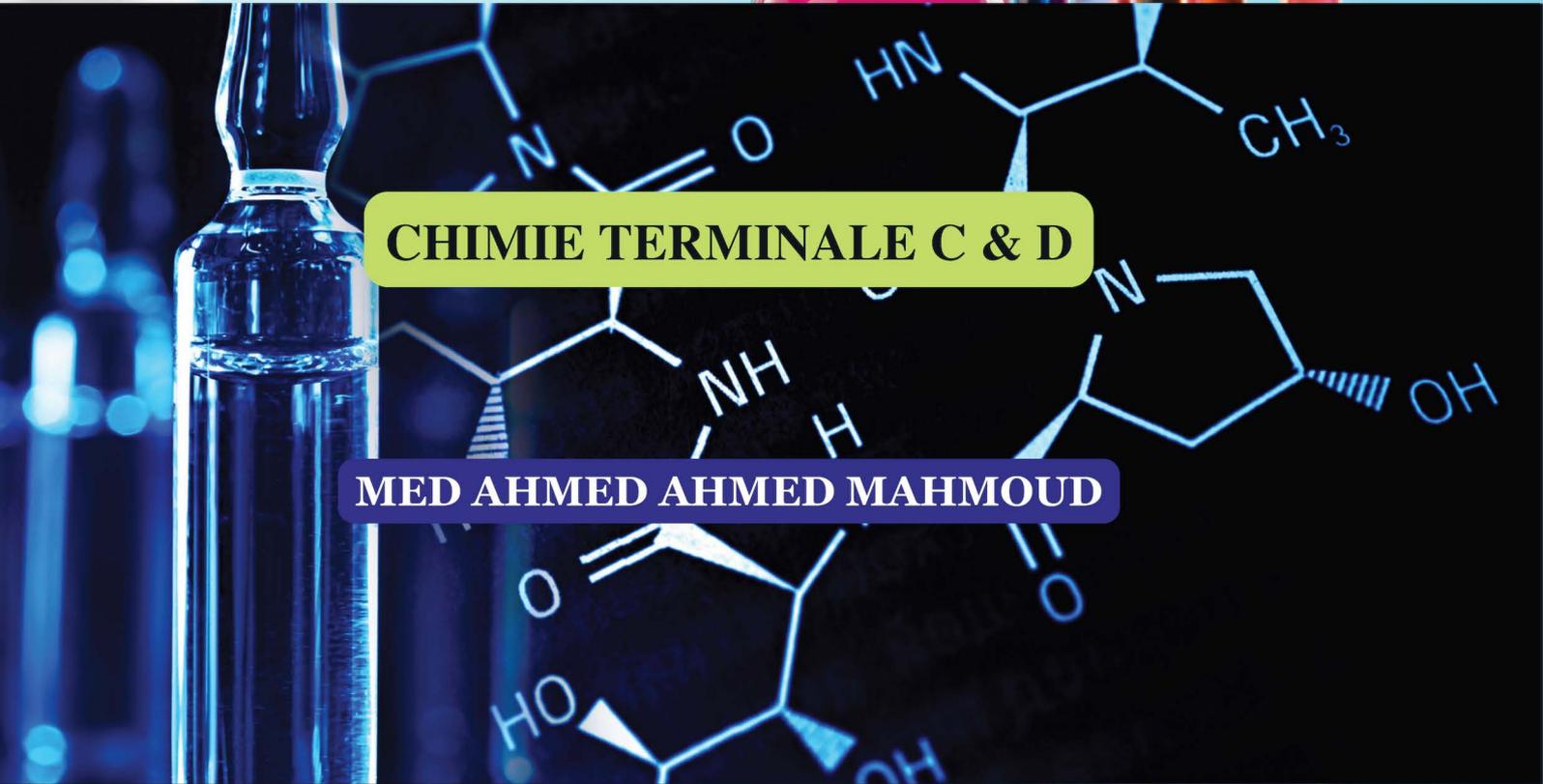




GRATUIT!



Avant- propos

Chers élèves de Terminale C et D,

Il me fait extrêmement plaisir de vous présenter ce livre de chimie spécialement conçu pour vous accompagner tout au long de votre dernière année au lycée. La chimie peut parfois sembler complexe, mais elle est aussi fascinante et riche en découvertes. Ce livre a été créé dans le but de vous aider à maîtriser cette discipline et à réussir brillamment vos examens finaux.

Ce livre comprend des résumés détaillés de chaque cours, condensant l'essentiel des connaissances que vous devez acquérir pour exceller en chimie. Chaque sujet est soigneusement expliqué pour faciliter votre compréhension, avec des exemples concrets pour illustrer les concepts clés. Vous trouverez également une multitude d'exercices pratiques, dont beaucoup sont extraits des sujets de bac des années précédentes. Ces exercices vous aideront à vous familiariser avec le type de questions auxquelles vous serez confrontés lors de votre examen.

Nous sommes convaincus que l'apprentissage est une aventure collective, et c'est pourquoi nous vous encourageons à nous faire part de toutes vos remarques, suggestions, et corrections. Votre feedback est essentiel pour améliorer les futures versions de ce livre et le rendre encore plus utile pour les générations d'élèves à venir.

Nous sommes fiers de vous offrir ce livre de chimie gratuitement. Notre objectif est de rendre l'éducation accessible à tous, et nous tenons à souligner que l'utilisation de ce livre à des fins commerciales est strictement interdite. Notre seule récompense est de voir votre réussite.

En conclusion, nous espérons que ce livre deviendra votre allié fidèle dans votre parcours éducatif en chimie. Nous sommes convaincus que, grâce à votre dévouement et à cet outil précieux, vous atteindrez les sommets de l'excellence académique. Bonne lecture et bon travail!

MOHAMED AHMED AHMED MAHMOUD

Table des matières

0	Rappel sur les fonctions oxygénées	1
1	Les alcanes	2
1.1	Définition et formule brute	2
1.2	Nomenclature	2
2	Les alcènes	3
2.1	Définition et formule brute	3
2.2	Nomenclature	3
3	Les acides carboxyliques	3
3.1	Définition et forme générale	3
3.2	Nomenclature	4
4	Les aldéhydes	4
4.1	Définition et forme générale	4
4.2	Nomenclature	4
5	Les cétones	5
5.1	Définition et forme générale	5
5.2	Nomenclature	5
6	Ester	5
6.1	Définition et forme générale	5
6.2	Nomenclature	5
7	Isomérisation	6
7.1	Types d'isomères	6
1	les alcools	8
1	Forme générale et formule brute	9
2	Nomenclature d'un alcool	9
3	Les classes d'alcools	9
4	Obtention d'un alcool par hydratation d'un alcène	10
5	Déshydratation d'un alcool	10
6	Oxydation complète (combustion) d'un alcool	11
7	Oxydation ménagée des alcools	11
7.1	Oxydation d'un alcool primaire par l'ion permanganate	11
8	Oxydation d'un alcool secondaire par l'ion permanganate	12
9	Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire	12

