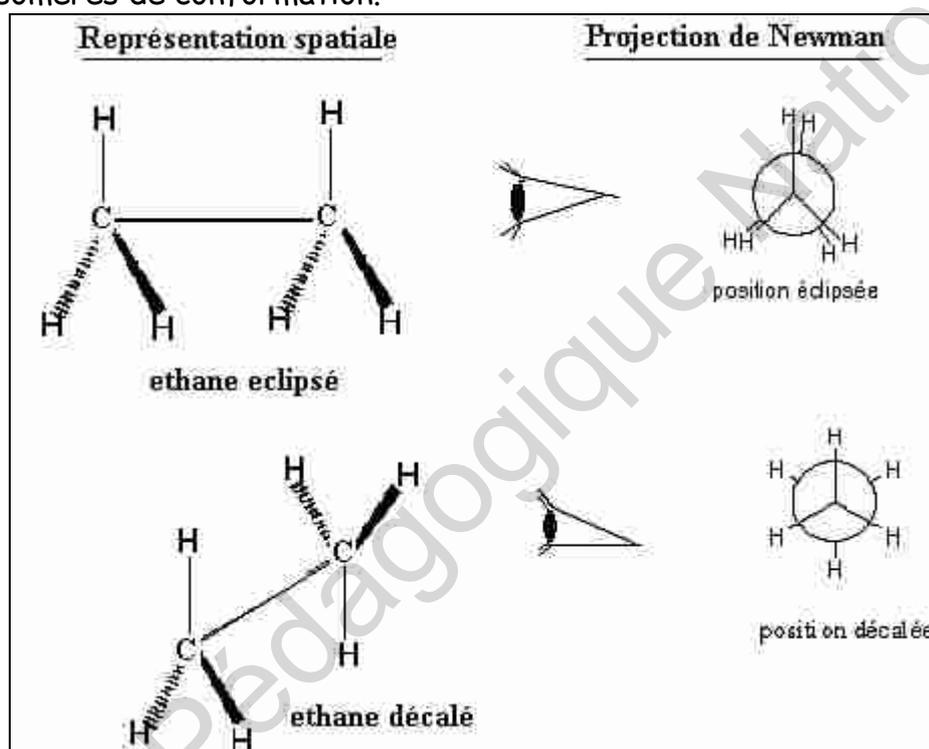
Deux corps sont stéréo-isomères lorsqu'ils ont la même formule plane, mais des structures spatiales différentes. On distingue :

- Les stéréo-isomères de conformation
- Les stéréo-isomères de configuration (diastérisomères - énantiomères)

a. Stéréo- isomérisation de conformation :

On appelle conformation d'une molécule, les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses liaisons simples.

Deux molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées stéréo-isomères de conformation.



b. Stéréo- isomérisation de configuration :

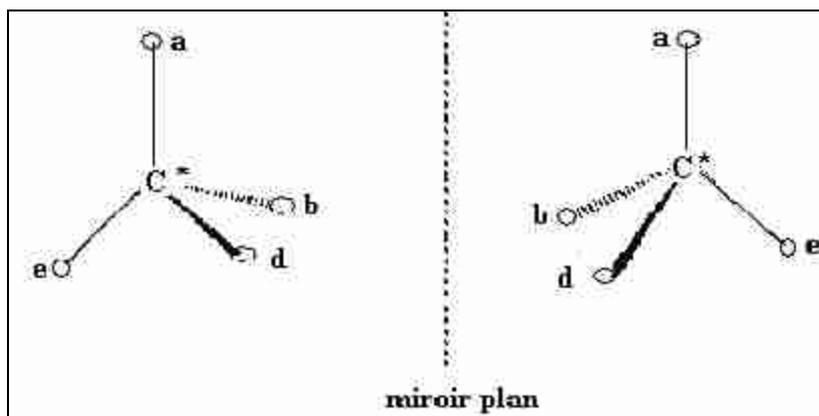
Si la disposition spatiale des atomes est fixe, un isomère ne peut pas se transformer spontanément en un autre. On peut isoler les isomères. On distingue :

b-1 L'énantiomère :

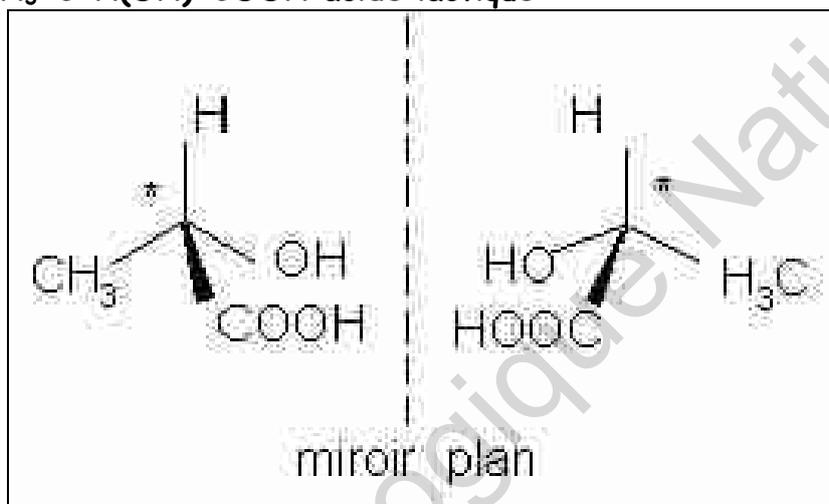
Des **énantiomères** sont des molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais **non superposables**. Une molécule ayant deux énantiomères est dite **chirale**. La chiralité est due à la présence d'un atome de carbone asymétrique.

Un atome de carbone asymétrique, est un atome de carbone tétraédrique portant quatre atomes ou quatre groupes d'atomes tous différents. On le repère habituellement avec un astérisque **C***.

La chiralité désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir.



Exemple: $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}$ acide lactique

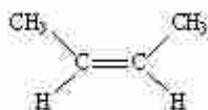


b-2 Diastéréoisomérisation de configurations *Z* et *E*

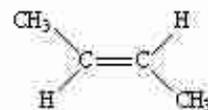
Lorsque, sur chacun des deux côtés d'une **double liaison**, on trouve deux groupes différents, on distingue deux configurations : *Z* et *E*. La libre rotation autour de la double liaison n'est pas possible, du fait de la présence d'une **liaison π** : il en résulte une molécule plane ayant deux configurations possibles.

➤ La configuration *Z* caractérise les diastéréoisomères dont les atomes d'hydrogènes sont du même côté du plan formé par la double liaison (et perpendiculaire au plan de la molécule). L'abréviation *Z* vient de l'allemand *zusammen* qui signifie « ensemble ».

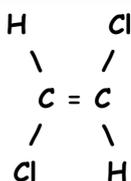
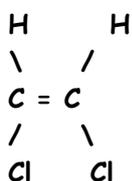
➤ La configuration *E* caractérise les diastéréoisomères dont les atomes d'hydrogènes sont du côté opposé l'un de l'autre par le plan formé par la double liaison. Le terme *E* vient de l'allemand *entgegen* qui signifie « opposé ».



(*Z*)-but-2-ène



(*E*)-but-2-ène



(Z) 1,2 dichloroéthylène (E) 1,2 dichloroéthylène

Remarque:

Cette nomenclature Z et E des deux configurations d'un alcène de type $RCH = CHR'$ remplace l'ancienne dénomination cis et trans qui fut respectivement attribuée à chacun de ces isomères

Exercices

Exercice 1 :

I. Donner les formules semi- développées des alcools suivants :

- 2-méthylbutan-1-ol ;
- 2,4-diméthylpentan-3-ol ;
- 3-éthyl-5-méthylhexan-1-ol

II. Donner les formules semi- développées des acides carboxyliques suivants :

- acide 2-méthylbutanoïque
- acide 2,4-diméthylpentanoïque
- acide 3-chloropropanoïque

III. Donner les formules semi- développées des aldéhydes suivants :

- pentanal ; c/ 3-méthylpentanal ; c/ 2-méthylpropanal

IV. Donner les formules semi- développées de cétones suivantes:

- hexan-3-one ; b/ 3-méthylbutan-2-one ; c/ 3-éthylpentan-2-one

V. Donner les formules semi- développées des esters suivants :

- éthanoate de propyle ; b/ propanoate d'éthyle ; c/ propanoate d'isopropyle (ou 1-méthyl propyle).

VI. Donner les formules semi- développées des éther- oxydes suivants :

- 1-méthoxypropane ; b/ 2-méthoxypropane ; c/ 2-éthoxybutane

Exercice 2 :

Donner les formules semi- développées et les noms des isomères de formule brute $C_4H_{10}O$. Grouper ces 7 isomères par fonction.

Exercice 3 :

Donner les formules semi- développées et les noms des aldéhydes et des cétones isomères de formule brute $C_5H_{10}O$. Grouper ces 7 isomères par fonction

Exercice 4 :

Donner les formules semi- développées et les noms des acide carboxyliques et des esters isomères de formule $C_4H_8O_2$. Grouper ces 6 isomères par fonction.

Exercice 5 :

1) Donner au moins un isomère de position, isomère de fonction et un isomère de chaîne du pentan-1-ol. Nommer ces isomères.

2) donner au moins un isomère de position, un isomère de fonction et un isomère de chaîne de l'hexan-2-one. Nommer ces isomères.