10	Test d'identification des aldéhydes et des cétones	13
10.1	Test commun aux aldéhydes et aux cétones	13
10.2	Tests spécifiques aux aldéhydes	13
2	Dérivés d'acide carboxylique	19
1	Les acides carboxyliques	20
1.1	Définition et forme générale	20
1.2	Nomenclature	20
2	Les chlorures d'acyles	20
2.1	Nomenclature des chlorures d'acyles	20
2.2	Obtention des chlorures d'acyles	21
3	Anhydrides d'acide	21
3.1	Nomenclature des anhydrides	21
4	Estérification et hydrolyse	22
4.1	Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester	22
4.2	Rendement d'estérification :	22
4.3	Hydrolyse de l'ester	22
4.4	Tableau d'avancement de l'estérification	22
4.5	L'équilibre d'estérification-hydrolyse	23
4.6	La constante d'équilibre K	23
4.7	Influence de certains facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse	23
4.8	Déplacement de l'équilibre chimique	24
5	Estérification d'un alcool par un dérivé d'acide	24
6	Saponification	24
3	Les amides	32
1	Les amides	33
1.1	Les classes d'amides	33
2	Étude des amides primaires	33
2.1	Nomenclature	34
3	Obtention des amides	34
3.1	A partir d'un acide carboxylique	34
3.2	A partir d'un chlorure d'acide	34
4	Cinétique chimique	37
1	Quelques rappels	38
2	Quelques définitions	39
2.1	Une réaction chimique	39
2.2	Réaction totale et réaction limitée	39
2.3	La cinétique chimique	40
2.4	Oxydo-réduction	40
2.5	Le potentiel de réduction	40

2.6	Couple redox	40
2.7	Tableau d'avancement	41
3	L'évolution temporelle d'un système chimique	41
3.1	Courbe de disparition	41
3.2	Courbe de formation	42
3.3	Temps de la demi-réaction $t_{1/2}$	43
4	Vitesse de la réaction	43
4.1	Vitesse moyenne	44
4.2	Vitesse instantanée	44
4.3	Vitesse instantanée volumique	45
4.4	Autres expressions de la vitesse instantanée	45
5	Facteurs cinétiques	45
5	Chimie solutions	60
1	Acide et base	61
2	pH d'un acide	61
3	pH d'une base	61
4	Comparaison de la force des acides et celle des bases :	62
5	Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution	62
6	Constante d'acidité	63
7	Diagramme de prédominance des formes Acide et Base	63
8	Coefficient d'ionisation α	64
9	Solution tampon	64
10	Dosage	65
11	Emploi d'indicateurs colorés	65
12	Demi-équivalence :	65
13	Dosage d'un acide fort par une base forte	66
14	Dosage d'une base forte par un acide fort	66
15	Dosage d'une base faible par un acide fort	66
16	Dosage d'un acide faible par une base fort	67
17	Les indicateurs colorés	67

Rappel sur les fonctions oxygénées

1	Les alcanes	2
1.1	Définition et formule brute	2
1.2	Nomenclature	2
2	Les alcènes	3
2.1	Définition et formule brute	3
2.2	Nomenclature	3
3	Les acides carboxyliques	3
3.1	Définition et forme générale	3
3.2	Nomenclature	4
4	Les aldéhydes	4
4.1	Définition et forme générale	4
4.2	Nomenclature	4
5	Les cétones	5
5.1	Définition et forme générale	5
5.2	Nomenclature	5
6	Ester	5
6.1	Définition et forme générale	5
6.2	Nomenclature	5
7	Isomérisation	6
7.1	Types d'isomères	6

CE QU'IL FAUT COMPRENDRE PUIS RETENIR

1 Les alcanes

1.1 Définition et formule brute

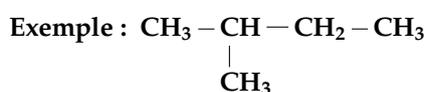
Définition 1.1. Les alcanes sont des composés organiques qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène, liés par des liaisons simples. Ils font partie des hydrocarbures saturés, c'est-à-dire qu'ils ont le maximum d'atomes d'hydrogène possible pour un nombre donné d'atomes de carbone. Ils ont la formule générale C_nH_{2n+2} , où n est le nombre d'atomes de carbone.

Les alcanes peuvent être classés en deux catégories selon la structure de leur chaîne carbonée :

♥ Les alcanes linéaires ont une chaîne carbonée droite, sans ramifications.



♥ Les alcanes ramifiés ont une chaîne carbonée principale à laquelle se greffent des groupes alkyles.

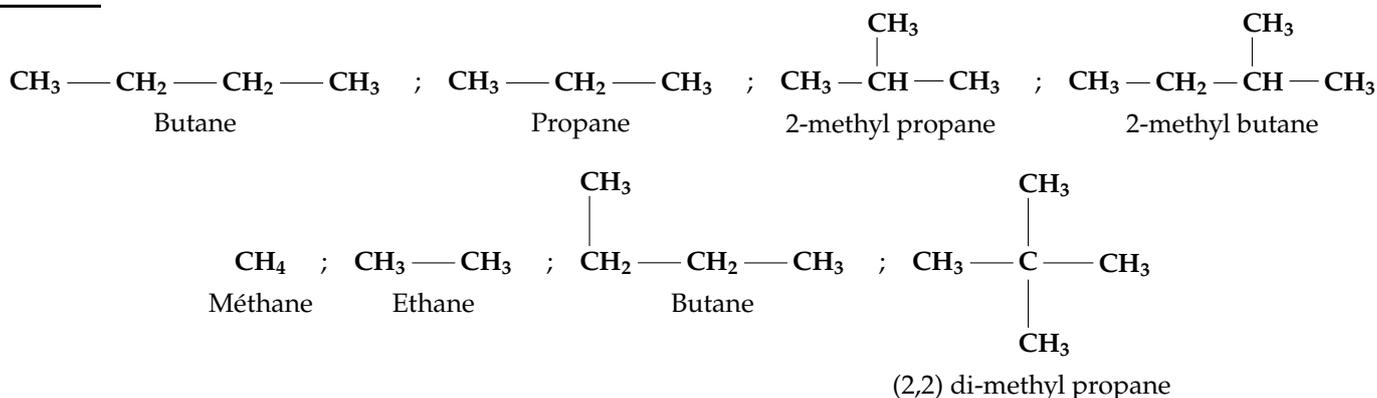


1.2 Nomenclature

Pour nommer les alcanes, on utilise la nomenclature systématique de l'IUPAC, qui est basée sur les règles suivantes :

1. On identifie la chaîne carbonée principale, qui est la plus longue.
2. On attribue un préfixe au nom de l'alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale. Par exemple, méth- pour 1, éth- pour 2, prop- pour 3, but- pour 4, pent- pour 5, hex- pour 6, hept- pour 7, oct- pour 8, etc.
3. On ajoute le suffixe -ane pour indiquer qu'il s'agit d'un alcane. On numérote les atomes de carbone de la chaîne principale en partant de l'extrémité la plus proche d'une ramification.
4. On nomme les groupes alkyles présents sur la chaîne principale en utilisant le même préfixe que pour les alcanes, suivi du nom du carbone auquel ils sont attachés. Par exemple, 2-méthyl pour un groupe CH_3 lié au carbone 2.
5. On place les noms des groupes alkyles avant le nom de l'alcane principal, en les séparant par des tirets et en les classant par ordre alphabétique. Si plusieurs groupes alkyles identiques sont présents, on utilise des préfixes multiplicateurs comme di-, tri-, tétra-, etc., et on indique tous les numéros des carbones concernés entre parenthèses.

Exemples :

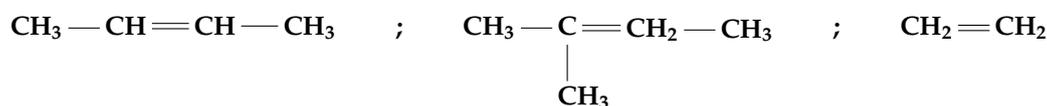


2 Les alcènes

2.1 Définition et formule brute

Définition 2.1. Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés, caractérisés par la présence d'au moins une double liaison entre deux atomes de carbone. Les alcènes non cycliques n'ayant qu'une double liaison possèdent une formule brute de la forme C_nH_{2n} où n est un entier naturel supérieur ou égal à deux.

Exemples :

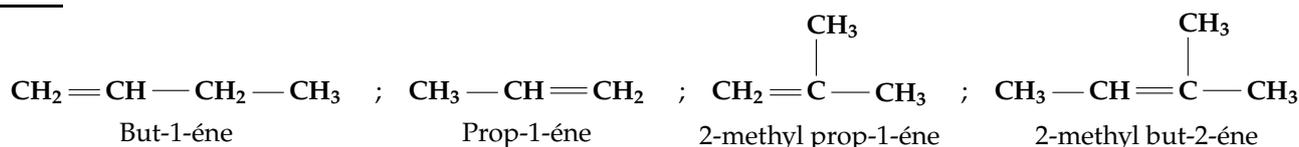


2.2 Nomenclature

Pour nommer un alcène linéaire, il faut suivre ces étapes :

1. Identifier la chaîne principale qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone et la double liaison. La chaîne principale doit être numérotée de telle sorte que la double liaison reçoive le numéro le plus bas possible.
2. Utiliser le préfixe correspondant au nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale, suivi du suffixe -ène. Par exemple, si la chaîne principale contient 4 atomes de carbone, le nom sera butène.
3. Indiquer la position de la double liaison en utilisant un chiffre avant le suffixe -ène. Par exemple, si la double liaison se trouve entre le 2^{ème} et le 3^{ème} atome de carbone, le nom sera but-2-ène.
4. On nomme les groupes alkyles présents sur la chaîne principale.
5. On place les noms des groupes alkyles avant le nom de l'alcène, en les séparant par des tirets et en les classant par ordre alphabétique. Si plusieurs groupes alkyles identiques sont présents, on utilise des préfixes multiplicateurs comme di-, tri-, tétra-, etc., et on indique tous les numéros des carbones concernés entre parenthèses.

Exemples :



3 Les acides carboxyliques

3.1 Définition et forme générale

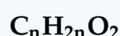
Définition 3.1. Le terme acide carboxylique désigne une molécule comprenant un groupement carboxyle :



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.

Un acide carboxylique est généralement de la forme : $R - COOH$ avec R un groupe alkyle ou hydrogène.

La formule brute d'un acide carboxylique est :

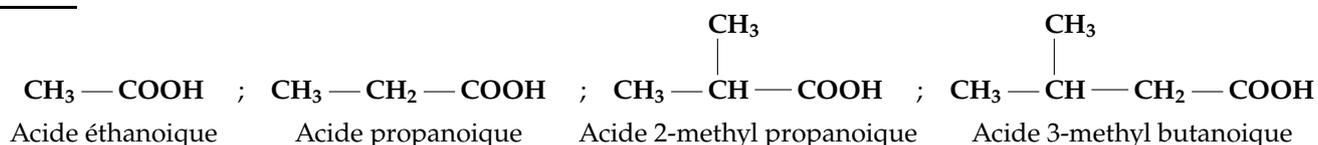


3.2 Nomenclature

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".

Comme de nombreux composés organiques, les acides carboxyliques sont des noms usuels fréquemment utilisés dans la littérature et rappelant la source depuis laquelle ils furent d'abord isolés.

Exemples :

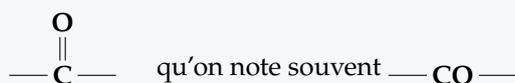


R On précise Jamais le numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de chaîne.

4 Les aldéhydes

4.1 Définition et forme générale

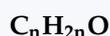
Définition 4.1.  Un aldéhyde est un composé organique, faisant partie de la famille des composés carbonyles, dont l'un des atomes de carbone primaire (relié au plus à un atome de carbone) de la chaîne carbonée porte un groupement carbonyle :



 La forme générale d'un aldéhyde est :



 La formule brute des aldéhydes est :

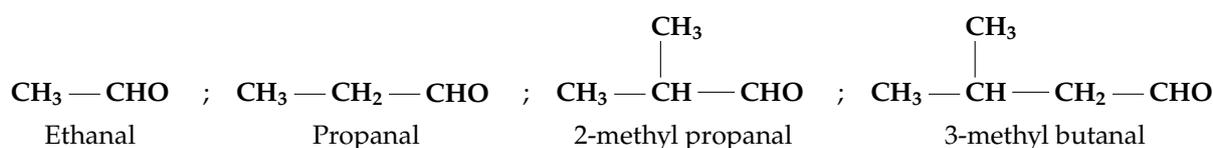


4.2 Nomenclature

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".

R On précise Jamais le numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de chaîne.

Exemples :



5 Les cétones

5.1 Définition et forme générale

Définition 5.1.  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 :** la forme générale d'une cétone est :



où R_1 et R_2 sont des groupes alkyles, et pas de simples atomes d'hydrogène.

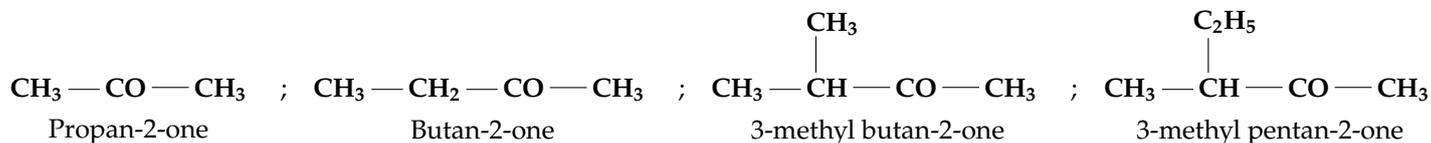
 **Formule brute :** la formule brute d'une cétone est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

 On constate que les aldéhydes et les cétones ont la même formule brute.

5.2 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 :



6 Ester

6.1 Définition et forme générale

Définition 6.1.  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 $\text{O} - \text{R}$ et à un groupement H ou R' .

 **Formule générale :**



 **Formule brute :** $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

 On constate que les esters et les acides carboxyliques ont la même formule brute.