Exercice 6 :

Précisez, pour chaque couple, le type d'isomérie de constitution présenté :

1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
2. $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CHO}$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$

Exercice 7 :

Donner les noms des amines suivantes et préciser leurs classes:

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

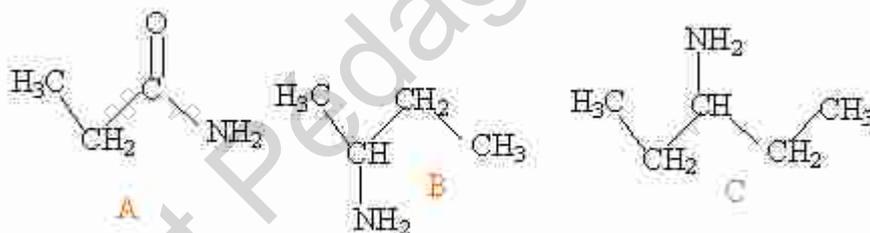
Exercice 8 :

Une amine à une masse molaire $M=59$ g/mol.

- a) Donner sa formule brute
- b) Donner les formules semi-développées et les noms des amines possibles.

Exercice 9 :

1. L'élément azote N a pour numéro atomique $Z=7$. Donner sa formule électronique. En déduire la structure de Lewis de l'atome d'azote.
2. Donner la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .
3. On considère la molécule d'hydrazine $\text{H}_2\text{N-NH}_2$. Donner la formule de Lewis de cette molécule.
4. Représenter la molécule d'éthane dans sa conformation décalée. Expliquer pourquoi la molécule d'hydrazine présente également une conformation décalée; la représenter.
5. On considère les molécules suivantes :



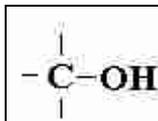
Une seule de ces 3 molécules présente un atome de carbone asymétrique : laquelle et pourquoi ?

6. Représenter dans l'espace les deux énantiomères de cette molécule.
7. Quelle est la fonction chimique présente dans la molécule A ?

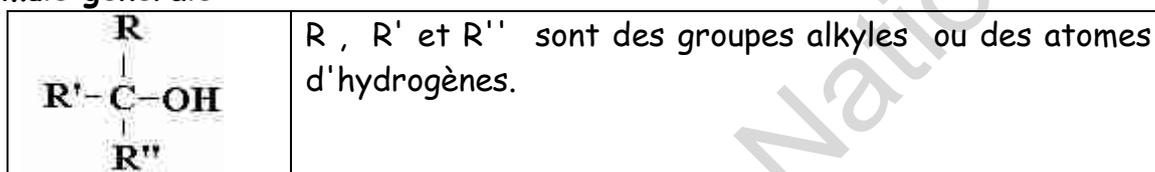
CHAPITRE IX : Les alcools

I. Définition

On appelle *alcool* un composé organique dans lequel un groupe caractéristique hydroxyle OH est lié à un atome de carbone saturé.



• Formule générale:



Nomenclature :

- Le nom de l'alcool est formé en ajoutant le suffixe *ol* au nom de l'hydrocarbure possédant le même nombre d'atomes de carbone que la chaîne principale.
- La chaîne principale est la chaîne la plus longue qui porte le groupe OH.
- La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le groupe OH ait le numéro le plus petit.

II. Les classes d'alcools

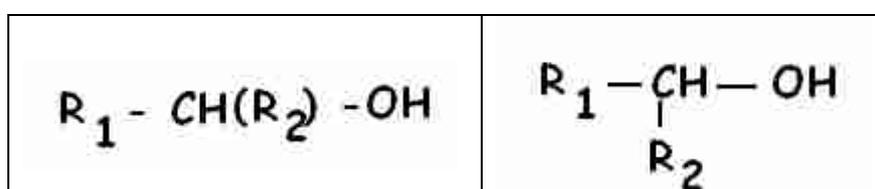
Les alcools sont regroupés en trois catégories, appelées classes, en fonction du nombre d'atome de carbone lié au carbone fonctionnel.

1. Alcool primaire

Un alcool est dit primaire lorsque le carbone porteur du groupement $-\text{OH}$ n'est lié qu'à un seul atome de carbone au plus. La formule générale des alcools primaire est $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ou R est un groupe alkyle ou hydrogène.

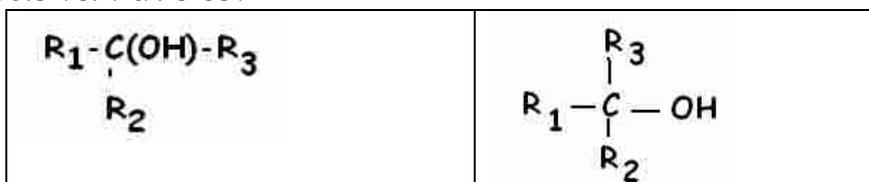
1. Alcool secondaire

Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone porteur du groupement $-\text{OH}$ est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcools secondaire est:



1. Alcool tertiaire

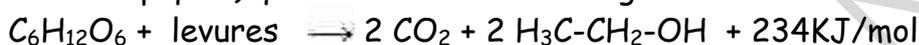
Un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone porteur du groupement $-\text{OH}$ est lié à trois atomes de carbone. La formule générale des alcools tertiaire est:



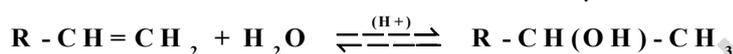
III. Obtention

1. Cas particulier de l'éthanol

L'éthanol est l'alcool de pharmacie; il est obtenu par **fermentation** (dégradation incomplète) de **jus sucrés** sous l'action de **levures** (champignons microscopiques) qui en retirent de l'énergie.

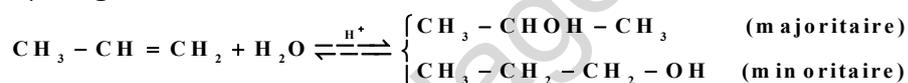


2. Addition d'eau sur les alcènes (hydratation des alcènes).



Régale de MARKOWNIKOV:

Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué (plus hydrogéné).



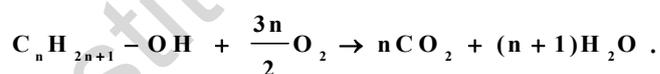
VI. Oxydation des alcools

Les alcools peuvent donner lieu à des réactions d'oxydoréduction.

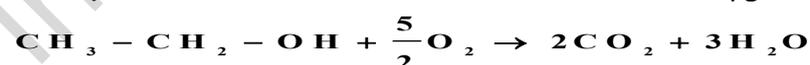
1. Oxydation complète : la combustion

Cette oxydation entraîne la destruction du squelette carboné.

Équation de la combustion d'un alcool dans le dioxygène de l'air :



Exemple: la combustion de l'éthanol dans le dioxygène de l'air :



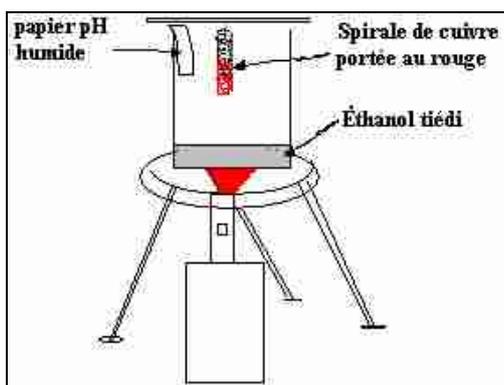
2. Oxydation ménagée:

Une oxydation est dite ménagée lorsqu'elle ne modifie pas le squelette carboné de la molécule

a. Oxydation ménagée en phase gazeuse: expérience de la lampe sans flamme

Dans un bécher, chauffons doucement quelques cm^3 d'éthanol: le liquide est bientôt surmonté d'un mélange d'air et de vapeur d'éthanol. Introduisons alors

au-dessous du liquide un fil de cuivre chauffé au rouge (voir fig ci-dessous)).

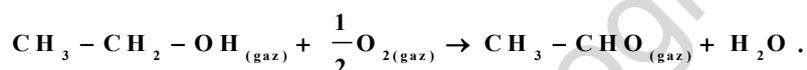


Observations : la spirale reste incandescente, le papier pH indique la présence d'acides. On sent une odeur fruitée.

Conclusion :

- L'éthanol et le dioxygène de l'air réagissent à la surface du cuivre, le dioxygène oxyde l'éthanol.
- La réaction est exothermique car elle maintient le fil de cuivre au rouge.
- L'odeur est caractéristique de l'éthanal, l'acide formé est de l'acide éthanoïque ou acétique.

Équation : Oxydation de l'éthanol en éthanal



Oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque



b. Oxydation ménagée en phase aqueuse

Les oxydants sont souvent les ions permanganate ou les ions dichromate en solutions acides.

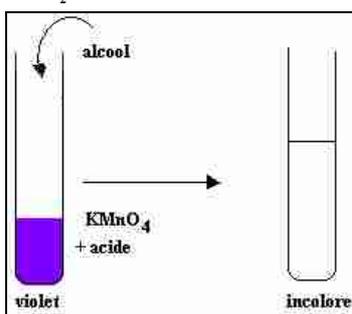
L'oxydation ménagée conduit à des résultats différents selon les classes d'alcools.

b-1 Oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide

➤ Oxydation ménagée d'un alcool primaire

Exemple: Le propan-1-ol

L'ion permanganate (violet) prend des électrons, se transforme en manganèse(II) (incolore) en provoquant une oxydation de l'alcool



Demi - équations d'oxydoréduction : il doit y avoir autant d'électrons pour l'oxydant que pour le réducteur (d'où les multiplications)



Equation de la réaction : on combine les deux demi - équations en enlevant les électrons



Le plus souvent, on utilise l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) pour acidifier la solution.

Conclusion : L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation de l'aldéhyde ayant le même squelette carboné

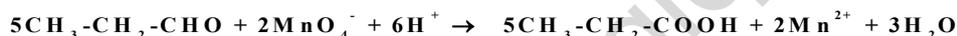
Remarque :

Si l'oxydant est en excès, il peut ensuite réagir avec l'aldéhyde formé et l'oxyder en acide carboxylique. Suivant les équations:

- Demi - équations d'oxydoréduction :



Equation de la réaction: On combine les deux demi- équations en enlevant les électrons



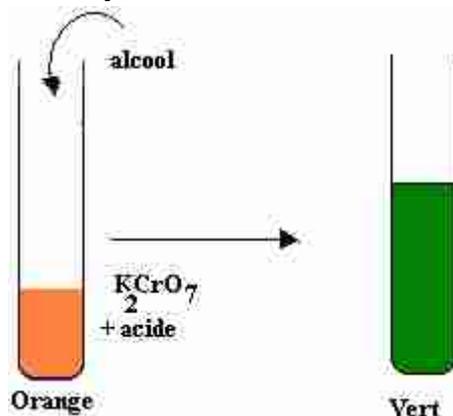
Conclusion : L'oxydation ménagée d'un aldéhyde conduit à la formation de l'acide carboxylique ayant le même squelette carboné.

b-2 Oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide

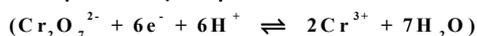
➤ **Oxydation ménagée d'un alcool secondaire**

exemple : Le propan-2-ol

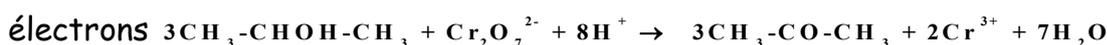
L'ion dichromate (orange) prend des électrons , se transforme en ion chrome(III) vert/bleu) en provoquant une oxydation de l'alcool.



Demi - équations d'oxydoréduction : il doit y avoir autant d'électrons pour l'oxydant que pour le réducteur (d'où les multiplications)



Equation de la réaction : on combine les deux demi- équations en enlevant les



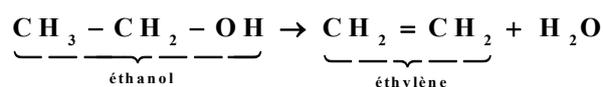
Conclusion : L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à la formation de la cétone ayant le même squelette carboné que l'oxydant soit en excès ou en défaut.

➤ Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire

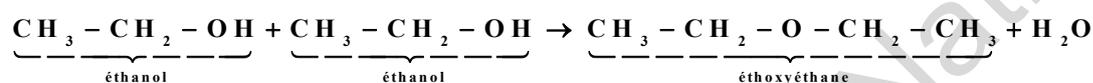
Un alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation ménagée.

VII. Réaction de déshydratation des alcools

- Intramoléculaire:



- Intermoléculaire:



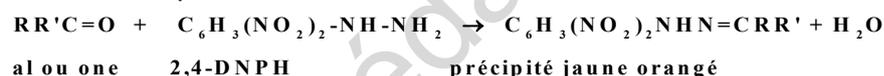
VIII. Identification des aldéhydes et des cétones

Les aldéhydes R-CO-H et les cétones R-CO-R' ont en commun le groupement C = O appelé **groupement carbonyle**, c'est ce qui permettra de les distinguer des autres composés par le **test à la DNPH**.

1- Tests de reconnaissance des carbonyles

Aldéhydes et cétones donnent un précipité jaune en présence de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

Suivant l'équation:



Ce test permet de reconnaître la fonction carbonyle, mais pas de différencier les aldéhydes et les cétones.

En revanche, il existe des tests de reconnaissance des aldéhydes : **la liqueur de Fehling, le réactif de Schiff et le nitrate d'argent ammoniacal (appelé aussi miroir d'argent)**.

2- Tests spécifiques des aldéhydes:

L'oxydation ménagée des alcools nous a montré que les aldéhydes peuvent subir une oxydation en acide carboxyliques. Par contre les cétones restent inaltérées. L'atome d'hydrogène que porte le groupement carbonyle dans les aldéhydes confère donc à ces composés un caractère réducteur que n'ont pas les cétones ; les tests différenciant les cétones des aldéhydes seront donc des réactions d'oxydations des aldéhydes.

a. Réactif de Schiff:

Le réactif de Schiff se prépare en faisant réagir du SO₂ sur une solution de fuchsine (colorant rouge violacé).

- Il est incolore.

- Il vire au rose par perte de SO_2

L'ajout d'aldéhyde le fait virer au rose violacé

- S'il est chauffé, il peut virer (teinte néanmoins plus rouge)

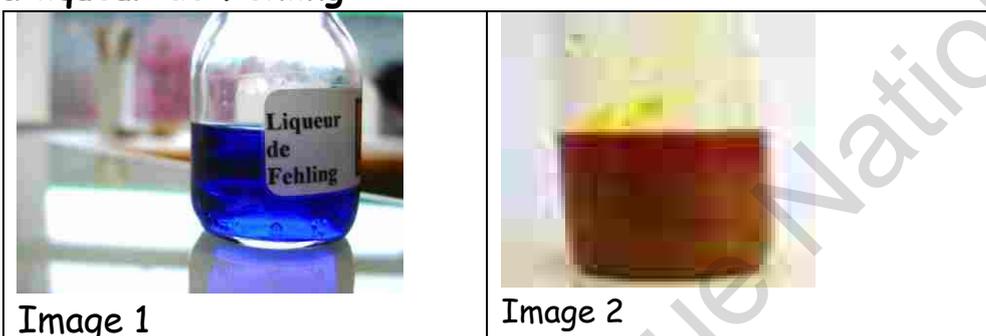
- Il vire en milieu basique

- Il peut virer par oxydation

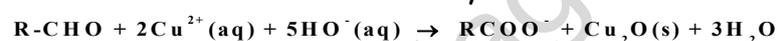
- Il peut également virer par ajout de certain alcool

Il convient d'utiliser le réactif de Schiff en milieu neutre (voir légèrement acide) et à froid. A cause de ces nombreux inconvénients, on préférera utiliser la liqueur de Fehling ou le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal).

b. La liqueur de Fehling



La solution de Fehling (ou liqueur de Fehling) est un complexe basique d'ion cuivre II (Cu^{2+}) par les ions tartrate ($-OOC-CHOH-CHOH-COO-$). La réaction de Fehling est une réaction caractéristique des aldéhydes. Au cours de la réaction, le cuivre oxyde l'aldéhyde pour donner un acide selon la réaction bilan d'oxydo-réduction générale :

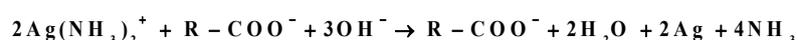
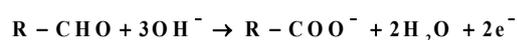
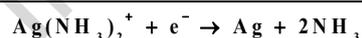


La liqueur de Fehling initialement bleue (image 1) précipite en un dépôt de couleur rouge brique à chaud (image 2).

c. réactif de Tollens

Le réactif de Tollens est une solution de l'ion complexe diamine argent $Ag(NH_3)_2^{+}$

Chauffé doucement en présence d'un aldéhyde, cet ion est réduit en argent métallique qui se dépose sur les parois du tube à essais, formant ainsi un miroir d'argent. L'ion argent est réduit en argent métal, l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate.



Exercices

Exercice 1 :

On considère un alcène A. On lui fait subir une réaction d'hydratation et on obtient essentiellement un corps B. L'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique du corps B produit un composé C de formule $C_5H_{10}O$ qui donne un test positif avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine).

- 1) Quelles sont les fonctions chimiques de B et de C ?
- 2) Ecrire pour chacun des corps A, B et C deux formules développées possibles et donner leurs noms.

Exercice 2 :

Une substance organique contient en masse : 60% de carbone, 26,7% d'oxygène et 13,3% d'hydrogène. Sa densité de vapeur par rapport à l'air est 2,07. Cette substance décolore l'ion permanganate en milieu acide en donnant un produit qui précipite en présence de DNPH mais ne donne pas de précipité avec la liqueur de Fehling. Identifier le composé étudié et le produit qu'il donne avec l'ion permanganate.

Exercice 3 :

Un mélange contient deux monoalcools A_1 et A_2 de même formule brute.

I. En présence d'un catalyseur convenable les deux alcools subissent une déshydratation conduisant au même alcène de formule brute C_3H_6 .

- 1) Nommer cet alcène et donner sa formule développée.
- 2) Quels sont les composés A_1 et A_2 . Donner leurs formules semi-développées.

II. Pour déterminer la composition du mélange, on soumet 6g de ce dernier à l'action prolongée d'un oxydant utilisé en excès.

- 1) Quelles sont les étapes de l'oxydation de A_1 et A_2 ?
- 2) Nommer les produits formés et indiquer un réactif pouvant les caractériser.
- 3) La masse totale des deux produits obtenus en fin d'oxydation est 6,2g. Quelle est la composition molaire du mélange étudié ?

Exercice 4 :

Soient les alcools suivants :

a) Ethanol b) Butan-2-ol c) Méthylpropan-2-ol d) Pentan-1-ol e) Propan-2-ol

1. Ecrire la formule semi-développée et indiquer la classe à laquelle appartient chacun de ces alcools.

2. On tente de procéder à une oxydation ménagée de chacun de ces alcools. Indiquer pour quelles molécules cette oxydation ménagée est possible et à quelle famille de molécules organiques appartient l'espèce chimique obtenue. Dans le cas des alcools secondaires, distinguer l'oxydation avec l'oxydant en défaut ou en excès.

3. Nommer chaque espèce chimique obtenue et écrire sa formule semi-développée.

Exercice 5 :

L'oxydation ménagée de certains alcools a permis d'obtenir les espèces chimiques suivantes :

- a) Méthanal b) Butanal c) Pentan-2-one d) Acide méthylpropanoïque
e) Propanone

1. Ecrire la formule semi-développée de chacune de ces espèces chimiques et indiquer la famille de molécules organiques à laquelle elle appartient.
2. Indiquez la classe de l'alcool qui a permis d'obtenir chacune de ces espèces chimiques et préciser si l'oxydant était en défaut ou en excès dans le cas d'un alcool primaire.
3. Nommer l'alcool ayant été oxydé dans chacun des cas et écrire sa formule semi-développée.