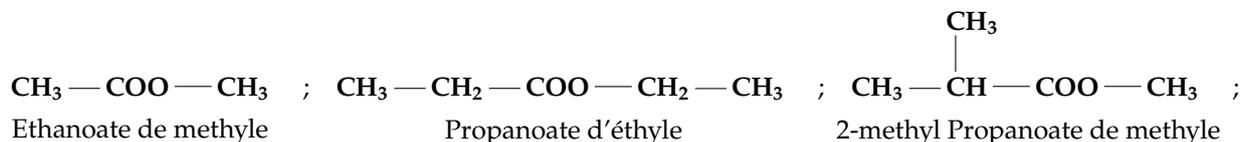
6.2 Nomenclature

Le nom d'un ester comporte **deux termes** :

♥ **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.

♥ **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 :



7 Isomérisation

Définition 7.1. En chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées différentes. Ces molécules, appelées isomères, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

7.1 Types d'isomères

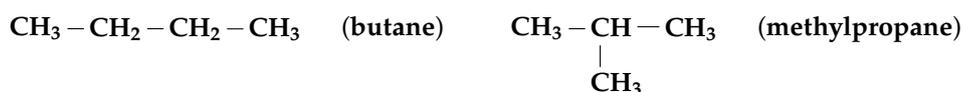
Il existe deux principaux types d'isomères : les **isomères de constitution** et les **isomères de conformation**. Chacun d'entre eux est subdivisé en catégories plus spécifiques.

Isomères de Constitution

Les isomères de constitution, également appelés isomères structuraux, diffèrent par la manière dont leurs atomes sont reliés les uns aux autres. Il existe trois principales catégories d'isomères de constitution :

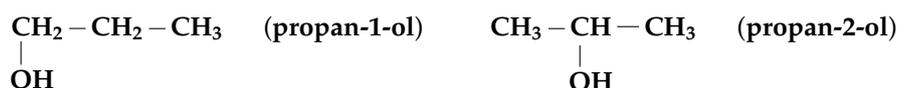
♥ **Isomères de Chaîne** : les isomères de chaîne ont la même formule brute, mais leurs atomes sont disposés différemment dans une chaîne carbonée.

Exemples :



♥ **Isomères de position** : les isomères de position diffèrent par l'emplacement d'un groupe fonctionnel ou d'un substituant sur la chaîne carbonée.

Exemples :



♥ **Isomères de Fonction** : les isomères de fonction ont la même formule brute, mais ils possèdent des groupes fonctionnels différents.

Exemples :



Isomères de Conformation

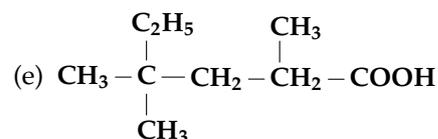
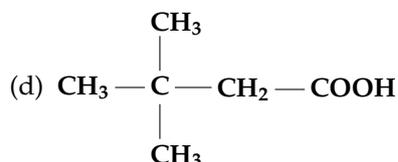
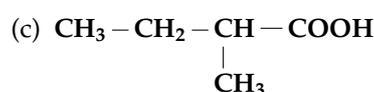
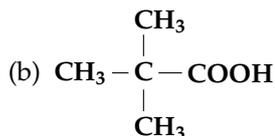
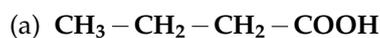
Les isomères de conformation, également appelés isomères conformériques, se forment en raison de la rotation autour des liaisons simples dans une molécule. Ces isomères diffèrent par la conformation spatiale de leurs atomes.

EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice 1



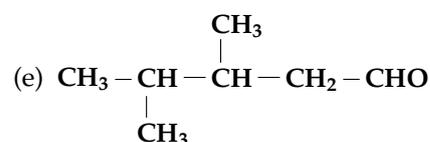
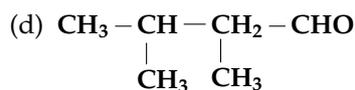
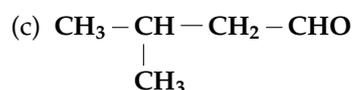
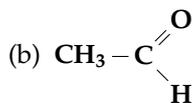
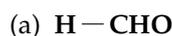
Donner les noms des composés organiques suivants :



Exercice 2



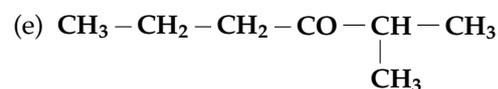
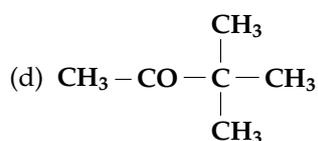
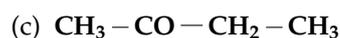
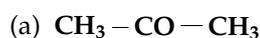
Nommer les molécules suivantes :



Exercice 3



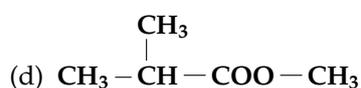
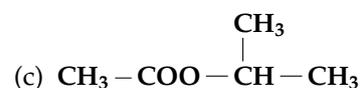
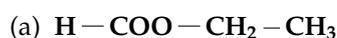
Nommer les molécules suivantes :



Exercice 4



Nommer les molécules suivantes :



les alcools

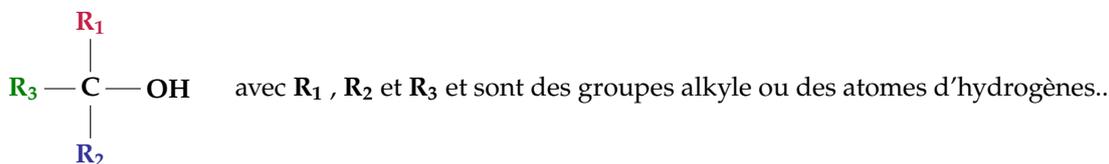
1	Forme générale et formule brute	9
2	Nomenclature d'un alcool	9
3	Les classes d'alcools	9
4	Obtention d'un alcool par hydratation d'un alcène	10
5	Déshydratation d'un alcool	10
6	Oxydation complète (combustion) d'un alcool	11
7	Oxydation ménagée des alcools	11
7.1	Oxydation d'un alcool primaire par l'ion permanganate	11
8	Oxydation d'un alcool secondaire par l'ion permanganate	12
9	Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire	12
10	Test d'identification des aldéhydes et des cétones	13
10.1	Test commun aux aldéhydes et aux cétones	13
10.2	Tests spécifiques aux aldéhydes	13

CE QU'IL FAUT COMPRENDRE PUIS RETENIR

1 Forme générale et formule brute

Définition 1.1. Un alcool est un composé organique ayant une chaîne carbonée ouverte et comporte le groupe hydroxyde -OH lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.

♥ La forme générale d'un alcool est :



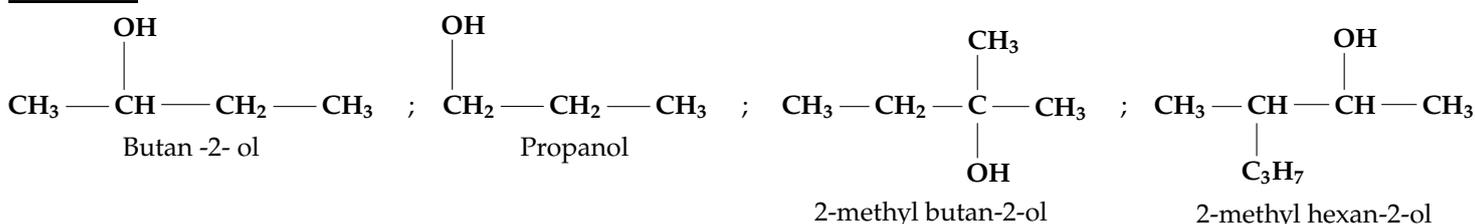
♥ La formule brute d'un alcool est : $C_nH_{2n+2}O$. Sa masse molaire est donc : $M = 14n + 18$.

R On appelle carbone fonctionnel d'une molécule d'alcool celui qui est lié au groupe fonctionnel hydroxyde OH.

2 Nomenclature d'un alcool

Pour nommer un alcool il faut numéroter la chaîne carbonée la plus longue contenant le carbone fonctionnel de telle sorte que ce dernier porte le plus petit indice, son nom est obtenu en remplaçant le "e" final de l'alcane correspondant à cette chaîne carbonée par le suffixe "ol" précédé de l'indice de position du carbone fonctionnel.

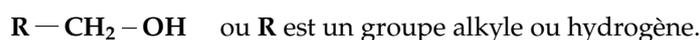
Exemples :



3 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.

♥ **Alcool primaire** : un alcool est dit primaire lorsque le carbone fonctionnel n'est lié qu'à un seul atome de carbone au plus. La formule générale des alcools primaire est :

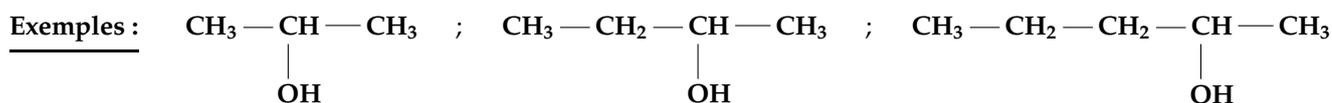


Exemples : $CH_3 - OH$; $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$; $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

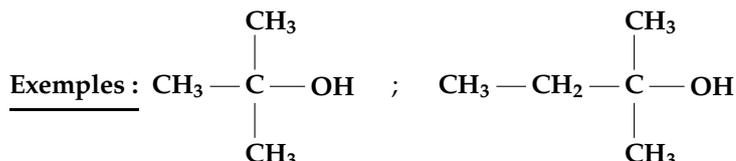
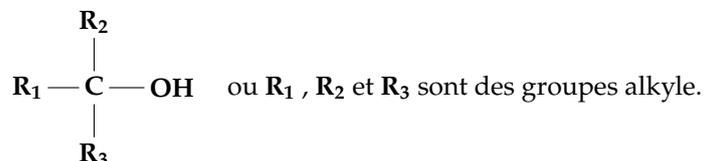
! Pour un alcool primaire OH se trouve toujours au bout de la chaîne.

♥ **Alcool secondaire** : Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcools secondaire est :





♥ **Alcool tertiaire :** un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone fonctionnel est lié à trois atomes de carbone. La formule générale des alcools tertiaire est :



4 Obtention d'un alcool par hydratation d'un alcène

Définition 4.1. Une réaction d'hydratation est une réaction chimique dans laquelle de l'eau est ajoutée à un composé.

L'hydratation d'un alcène en présence d'un catalyseur (l'acide sulfurique concentré par exemple) donne un alcool suivant l'équation bilan suivante :



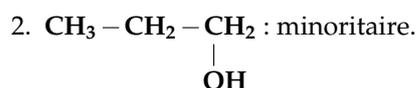
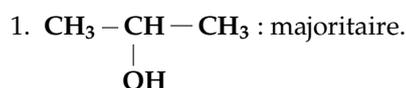
! **Régale de MARKOWNIKOV :** lors de l'addition de l'eau sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué (plus hydrogéné).

L'hydratation d'un alcène dissymétrique donc donne deux alcools isomères, l'alcool de classe supérieure est majoritaire.

Exemples :

♥ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ donne uniquement $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ car l'alcène est symétrique.

♥ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ donne deux alcools (car l'alcène est dissymétrique) qui sont :



5 Déshydratation d'un alcool

Définition 5.1. Une réaction de déshydratation est une réaction chimique qui implique une perte d'eau d'un composé.

En fonction des conditions expérimentales la déshydratation peut être :

♥ **Intramoléculaire** et conduire à l'alcène. L'équation de réaction s'écrit :



♥ **Intermoléculaire** pour former un éther-oxyde ; le catalyseur est de l'alumine ou de l'acide sulfurique. L'équation bilan s'écrit :



! Lors de la déshydratation d'un alcool, le groupement hydroxyle **OH** s'élimine avec l'hydrogène voisin porté par le carbone le plus substitué (le moins d'hydrogène).

6 Oxydation complète (combustion) d'un alcool

Définition 6.1. Au cours d'une oxydation complète (combustion), la structure carbonée est détruite. Il se forme du **dioxyde de carbone, de l'eau**. L'équation d'oxydation complète d'un alcool s'écrit :



Exemples :

♥ L'oxydation complète de l'éthanol s'écrit :



♥ L'oxydation complète du butanol s'écrit :



♥ etc.....

7 Oxydation ménagée des alcools

Définition 7.1. Au cours d'une oxydation ménagée, la structure carbonée est conservée ; **seul le carbone qui porte la fonction alcool est attaqué et se transforme**.

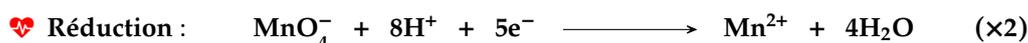
L'oxydation ménagée peut se faire par un oxydant doux, comme l'ion permanganate en solution aqueuse ($K^+ + MnO_4^-$) ou par le dioxygène de l'air (sans combustion).

Il existe d'autres oxydants doux (dichromate de potassium, trioxyde de chrome) mais ils sont plus toxiques.

Pour conclure : 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.

7.1 Oxydation d'un alcool primaire par l'ion permanganate

Les deux demi-équations rédox s'écrivent :



En combinant les deux demi-équations, on obtient :



♥ À retenir Oxydation d'un alcool primaire

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation de l'aldéhyde ayant le même squelette carboné. Si l'oxydant est en excès l'aldéhyde formé se transforme en acide carboxylique.

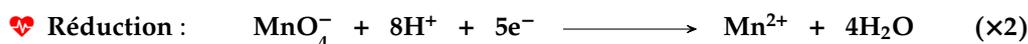
Exemple :



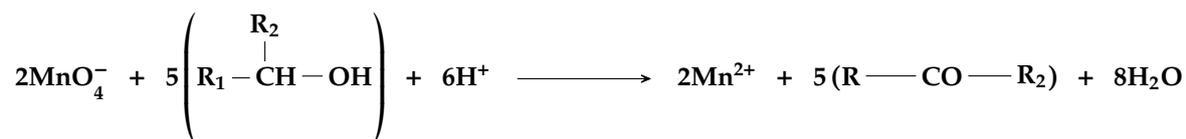
8 Oxydation d'un alcool secondaire par l'ion permanganate

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone.