Exercice 6 :

L'étiquette d'un flacon d'alcool est en partie illisible. On peut encore lire sa masse molaire moléculaire : $M = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On réalise l'oxydation ménagée d'un échantillon de cet alcool pour en permettre l'identification.

1. Déterminer la formule brute de cet alcool.

Données : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Indiquer les noms et les formules semi-développées des alcools possibles.
3. Un test à la 2,4-DNPH avec quelques gouttes du produit obtenu par l'oxydation ménagée de l'alcool étudié, se révèle positif. Qu'observe-t-on ? Ce test suffit-il à identifier la famille du composé obtenu ? Pourquoi ?
3. En complément, on réalise un test à la liqueur de Fehling avec le produit obtenu : ayant chauffé quelques gouttes de ce produit avec 2 mL de liqueur de Fehling, on observe que l'aspect de la liqueur de Fehling ne change pas. Ce test est-il positif ? Quelle famille de molécules nous permet-il d'identifier ?
4. Quel(s) test(s) peut-on réaliser pour confirmer le résultat précédent ?
5. Quelle est alors la classe de l'alcool qu'on a oxydé ? Quel est son nom ?

Exercice : 7

1. Ecrire les formules semi-développées des alcools à 4 atomes de carbone. Donner leurs noms et leurs classes.
2. Donner les formules et les noms des produits éventuellement obtenus par oxydation ménagée de chacun de ces alcools.
3. On verse quelques mL de l'un de ces alcools dans un tube à essais et l'on procède à son oxydation ménagée avec quelques gouttes de dichromate de potassium en milieu acide.

Le(s) produit(s) organiques éventuellement obtenus est (sont) isolés afin de procéder à des tests :

- Test Fehling positif
- Test Schiff positif
- Test 2-4 DNPH positif
- Papier pH non acide

Quel(s) est(sont) les produits obtenus lors de l'oxydation ménagée ?

4. Sachant que le squelette carboné de l'alcool testé n'est pas ramifié, donner la formule semi-développée de cet alcool ainsi que les formules et les noms des produits obtenus par oxydation ménagée.

5. Ecrire la réaction d'oxydation ménagée de cet alcool par le dichromate de potassium. Comment peut-on constater que l'oxydation a eu lieu ?

6. Cet alcool a été préparé à partir d'un alcène. De quel alcène et de quelle réaction s'agit-il ?

Ecrire la réaction. Avez-vous une remarque à faire au sujet de cette préparation ?

Exercice : 8

Un alcool de formule brute $C_4H_{10}O$ 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. ($K^+ + MnO_4^-$) A donne le composé A_1 ; B ne réagit pas; C donne le composé C_1 .

1. Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères.

- Donner leur nom et leur classe.

- Quel est, des quatre isomères A, B, C, D, celui qui ne subit pas d'oxydation ménagée ? Pourquoi ?

2. On soumet ensuite les composés A_1 et C_1 à deux tests :

- test 1 à la 2,4-D.N.P.H et test n°2 à la liqueur de Fehling

- A_1 : test 1 positif et test 2 négatif

- C_1 : 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_1 correspond ce test ?

c. Sachant que C_1 ne possède pas de chaîne carbonée ramifiée, quels sont sa formule semi-développée et son nom ?

d. Quels sont la formule développée et le nom de A_1 ?

Exercice : 9

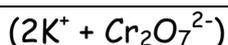
La combustion complète, par le dioxygène de l'air, de 0,1 mol d'un monoalcool saturé A: $C_nH_{2n+2}O$, a entraîné la formation de 6,72 L de dioxyde de carbone, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, et de 7,2 g d'eau.

1. Ecrire l'équation de combustion.

- A l'aide des données précédentes, établir la formule de cet alcool; montrer qu'elle est C_3H_8O .

- Donner la formule développée et le nom de chacun des isomères possibles.

2. Pour chacun des isomères trouvés, écrire l'équation-bilan de son oxydation ménagée par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide.



3. On dispose de deux réactifs :- une solution de 2,4- dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H.),-une solution du réactif de Schiff incolore.

Aide : Couple : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$.

- Que permettent de tester ces réactifs ?

- Ayant isolé l'entité chimique provenant de l'oxydation de A, peut-on, en utilisant ces réactifs, identifier sans ambiguïté l'alcool A ?

3. L'alcool a été obtenu par hydratation d'un alcène. Lequel ?

- Préciser si cette hydratation conduit à un ou plusieurs des isomères trouvés à la question 1).

- Donner les équations chimiques de cette hydratation.

Données : masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H :1 ; C :12 ; O :16

volume molaire dans les conditions normales de température et de pression : $V_m = 22.4 L.mol^{-1}$.

Exercice 10 :

1.) On considère l'alcool A suivant: $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$

1°) Donner le nom et la classe de cet alcool

2°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre cet alcool et l'acide éthanoïque. Préciser les caractéristiques de cette réaction et le nom du composé obtenu.

2.) Cette molécule d'alcool possède un carbone asymétrique. Indiquer lequel et représenter les formules spatiales des deux énantiomères.

3°) Donner un isomère de position et un isomère de fonction de A (FSD et nom).

4°) Quel est le composé (nom et formule) obtenu par oxydation ménagée de A.

CHAPITRE X: Acides carboxyliques et leurs dérivés

Les acides carboxyliques possèdent le groupement fonctionnel COOH. Ce sont des acides faibles au sens de Bronsted. Ils peuvent être transformés en produits dérivés tels que : **esters, anhydrides d'acides, halogénures d'acides, amides** et les nitriles.

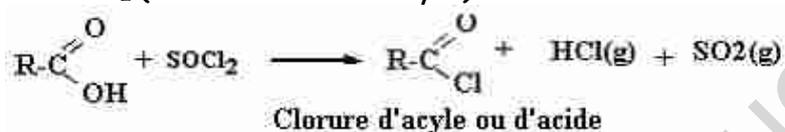
I. Les dérivés des acides carboxyliques

1. Les chlorures d'acyles

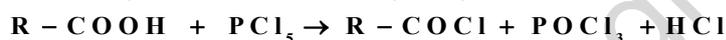
a. Obtention :

On peut les obtenir par l'action sur un acide de :

- SOCl_2 (chlorure de thionyle) :



- PCl_5 (pentachlorure de phosphore) :



- PCl_3 (trichlorure de phosphore) :



b. Nomenclature

Le nom d'un groupe acyle s'obtient en remplaçant la terminaison *oïque* de l'acide par la terminaison *oyle*.

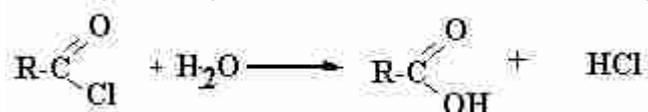
Exemple:

$\text{CH}_3\text{-COCl}$ (chlorure d'éthanoyle)

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ (chlorure de propanoyle).

Les chlorures d'acides possèdent une odeur irritante et sont souvent utilisés comme gaz lacrymogènes.

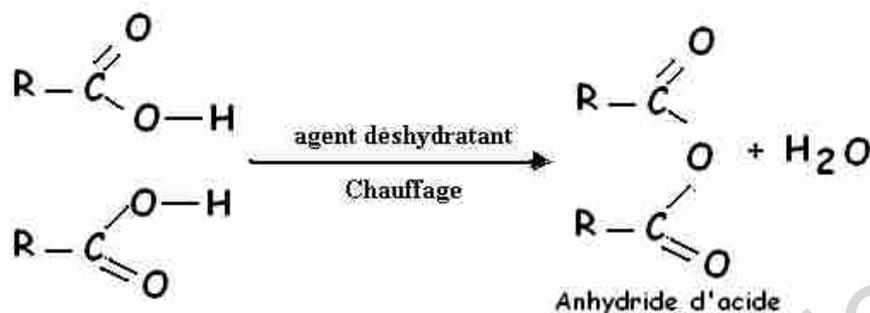
Les chlorures d'acides sont des composés sensibles en milieu aqueux, ils se décomposent pour redonner l'acide carboxylique correspondant :



2. Anhydrides d'acide:

a. Obtention :

Ils proviennent de la déshydratation intermoléculaire de deux molécules d'acide.



b. Nomenclature :

Le nom de l'anhydride est obtenu à partir des règles suivantes:

➤ Si les deux molécules d'acides déshydratés sont les mêmes (anhydrides symétriques), le mot **acide** est remplacé par **anhydride**.

Exemple: $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$: anhydride acétique (ou éthanóique).

➤ Si les deux molécules d'acides déshydratés sont différentes (anhydrides mixtes), le nom de l'anhydride devient de la forme: **anhydride alcanoïque alcanoïque**, ou les deux derniers mots correspondant aux noms de la chaîne carbonée des 2 acides dont est issu l'anhydride, l'ordre étant l'ordre alphabétique.

Exemple : $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-C}_2\text{H}_5$: anhydride éthanóique propanóique.

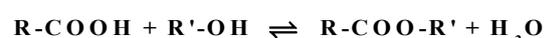
II. Estérification et hydrolyse de l'ester

A. Estérification :

Les esters sont en général des liquides (à pression et température usuelles), assez volatils, à odeur fruitée et très peu solubles dans l'eau (contrairement aux acides et aux alcools dont ils dérivent).

1. Equation de la réaction

L'estérification est la réaction qui permet d'obtenir un ester. On peut, pour cela faire réagir un acide carboxylique R-COOH avec un alcool R'-OH . Cette réaction conduit à un ester R-COO-R' et de l'eau suivant l'équation:



La réaction en sens inverse entre l'ester et l'eau qui conduit à un alcool et à un acide carboxylique est appelée hydrolyse de l'ester et se produit simultanément.

2. Rendement d'estérification :

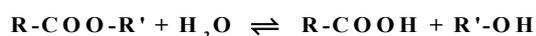
Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue n_{ef} et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale n_T .

B. Hydrolyse

1. Equation de la réaction

L'hydrolyse de l'ester entre l'ester et l'eau conduit à un alcool et à un acide carboxylique.

C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle se produit simultanément avec l'estérification.



2. Rendement d'hydrolyse :

Le rendement d'hydrolyse est le rapport entre la quantité de matière d'acide effectivement obtenue n_{ef} et la quantité de matière d'acide que l'on obtiendrait si la réaction était totale n_T .

C. Méthode expérimentale permettant de suivre l'évolution de la transformation

Pour suivre l'évolution de ces transformations On mélange l'acide carboxylique et l'alcool et on dose à des dates t l'acide présent dans le milieu réactionnel. La connaissance des quantités de matière d'acide initiale et à l'instant t permet de déterminer le taux d'avancement de la réaction.

Pour l'estérification, considérons l'exemple d'un mélange équimolaire d'acide éthanóique et d'éthanol (alcool primaire). Le tableau d'avancement est:

Equation chimique		$R-COOH + R'-OH \rightleftharpoons R-COO-R' + H_2O$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière		En mol	
Etat initial	0	n_0	n_0	$n(est)_0=0$	$n(H_2O)_0=0$
En cours de réaction	x	$n(ac) = n_0 - x$	$n(al) = n_0 - x$	$n(est)=x$	$n(H_2O)=x$
Etat final	x_f	$n(ac)_f = n_0 - x_f$	$n(al) = n_0 - x_f$	$n(est)_f=x_f$	$n(H_2O)_f=x_f$

D'après l'équation, le réactif limitant est celle dont la quantité initiale n_0 est la plus faible.

$x_{max} = n_0$. Taux d'avancement : $\tau = x / x_{max}$

Au bout d'un certain temps, x est constant, on a atteint l'état d'équilibre :

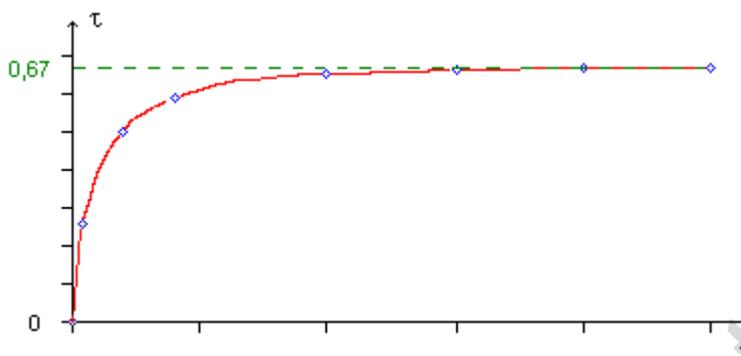
$\tau_{eq} \approx 67\%$ (par ex)

A l'équilibre, les 2 réactions se compensent, leurs vitesses sont les mêmes.

On a donc $x = n_0 - n(ac)$. La quantité de matière d'acide à la date t est déterminée par dosage d'un échantillon du milieu réactionnel.

$$x_{\max} = n_0 \tau = \frac{x}{x_{\max}} \Rightarrow \tau = \frac{x}{n_0}$$

L'allure de la courbe $\tau = f(t)$ est donnée ci-dessous.

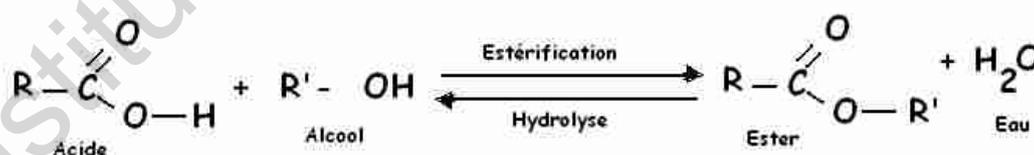


D. L'équilibre d'estérification-hydrolyse.

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse d'un ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre

Ces deux réactions se limitent mutuellement puisque l'ester produit par la réaction d'estérification est détruit en partie par la réaction d'hydrolyse. Inversement, l'acide et l'alcool produits par la réaction d'hydrolyse sont consommés en partie par la réaction d'estérification.

Par conséquent, estérification et hydrolyse constituent une réaction réversible conduisant à un équilibre chimique où les quatre composés coexistent dans des proportions constantes (en fait il s'agit d'un équilibre dynamique durant lequel les deux réactions continuent d'avoir lieu mais avec des vitesses égales). L'équation s'écrit :



• Estérification

La constante d'équilibre K s'écrit: $K = \frac{[\text{R-COO-R}]_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{R-COOH}]_{\text{éq}} [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}}}$, ou

$$K = \frac{(n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}})}{(n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}})}$$

- **Hydrolyse :**

$$K = \frac{[\text{R-COOH}]_{\text{éq}} [\text{R'OH}]_{\text{éq}}}{[\text{R-COO-R}]_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \frac{(n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}})}{(n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}})}$$

Ici, l'eau ne joue pas le rôle de solvant. Par conséquent, elle intervient dans l'expression de K.

E. Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester

Ces deux réactions sont:

- **lentes,**
- **limitées** par leur réaction inverse (l'estérification est limitée par l'hydrolyse de l'ester formé),
- **athermiques.** Elles ne nécessitent pas d'apport d'énergie thermique (chaleur) pour se produire et ne dégagent pas d'énergie thermique. Ce qui ne signifie pas qu'un apport d'énergie thermique soit sans effet sur ces transformations comme nous le verrons plus loin.

F. Influence de certains facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters

Ces facteurs peuvent modifier la vitesse de réaction ou la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

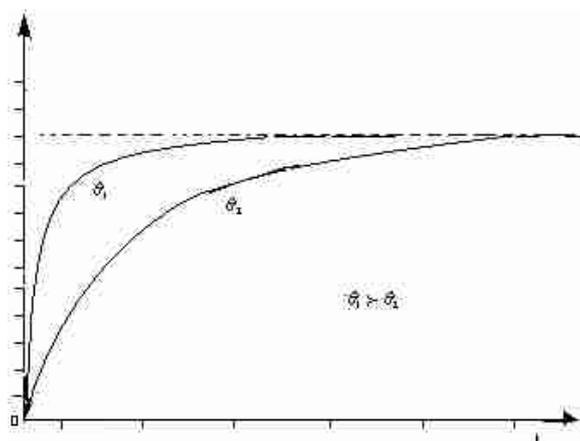
1. Influence de la température

a. Sur le taux d'avancement final (composition à l'équilibre)

Une modification de la température du milieu réactionnel est sans influence sur le taux d'avancement final. Cela est dû au fait que ces réactions sont athermiques. Cela signifie aussi que la constante d'équilibre est indépendante de la température, contrairement à ce qui est observé pour la grande majorité des autres transformations.

b. Sur la cinétique des transformations

Qu'il s'agisse de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester, une élévation de la température du milieu réactionnel augmente la vitesse de réaction. Cela signifie que l'équilibre est atteint plus rapidement (sans que la composition à l'équilibre soit modifiée).



2. Influence d'un catalyseur

Les ions oxonium (H_3O^+ ou plus simplement H^+) 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.

3. Influence de la concentration: (composition initiale)

$n(\text{ac})_i$ (mol)	5	2	1	1	1
$n(\text{al})_i$ (mol)	1	1	1	2	5
τ (éq)	95	85	67	85	95

Le taux d'avancement final (donc la composition du système à l'équilibre) dépend de la composition initiale du système. Le tableau de valeurs donné ci-contre, concernant un mélange d'acide éthanoïque et d'éthanol (alcool primaire) permet de comprendre cette influence. On observe que, par rapport au réactif limitant, plus la quantité de matière de l'autre réactif (en excès) est importante plus le taux d'avancement final est grand, donc plus il y a d'ester formé. La même remarque est valable (avec des valeurs numériques différentes) pour la réaction d'hydrolyse de l'ester.

4. Influence de la nature des réactifs

Le rendement de l'estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé mis en jeu. En revanche, il dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé.

Pour des mélanges initiaux équimolaire en acide carboxylique et alcool, le rendement de synthèse de l'ester est de :

$\eta = 67\% = 2/3$	pour un alcool primaire
$\eta = 60\% = 3/5$	pour un alcool secondaire
$\eta = 5\% = 1/20$	pour un alcool tertiaire

Pour des mélanges initiaux équimolaire en ester et eau, le rendement d'hydrolyse est de :

$\eta = 1/3$	pour un alcool primaire
$\eta = 2/5$	pour un alcool secondaire
$\eta = 19/20$	pour un alcool tertiaire

5. Déplacement de l'équilibre chimique

Pour déplacer l'équilibre chimique dans le sens d'un meilleur rendement en ester, on peut :

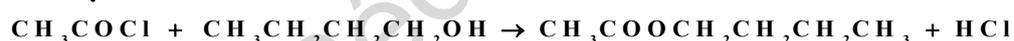
- Introduire l'un des réactifs en excès.
- Extraire l'ester ou l'eau au fur et à mesure de leur formation.
- Remplacer l'acide par l'un de ces dérivés : le chlorure d'acyle ou l'anhydride d'acide.