Les deux demi-équations rédox s'écrivent :



En combinant les deux demi-équations, on obtient :

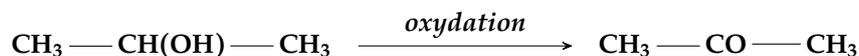
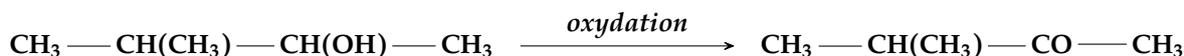


♥ À retenir Oxydation ménagée d'un alcool secondaire

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone ayant le même squelette carboné.

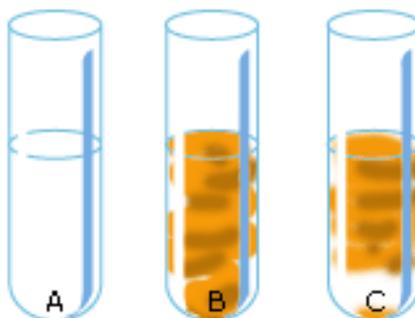
! On ne peut pas oxyder d'avantage la cétone formée, même avec excès d'oxydant.

Exemples :



9 Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire

! Un alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation ménagée.

10 Test d'identification des aldéhydes et des cétones**10.1** Test commun aux aldéhydes et aux cétones

♥ **À retenir** Test commun aux aldéhydes et aux cétones

Le réactif caractéristique commun des aldéhydes et des cétones est la 2,4 – dinitrophénylhydrazine ou 2,4 – DNPH qui forme un précipité jaune en présence d'un aldéhyde ou d'une cétone.

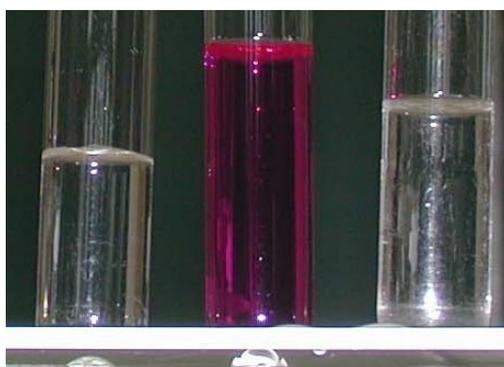
10.2 Tests spécifiques aux aldéhydes

♥ **Liquor de Fehling** : Le chauffage modéré d'un mélange contenant de la liquor de Fehling et un aldéhyde conduit à un précipité rouge brique.

♥ **Réactif de Tollens** (solution de nitrate d'argent ammoniacal) : le chauffage modéré (50° C à 60° C) d'un mélange de réactif de Tollens et d'aldéhyde dans une verrerie très propre conduit à la formation d'un miroir d'argent sur les parois de la verrerie.



♥ **Réactif de Schiff** : À froid et en milieu non basique, en présence d'un aldéhyde, le réactif de Schiff prend **une teinte rose-violacée**.

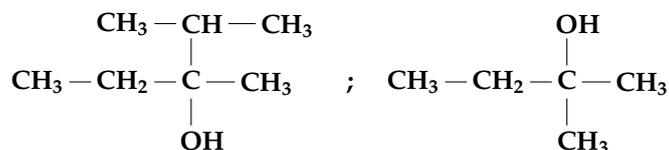


À retenir *Identification des aldéhydes et des cétones*

Réactif	Aldéhyde	Cétone
2,4 DNP	Précipité Jaune	Précipité Jaune
Schiff	Rose	Incolore
Liqueur de Fehling	Rouge	Incolore
Tollens	Dépôt argenté	Incolore

TRAVAUX DIRIGÉS N°1**Exercice 1**

1. Donner les noms des alcools suivants et préciser leurs classes :



2. Écrire la formule semi-développée de chacun des alcools suivants et préciser leurs classes.

(a) 3,4,4 - triméthylpentan-2-ol.

(b) 2,3,4 - triméthylpentan-2-ol.

3. Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion complète du pentan-3-ol

4. Déterminer la masse molaire moléculaire **M** du pentan-3-ol.

5. Déterminer la masse de dioxyde de carbone **CO₂** et la masse d'eau produite par la combustion totale de 1,76 g de cet alcool.

6. Déterminer le volume de dioxygène nécessaire à cette combustion.

Exercice 2

La masse molaire d'un alcool (**A**) est **M = 60 g.mol⁻¹**.

1. Trouver la formule brute de cet alcool (**A**).

On réalise l'oxydation ménagée de (**A**), on obtient en première étape : un composé (**B**) qui rosit le réactif de Schiff puis en deuxième étape : un composé (**C**) qui rougit un papier pH humide.

2. Dédurre les formules semi développées et les noms de (**A**), (**B**) et (**C**).

3. L'alcool (**A**) possède un isomère (alcool) (**A'**). Donner sa formule semi développée, son nom et sa classe.

4. Écrire l'équation de l'oxydation ménagée de (**A'**) avec le bichromate de potassium acidulée et préciser le nom et la fonction chimique du composé organique obtenu.

5. Que doit être le volume de la solution de **K₂Cr₂O₇** de concentration molaire **C = 0,5 mol.L⁻¹** juste nécessaire pour oxyder une masse **m = 0,75 g** de l'alcool (**A'**)?

Exercice 3

Un Alcool (**A**) de formule **C_nH_{2n+1}OH** donne par déshydratation intramoléculaire un composé (**B**) de masse molaire **M_B = 84 g · mol⁻¹**.

1. Trouver la formule brute de (**B**) puis déterminer celle de (**A**).

2. Le nom de (**B**) est le 3,3 -diméthylbut-1-ène. Écrire sa formule semi développée.

3. Dédurre la formule semi développée possible de (**A**) (alcool secondaire) en précisant son nom.

L'oxydation ménagée d'un isomère (**A'**) de (**A**) par le dioxygène de l'air donne en premier lieu un composé (**A₁**) qui fait rosir le réactif de Schiff, en deuxième lieu un composé (**A₂**) qui fait rougir un papier pH.

4. Identifier (**A'**).

5. Donner les formules semi développées et les noms des produits A_1 et A_2 obtenus.

Exercice 4



Soit un corps A de formule brute C_4H_8O . On réalise les trois réactions suivantes :

- A donne un précipité jaune avec la 2,4- dinitrophénylhydrazine.
- A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal.
- Par oxydation avec une solution de permanganate de potassium en milieu acide, il se forme l'acide 2-méthylpropanoïque.

- Quels renseignements déduisez-vous de chacun de ces tests ?
- Déduire des renseignements précédents la formule semi-développée de A. Donner son nom.
- Quel est l'alcool B dont l'oxydation ménagée fournit A ? Nommer B.
- La déshydratation de B donne un alcène C. Écrire l'équation bilan de la réaction et nommer le produit C.
- L'hydratation de C donne essentiellement un composé D. Écrire l'équation bilan et nommer D.

Exercice 5



1. Quels alcools obtient-t-on par hydratation du but-1-ène ? On donnera leur formule semi développée, leur nom et leur classe.

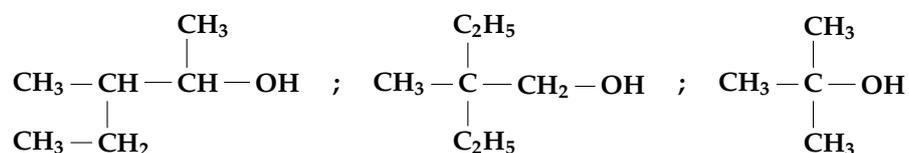
En fait il ne se forme pratiquement qu'un seul alcool A lors de cette hydratation. Cet alcool A est oxydé par l'ion dichromate en milieu acide pour donner un composé B. Ce composé B réagit avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH) mais est sans action sur le réactif de Schiff.

- Dans quel but utilise-t-on la DNPH lors de l'étude d'un composé ? Qu'observe-t-on pratiquement lorsque le test est positif.
- Répondre aux mêmes questions pour le réactif de Schiff. Pourquoi doit-on utiliser successivement ces deux réactifs ?
- Que peut-on affirmer dans le cas du composé B ? Quelle est alors la formule semi développée de l'alcool A ?
On a écrit, en répondant à la première question, la formule d'un autre alcool A' (qui ne se forme qu'à l'état de traces lors de l'hydratation du but-1-ène).
- Quels sont les fonctions et les noms des produits organiques obtenus successivement par oxydation ménagée de ce deuxième alcool A' par l'ion dichromate en milieu acide ? Écrire les équations bilans correspondantes. **On donne :**
 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

Exercice 6



On dispose de trois alcools A_1 , A_2 et A_3 de formules semi-développées respectives.



- Donner le nom et la classe de chaque alcool. On a réalisé l'oxydation ménagée de l'un des alcools précédents par

une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+; \text{MnO}_4^-$), le produit formé un précipité jaune avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

- Préciser-en le justifiant l'alcool utilisé.
- Écrire l'équation (ou les équations) de la réaction (ou des réactions) qui s'est produite (qui se sont produites)
- Donner la famille du (ou des) produit (s) formé (s).
La déshydratation intramoléculaire de l'alcool (A_3) a donné un composé (C).
- Écrire l'équation-bilan de cette réaction.
- Donner le nom et la famille chimique de (C)

Exercice 7

La combustion complète de 7,4 g d'un alcool (**A**) donne 17,6 g de dioxyde de carbone.

- Écrire l'équation de combustion complète de l'alcool (**A**). Écrire le bilan molaire.
- Déterminer la formule brute de l'alcool (**A**).
- Donner les formules semi-développées, les noms et les classes de tous les alcools isomères correspondant à cette formule brute.
- L'oxydation ménagée de (**A**) donne un composé (**B**) qui réagit avec la 2-4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) réagit avec le réactif de schiff.
- Identifier la classe de l'alcool (**A**) en justifiant la réponse.
- Donner la formule semi-développée de (**A**) sachant que l'alcool est ramifié.

Exercice 8

On réalise l'oxydation ménagée d'un alcool (**A**) dont la chaîne carbonée compte quatre atomes de carbone par une solution de dichromate en milieu acide. On obtient un composé (**B**) qui donne un précipité jaune avec la D.N.P.H mais ne réagit pas avec le réactif de schiff.

- Donner la formule brute de (**A**). Donner sa formule semi-développée et son nom.
- Écrire l'équation de cette réaction et donner le nom du produit (**B**) formée en utilisant les formules semi-développées
- On réalise la combustion complète du composé (**A**) dans un volume $V = 0,4$ L de dioxygène pris dans les conditions normales de température et de pression.
- Écrire l'équation de la réaction
- Calculer la masse de l'alcool (A) consommée par cette réaction.

Exercice 9

On possède cinq flacons contenant des produits **A**, **B**, **C**, **D** et **E** tous différents. On ne connaît pas les noms de ces cinq produits mais on sait que :

- ♥ Chaque produit est un corps pur et sa molécule ne contient que trois atomes de carbone, des atomes d'hydrogène et d'oxygène.
- ♥ La chaîne carbonée ne comporte pas de liaison multiple.

♥ Il y'a deux alcools parmi ces cinq produits.

1. On réalise une oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide des produits **A** et **B** et on obtient les résultats suivants : **A** conduit à **C** ou à **D** alors que **B** conduit uniquement à **E**. Cette expérience est-elle suffisante pour reconnaître les produits **A**, **B**, **C**, **D** et **E**? Justifier.

Pour plus de précision on ajoute le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) aux composés **C**, **D** et **E**; et on constate que seul le composé **C** réagit positivement.

2. Identifier les cinq produits, donner leurs formules semi-développées et leurs noms.

3. Écrire les demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction d'oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide qui fait passer le produit **A** au produit **C**. Le couple redox mis en jeux dans le dichromate de potassium est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Exercice 10



Un Alcool (**A**) de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ donne par déshydratation intramoléculaire un composé (**B**) de masse molaire $M_B = 84 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Trouver la formule brute de (**B**) puis déterminer celle de (**A**).

2. Le nom de (**B**) est le **3,3-diméthylbut-1-ène**. Écrire sa formule semi développée.

3. Dédurre la formule semi développée possible de (**A**) (alcool secondaire) en précisant son nom..

4. L'oxydation ménagée d'un isomère (**A'**) de (**A**) par le dioxygène de l'air donne en premier lieu un composé (**A₁**) qui fait rosir le réactif de Schiff, en deuxième lieu un composé (**A₂**) qui fait rougir un papier **pH**. Identifier(**A'**).

5. Donner les formules semi développées et les noms des produits **A₁** et **A₂** obtenus.

Exercice 11



Pour déterminer la formule brute d'un alcool (**A**) renfermant **n** atomes de carbone, on réalise la combustion complète dans le dioxygène en excès d'une masse **m** d'un échantillon renfermant **0,01 mol** de **A**, on obtient une masse $m_1 = 1,76 \text{ g}$ de dioxyde de carbone.

1. Écrire en fonction de **n** l'équation de combustion complète de (**A**) dans le dioxygène.

2. Déterminer la formule brute de cet alcool (**A**). En déduire la formule semi développée, la classe et le nom de chaque isomère de (**A**). Préciser deux isomères de position et deux isomères de chaîne.

3. Calculer la masse **m** de l'échantillon.

4. Calculer le pourcentage de carbone, d'oxygène et d'hydrogène dans l'échantillon.

Exercice 12



La combustion complète dans le dioxygène d'un échantillon de **13,2 g** d'un alcool secondaire (**A**) donne **33 g** de dioxyde de carbone.

1. Rappeler la formule brute générale d'un alcool.

2. Écrire l'équation en formule brute de la combustion complète d'un tel alcool dans le dioxygène.