• Estérification d'un alcool par un dérivé d'acide :

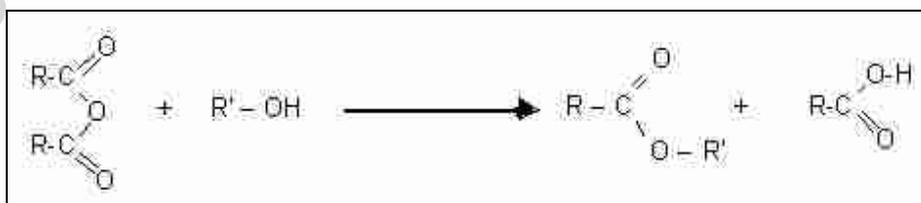
• **Par un chlorure d'acyle** : Les chlorures d'acyle réagissent avec les alcools de façon rapide, totale et très exothermique, pour donner un ester et du chlorure d'hydrogène



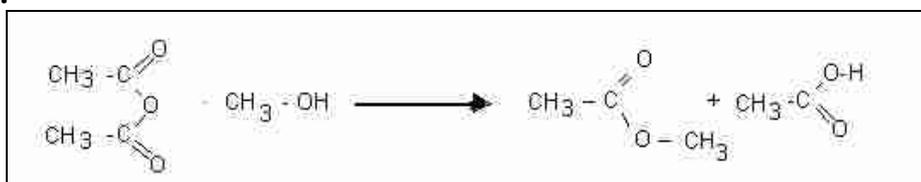
Exemple :



• **Par un anhydride d'acide** : Les anhydrides d'acide sont moins réactifs que les chlorures d'acyle, mais nettement plus que les acides ; en effet, ils réagissent à température modérée (50°) avec les alcools pour former un ester et l'acide dont ils dérivent, suivant la réaction totale d'équation



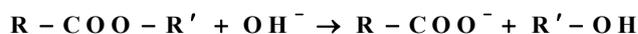
Exemple :



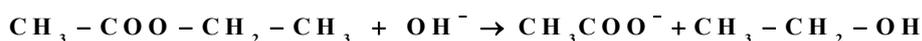
III. Saponification

1. sur un ester

La saponification d'un ester résulte de l'action des ions hydroxyde OH^- (base forte) sur cet ester ; elle donne un alcool et un ion carboxylate selon l'équation-bilan :



Exemple :



éthanoate d'éthyle

ion hydroxyde

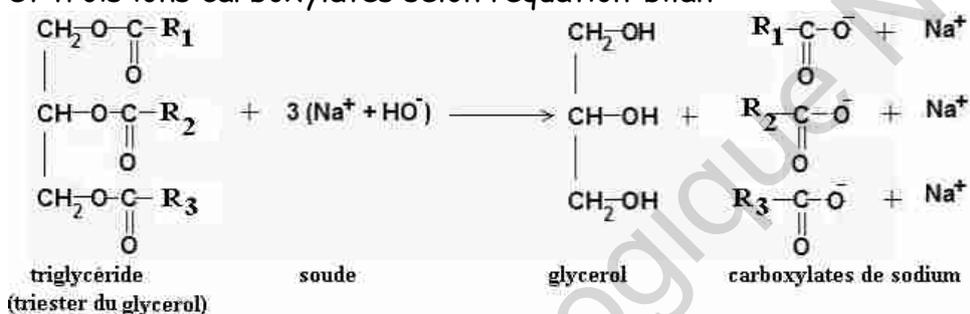
ion éthanoate

éthanol

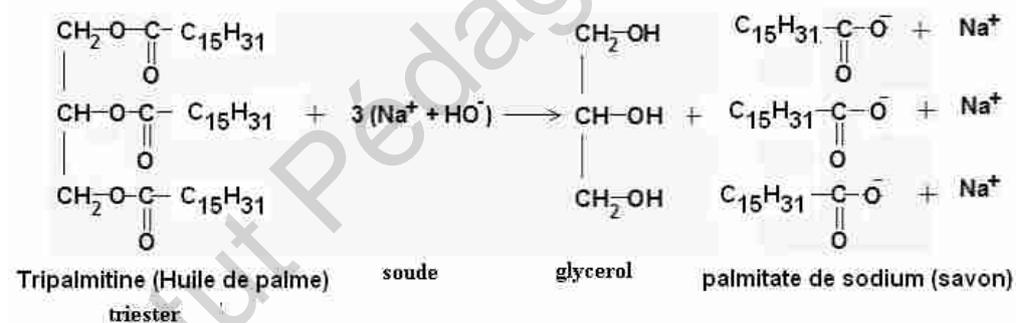
1. sur un triester

Les corps gras liquides (huiles) ou solide (graisses) sont constitués essentiellement de triesters du glycol, aussi appelés triglycérides.

L'hydrolyse basique ou saponification d'un triester du glycol donne du glycérol et trois ions carboxylates selon l'équation-bilan :



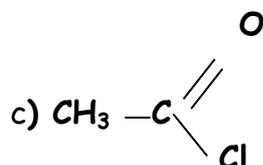
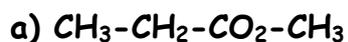
Exemple :



Exercices

Exercice: 1

Les formules semi-développées de 5 composés chimiques sont:



1. Pour ces 5 composés, plusieurs sont des dérivés des acides carboxyliques. Donner le nom et le groupe fonctionnel de chaque dérivé d'acide trouvé.

2. Le composé de formule e) est préparé au laboratoire à partir d'un acide carboxylique RCO_2H et de chlorure thionyle de formule SOCl_2 .

2.1 L'équation de la réaction est :



Ecrire l'équation semi-développée de l'acide.

Au cours de cette préparation, le rendement de la réaction a été égal à 95%

Calculer la masse de composé c) qui peut être obtenue à partir de 100mL d'acide de masse volumique égale à 1050Kg/m^3 .

Masses molaires atomiques:



3. Quel composé chimique parmi les cinq cités au début de l'exercice, peut être utilisé pour préparer l'ethanamide ? Ecrire l'équation de la réaction

Exercice:2

1. L'hydrolyse d'un ester E produit deux corps A et B.

La combustion complète de 1 mole de A de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ nécessite 6moles de O_2 et produit 90g d'eau et 176g de CO_2 .

a- Ecrire l'équation-bilan de combustion.

b- Déterminer la formule brute de A.

c- Quelles sont les formules semi-développées possibles de A?

L'oxydation ménagée de A conduit à un corps A' qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal.

a- Quelle est la fonction chimique de A' sachant que sa molécule ne contient pas de groupement carboxyle?

b- En déduire les formules semi-développées et les noms de A et A'.

2. Le corps B réagit avec le chlorure de thionyle SOCl_2 suivant la réaction :



L'action de C sur l'aminoéthane (ou méthylamine) produit de la N-méthyléthanamide.

3. En présence d'un déshydratant comme P_4O_{10} , $\text{B} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{H}_2\text{O}$. Indiquer les noms et formules semi-développées de B, C, D et E.

Comment appelle-t-on la réaction entre l'ester E et une solution de potasse ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$)? Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit obtenu.

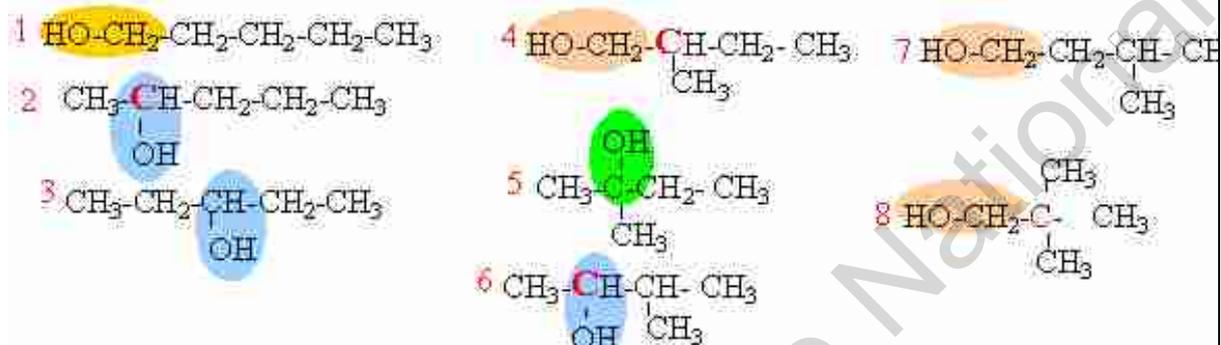
Exercice:3

masses atomiques molaires g /mol : H=1 ; C=12 ; O=16

L'éthanoate d'isoamyle a une forte odeur de banane mûre. Pour le synthétiser on utilise un acide A et un alcool B nommé isoamylique de formule brute $C_5H_{11}OH$.

1. Donner la structure de Lewis et le nom de l'acide carboxylique A.

2. Il existe 8 molécules de formule brute $C_5H_{11}OH$ possédant une fonction alcool.



Les molécules 1, 4, 8 sont isomères. De quel type d'isomérisation s'agit-il ?

Les molécules 4, 5, 6, 7 sont isomères. De quel type d'isomérisation s'agit-il ?

Rechercher les molécules possédant un carbone asymétrique.

Indiquer la classe d'alcool pour les molécules 4, 5, 6, 7

3. L'alcool isoamylique est l'alcool primaire ne possédant pas de carbone asymétrique et ne portant qu'une seule ramification. Donner son nom dans la nomenclature systématique.

Ecrire la réaction entre A et B.

Donner les caractéristiques d'une réaction d'estérification

Pourquoi est-il conseillé de chauffer lors de la réaction.

Donner le nom d'un catalyseur possible. Quel est son rôle.

4. On fait réagir 15 g de A avec 22 g de B. La limite théorique de cette réaction est d'environ 66,7% d'ester au départ d'un mélange équimolaire. Calculer la composition théorique massique quand la réaction est terminée.

Exercice 4 :

Diallo et Issa discutent d'une réaction d'estérification avec un alcool primaire, qui donne à l'équilibre $\frac{2}{3}$ mol d'ester si on part de 1 mol d'acide et 1 mol d'alcool.

I. Pour obtenir le propanoate d'éthyle Diallo propose de partir d'acide propanoïque et d'éthanol ; Issa propose de partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol. Qui a raison ?

II. Quelle serait la composition du mélange final s'ils partaient de :

1) $\frac{1}{3}$ mol d'acide et $\frac{1}{3}$ mol d'alcool ?

2) $\frac{1}{3}$ mol de chlorure d'acide et $\frac{1}{3}$ mol d'alcool ?

3) $\frac{1}{2}$ mol de chlorure d'acide et 1 mol d'alcool ?

4) $\frac{1}{2}$ mol d'anhydride d'acide et $\frac{1}{2}$ mol d'alcool ?

Exercice 5 :

Dans un récipient on introduit 7,2g d'eau pure et 40,8g d'éthanoate de méthyle : $\text{CH}_3\text{-COO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$

Le mélange est porté à la température de 100°C .

1. Calculer le nombre de mole d'eau et d'ester utilisés.

2.1) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit entre l'eau et l'ester et nommer les produits obtenus.

2.1) L'augmentation de température favorise-t-elle l'hydrolyse, L'estérification, Justifier.

3.) A l'équilibre, la masse d'ester présent dans le mélange est de 24,48g. déterminer :

3.1) La composition du mélange à l'équilibre.

3.1) La constante d'équilibre K.

3.3) Le rendement de la réaction.

4.) On ajoute au mélange précédent, en état d'équilibre, une masse m d'eau. Dans quel sens se déplace l'équilibre ? On donne $C=12\text{g/mol}$; $H=1\text{g/mol}$; $O=16\text{g/mol}$

Exercice 6 :

1. On mélange $18,3\text{ cm}^3$ d'acide éthanoïque, $29,3\text{cm}^3$ de but-1-ol et une goutte d'acide sulfurique concentré. Le mélange est versé dans un tube scellé

A $t = 0$ le tube est placé dans une étuve à 100°C .

A $t = 1\text{h}$, le tube est sorti de l'étuve, puis placé pendant quelques minutes dans de l'eau glacée. Le tube est ouvert, le dosage par la soude de cette solution maintenue à 0°C montre qu'il reste $0,12\text{ mol}$ d'acide éthanoïque dans le tube

a. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et le butan- 1- ol

b. Déterminer la quantité de matière d'acide éthanoïque et du butan -1 -ol présente dans le tube à $t=0$.

c. Déterminer la quantité de matière de chacun des composés présents dans le tube à $t= 1\text{h}$. En déduire le rendement de la réaction à cette date.

d. Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré. Pourquoi le dosage est effectué à 0°C ?

2. Indiquer une autre réaction permettant de préparer l'éthanoate de butyle plus rapidement et avec un meilleur rendement. Ecrire l'équation correspondante et nommer les réactifs.

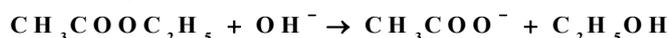
Données : masse volumique de l'acide éthanoïque = 1049kg/m^3 , sa masse molaire 60g/mol .

masse volumique du butan -1-ol = 809kg/m^3 , sa masse molaire = 74g/mol

Exercice 7 :

A l'instant $t = 0$, on mélange 1L d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration $C_1 = 10 \text{ mmol/l}$ avec 1L d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Le mélange est alors le siège d'une réaction totale et lente appelée réaction de saponification.

Cette réaction a pour équation - bilan :



1. Calculer la concentration molaire des ions hydroxyde dans le mélange à l'instant $t=0$
2. Par dosage de prélèvements, on détermine la concentration molaire en ions hydroxyde à différentes dates t :

t (mn)	2	4	6	8	10	12	14	16
$[\text{OH}^-] \times 10^{-4}$ (mol/l)	37	27	19	15	12,5	11	10	9
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times 10^{-4}$ (mol/l)								

Recopier et compléter le tableau précédent

3. Représenter graphiquement la concentration molaire en éthanol formé.
Echelle : 1cm pour 1 min 1cm pour $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
4. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la vitesse instantanée de formation de l'éthanol à cet instant. On l'exprimera en mol/l/h
Déterminer la composition du système pour $t = 2 \cdot t_{1/2}$ et $t = 3 \cdot t_{1/2}$

CHAPITRE XI : Les amides

I. Structure générale des amides

Un amide est un composé organique **dérivé d'un acide carboxylique**. Un amide possède un atome d'**azote** lié sur son **groupement carbonyle**. Les amides sont un groupe important dans la biochimie, parce qu'ils sont en partie responsable de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines.

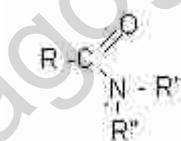
Leur formule:

II. Les classes d'amides

les amides peuvent être classées en trois familles, primaires, secondaires ou tertiaires, selon le nombre de groupement **R-C=O** lié à l'atome d'azote:

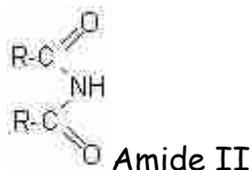
- Les amides primaires, de forme **RCONH₂**, **RCONHR₁** ou **RCONR₁R₂**, avec un seul groupement **R-C=O** lié à l'azote.

•



- Les amides secondaires de forme **(RCO)₂NH** ou **(RCO)₂NR'**, avec deux groupements **R-C=O** lié à l'azote.

•



- Les amides tertiaires, de forme **(RCO)₃N**, avec trois groupements **R-C=O** lié à l'azote.



Attention, contrairement à ce qui est parfois rencontré dans la littérature, ce classement tient en compte uniquement le nombre de **groupement R-C=O** liés à l'atome d'**azote**, et pas des éventuels groupement **alkyles** qui pourraient y être liés.

III. Etude des amides primaires:

Formule brute	Formule développée
$C_nH_{2n+3}ON$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array} $

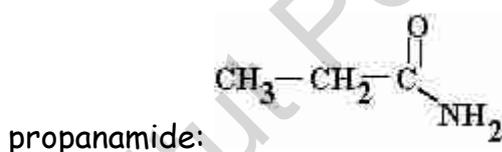
Les amides primaires peuvent être:

- non substitués à l'azote, et donc de la forme **RCONH₂**
- monosubstitués (amides N-substitués), et donc de la forme **RCONHR₁**
- disubstitués (amides N,N-disubstitués), et donc de la forme **RCONR₁R₂**

Nomenclature:

Le nom des amides primaires non substitués est celui de l'acide carboxylique correspondant en substituant la terminaison **oïque** par la terminaison **amide** (et en enlevant le terme acide).

Exemple:



Les amides primaires substitués sur l'atome d'azote sont nommés en faisant précéder le nom de l'amide de la lettre N suivie du nom du groupe substituant. S'il y en a plusieurs, chacun est précédé de N et ils sont énoncés dans l'ordre **alphabétique**.

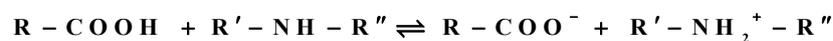
Exemple:

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} $ <p>N-éthyléthylamide</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ <p>N-éthyl-N-méthylpropanamide</p>
---	--

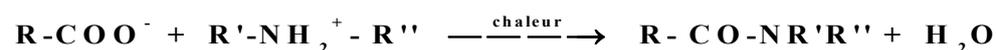
VI. Obtention des amides

1. partir d'acide

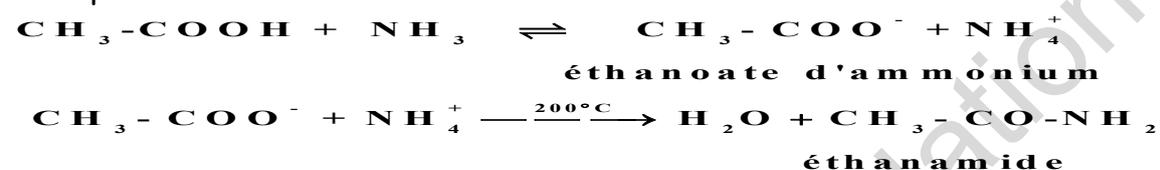
La réaction entre un acide carboxylique et l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire est une réaction acide - base classique donnant un carboxylate d'alkyl ammonium.



Mais le sel obtenu peut subir une déshydratation par chauffage:



Exemple:



2. partir d'un chlorure d'acide:

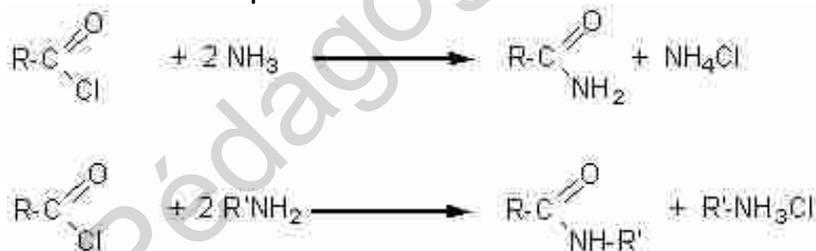


Exemple

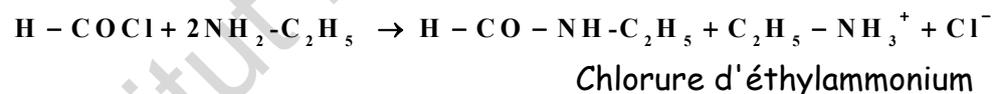


Chlorure d'éthanoyle éthanamide

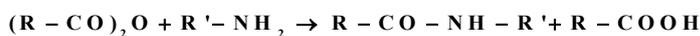
Si HCl ne se dégage pas, il réagit avec l'amine pour donner un sel de sorte qu'il faut deux molécules d'amine pour obtenir une molécule d'amide.



Exemple:



3. partir d'un anhydride d'acide



Exemple :



Exercice d'application : Nommez les molécules suivantes:

- $CH_3-CO-NH_2$
- $CH_3-CH_2-CO-NH_2$
- $CH_3-CH_2-CO-NH-CH_3$
- $CH_3-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_3$

Exercices de synthèse

Exercice 1:

On considère une solution S d'une amine notée B.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction de B avec l'eau:

2) On dose un volume $V = 10\text{ml}$ de la solution S à l'aide d'une solution S' d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 5.10 \text{ mol/l}$.

2-1) Ecrire l'équation de la réaction de ce dosage.

2-2) L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on verse $V_a = 20\text{ml}$ de la solution S' d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration volumique molaire de solution S.

2-3) Sachant que le pH de la solution S vaut 11,8; déterminer le pKa du couple acide base.

3) Pour obtenir 1L de la solution S' d'acide chlorhydrique, on dilue un volume V_0 d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique de masse volumique 1190g/l à 30% en masse d'acide chlorhydrique. Calculer V_0 .

4) On obtient 0,5L de la solution S en dissolvant 2,25g de cette amine. Quelle est la masse molaire de cette amine B. Donner les formules semi-développées possibles de B. Préciser leurs classes et leurs noms.

5) On fait réagir l'anhydride éthanique avec l'amine primaire ayant la formule brute de B. Ecrire l'équation de cette réaction et nommer les produits obtenus et préciser leurs fonctions.

On donne: $C = 12\text{g/mol}$ $N = 14\text{g/mol}$ $H = 1\text{g/mol}$ $Cl = 35,5\text{g/mol}$.

Exercice 2:

Dans un erlenmeyer sec on introduit 12 g de propan-1-ol et 12 g d'acide éthanique. On porte ce mélange à 100°C avec un dispositif de chauffage à reflux, dont la température est alors maintenue constante.

1. Donner les formules semi-développées du propan-1-ol et de l'acide

acétique.

2. Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées.

Nommer l'ester formé. Quelles sont les caractères de cette réaction ?

3. Quel est le rôle du chauffage à reflux.

4. Calculer les quantités de matière des réactifs introduits au départ dans l'erenmeyer.

5. Au bout de 10 heures de fonctionnement, on extrait un échantillon du mélange à 100°C. On fait une trempe puis un dosage de l'acide restant. Il reste 7,4 g d'acide.

Calculer la quantité d'ester formé à cet instant.

Quel est le rôle de la trempe

6. Au bout de 20 heures de fonctionnement par la méthode précédente on trouve qu'il reste 6,1 g d'acide.

Calculer la quantité d'ester formé à cet instant.

Quel est le pourcentage d'ester formé?

Sachant qu' à partir d'un mélange équimolaire en alcool primaire et en acide le rendement de l'estérification est de 66,7%, l'équilibre est-il atteint ?

7. Définir et calculer les vitesses moyennes de formation de l'ester entre les dates $t=0$ et $t=10$ heures et entre les dates $t=0$ et $t=20$ heures.

Donner une méthode permettant d'augmenter cette vitesse

8. Sachant que les températures d'ébullition des corps en présence sont ester 101°C; acide 118°C; alcool 97°C, eau 100°C

Donner une méthode permettant d'augmenter la quantité d'ester obtenue à l'équilibre. Masses atomiques molaires g /mol : H=1 ; C=12 ; O=16

Exercice :3

On étudie la réaction entre l'acide méthanoïque et le méthanol. Dans plusieurs récipients on mélange une masse $m_1 = 2,3$ g d'acide et une masse m_2

= 1,6 g d'alcools. Les récipients sont scellés et placés dans une étuve à 50°C. Au bout de 24 heures on constate que la masse restante $m = 0,76$ g d'acide est constante.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction en écrivant les formules semi-développées.

2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?

3. Définir et calculer le rendement en ester.

4. Comment à partir des mêmes réactifs augmenter le rendement

5. On réalise la synthèse du même ester en remplaçant l'acide méthanoïque par un dérivé d'acide (chlorure ou anhydride). On utilise la même masse de méthanol.

- Donner le nom et la formule chimique semi-développée des nouveaux réactifs utilisés
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'alcool et l'anhydride méthanoïque.
- Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- Calculer la masse maximale d'ester que l'on peut former et la masse d'anhydride qu'il faut utiliser.

Masses atomiques molaires g /mol : H=1 ; C=12 ; O=16

Exercice :4

1. Un alcool industriel contient deux isomères (A) et (B) de formule brute $C_5H_{11}OH$.



le nom courant de l'alcool(A) est alcool isoamylique.

2. Donner le nom systématique de (A) et (B) et leur classe.

Quelle isométrie présentent-ils ?

- Préciser celui qui possède un carbone asymétrique et donner sa propriété

physique.

- Représenter les deux énantiomères

3. On mélange 12 g d'acide éthanóique avec 17,6 g de (A), on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique et on chauffe à reflux.

- Donner le nom de cette réaction et ces 3 propriétés caractéristiques.

- Quels sont les rôles de l'acide sulfurique et du chauffage.

- Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom du produit organique formé. A t-il une odeur particulière ?

- Calculer la quantité initiale exprimée en mole de chaque réactif.

- L'analyse du milieu réactionnel au bout d'une heure montre que la masse de produit organique formé est de 13 g. Calculer le rendement pratique. Que peut-on en conclure.

- Comment peut-on augmenter le rendement de cette réaction à partir des mêmes réactifs (donner deux réponses).

- Comment peut-on augmenter le rendement en changeant l'un des réactifs

4. On utilise le produit (B). Par réaction ménagée avec une solution diluée de dichromate de potassium acidifiée on obtient un produit C. Citer deux réactifs qui permettent d'identifier C.

- Quel est le nom systématique du produit C.

- Ecrire les demi équations redox puis la réaction d'oxydoréduction du produit (B), (R-CH₂OH) par l'oxydant.

- On ajoute dans la solution précédente un excès de dichromate de potassium en milieu acide, on obtient un produit final (D). Quelle est sa fonction ? Quel est son nom systématique ?

Données : masse atomique molaire (g/mol) C=12 ; H=1 ; O=16 .

masse molaire des alcools : 88 g/mol ; de l'acide éthanóique 60 g/mol

couple redox Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺.

Exercice : 5

Données :

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $pK_e = 14$.

masses atomiques molaires (g/mol) : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

masse volumique du propan-1-ol : 0,80 g / mL

On étudie la cinétique de formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol. On maintient à la température constante, sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3... 7 contenant chacun un mélange de 0,50 mol d'acide éthanoïque et de 0,50 mol de propan-1-ol. Ces tubes sont tous préparés à l'instant $t = 0$ et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange; on peut en déduire la quantité d'ester restant dans le mélange. A $t = 1$ heure, dosage du tube n° 1; à $t = 2$ heure, dosage du tube n° 2,....

1- La réaction d'estérification

a- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

b- On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

c- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date t en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

2- Titrage de l'acide restant

A la date t considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5 mL que l'on verse dans un bécher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1 \text{ mol / L}$. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ.

a- Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage.

b- Rappeler la définition de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque. En

déduire l'expression de la constante d'équilibre K associée à la réaction de titrage. Calculer la valeur numérique de K . Cette réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?

c- Pour l'erenmeyer n° 1, le volume de la solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

· 3- Cinétique de la réaction d'estérification

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers a permis de tracer la courbe suivante :



L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière X d'ester formé.

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminer l'avancement maximal X_{\max} ainsi que l'avancement à l'équilibre X_{eq} . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement de la réaction.

b Rappeler l'expression de la vitesse volumique v d'une réaction. Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ? Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

c- Calculer la constante d'équilibre k de cette réaction d'estérification.

Exercice 6 :

I. On considère un composé organique A de formule brute $C_xH_yO_2$.

Déterminer la formule brute de A , sachant que les pourcentages massiques

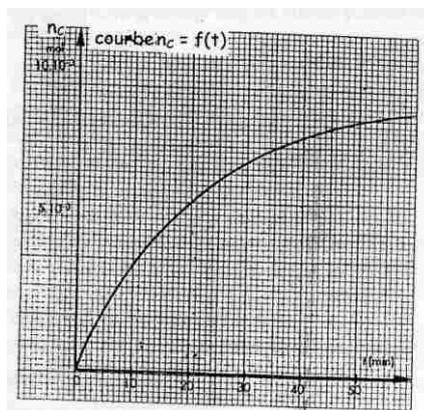
sont 26,08% de carbone, 4,34% d'hydrogène et 69,56% d'oxygène.

II. A la date $t=0$, on fait réagir le composé A (l'acide méthanoïque) avec un composé organique B, on obtient un corps C de formule brute $C_nH_{2n}O_2$ et de l'eau.

1. Quel est le nom de cette réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?
2. Le corps C obtenu a pour formule $C_5H_{10}O_2$. Déterminer ses formules semi développées possibles en précisant le nom du composé correspondant à chaque formule.
3. On suit l'évolution de la réaction en fonction du temps et on obtient la courbe $n_C = f(t)$. Définir la vitesse de formation du corps C et calculer sa valeur à l'instant $t = 25$ min
4. Le composé B donne par oxydation ménagée un corps D qui donne un précipité jaune avec la 2-4 DNPH et qui donne un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling. Ecrire la formule semi développée du composé B sachant qu'elle est linéaire, ainsi que celle du composé C et donner leurs noms.

III. On fait réagir l'acide méthanoïque A avec une amine E. en chauffant fortement le corps G obtenu il se forme de l'eau et un amide F de formule brute C_3H_7ON .

1. Quelles sont les formules semi développées possibles de E ?
2. Sachant que E est une amine primaire, écrire la formule semi développée de l'amide F et donner son nom.



BIBLIOGRAPHIE

Physique 6^{ème} année

Guide du professeur (IPN)

ABC du BAC Chimie

Nathan

Chimie T^{erm} S Collection Durupthy

Hachette

Chimie Term C et E Collection Eurin-Gié

Hachette

Chimie Term C , D et E Collection Blain-Faye-Martin

Magnard

Physique et chimie 3^{ème} Sigma

Md Ali edition

Chimie S E Collection annabac

Hatier