3. Déterminer la formule brute du composé (**A**).

4. Donner les formules semi développées et les noms des alcools secondaires correspondant à cette formule brute.

Dérivés d'acide carboxylique

1	Les acides carboxyliques	20
1.1	Définition et forme générale	20
1.2	Nomenclature	20
2	Les chlorures d'acyles	20
2.1	Nomenclature des chlorures d'acyles	20
2.2	Obtention des chlorures d'acyles	21
3	Anhydrides d'acide	21
3.1	Nomenclature des anhydrides	21
4	Estérification et hydrolyse	22
4.1	Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester	22
4.2	Rendement d'estérification :	22
4.3	Hydrolyse de l'ester	22
4.4	Tableau d'avancement de l'estérification	22
4.5	L'équilibre d'estérification-hydrolyse	23
4.6	La constante d'équilibre K	23
4.7	Influence de certains facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse	23
4.8	Déplacement de l'équilibre chimique	24
5	Estérification d'un alcool par un dérivé d'acide	24
6	Saponification	24

CE QU'IL FAUT COMPRENDRE PUIS RETENIR**1** Les acides carboxyliques**1.1 Définition et forme générale**

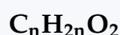
Définition 1.1. ❤️ Le terme acide carboxylique désigne une molécule comprenant un groupement carboxyle :



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.

❤️ Un acide carboxylique est généralement de la forme : R---COOH avec **R** un groupe alkyle ou hydrogène.

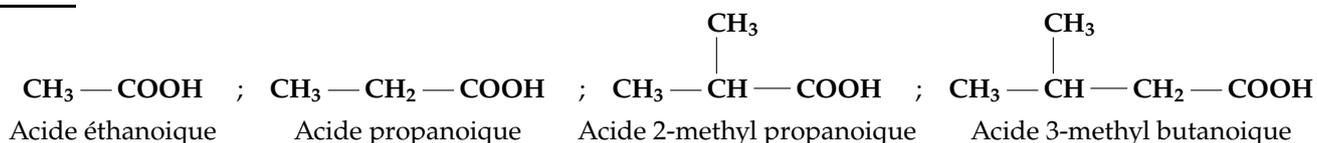
❤️ La formule brute d'un acide carboxylique est :

**1.2 Nomenclature**

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"**.

Comme de nombreux composés organiques, les acides carboxyliques sont des noms usuels fréquemment utilisés dans la littérature et rappelant la source depuis laquelle ils furent d'abord isolés.

Exemples :



R On précise Jamais le numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de chaîne.

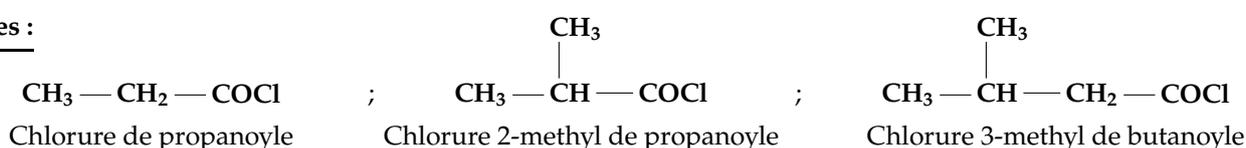
2 Les chlorures d'acyles

Définition 2.1. En chimie organique, un chlorure d'acyle est un composé organique comportant un groupe fonctionnel **---COCl**, leur formule générale étant usuellement noté **R---COCl**, **R** étant un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène.

2.1 Nomenclature des chlorures d'acyles

Les chlorures d'acyle sont nommés d'après leur acide carboxylique parent en substituant le mot « acide » par « chlorure », le suffixe « oïque » par « oyle » et en insérant un « de » (ou « d' ») entre les deux mots.

Exemples :



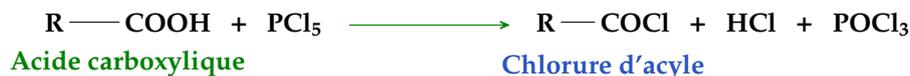
2.2 Obtention des chlorures d'acyles

On peut les obtenir par l'action sur un acide carboxylique de :

♥ SOCl_2 (chlorure de thionyle), l'équation bilan de la réaction s'écrit :



♥ PCl_5 (pentachlorure de phosphore) :



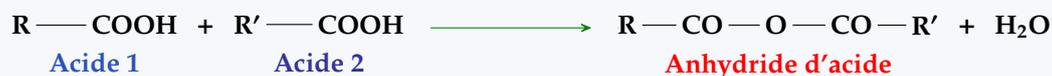
♥ PCl_3 (trichlorure de phosphore) :



- R** Les chlorures d'acides possèdent une odeur irritante et sont souvent utilisés comme gaz lacrymogènes. Ils sont aussi des composés sensibles en milieu aqueux, ils se décomposent pour redonner l'acide carboxylique correspondant :

3 Anhydrides d'acide

Définition 3.1. Les anhydrides d'acide proviennent de la déshydratation intermoléculaire de deux molécules d'acide. l'équation bilan de la réaction s'écrit :



3.1 Nomenclature des anhydrides

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 : $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$: anhydride acétique (ou éthanoïque).

♥ 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 deux acides dont est issu l'anhydride, l'ordre étant l'ordre alphabétique.

Exemple : $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5$: anhydride éthanoïque propanoïque

4 Estérification et hydrolyse

Définition 4.1. 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.

4.1 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.

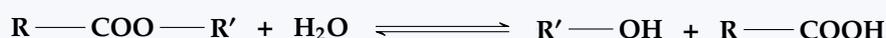
4.2 Rendement d'estérification :

Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue x_f et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale x_{max} .

$$\eta = \frac{x_f}{x_{max}} \quad \text{avec} \quad x_{max} = \min(n_0(\text{alcool}); n_0(\text{acide}))$$

4.3 Hydrolyse de l'ester

Définition 4.2. L'hydrolyse de l'ester c'est la réaction l'ester et l'eau qui conduit à un alcool et à un acide carboxylique. C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle se produit simultanément avec l'estérification :



4.4 Tableau d'avancement de l'estérification

On note n_1 la quantité initiale de l'alcool et n_2 celui de l'acide.

Équation		$R' - OH + R - COOH \rightleftharpoons R - COO - R' + H_2O$			
État	Avancement	Quantité de matière en mol			
$t = 0$	0	n_1	n_2	0	0
t	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
$t = t_f$	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	x_f	x_f

4.5 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).

4.6 La constante d'équilibre K

♥ La constante d'équilibre pour la réaction d'estérification s'écrit :

$$K_{es} = \frac{n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}}}{n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}}} = \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)}$$

Pour un mélange équimolaire c'est à dire : $n_1 = n_2 = n_0$ la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{es} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

♥ La constante d'équilibre pour la réaction d'hydrolyse s'écrit :

$$K_h = \frac{n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}}}{n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}}} = \frac{1}{K_{es}}$$

4.7 Influence de certains facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse

Ces facteurs peuvent modifier la vitesse de réaction ou la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

♥ **Influence de la température** : 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. Alors que **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).

♥ **Influence d'un catalyseur** : Les ions 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.

♥ **Influence de la concentration initiale** : Le tableau de valeurs donné ci-dessous, concerne un mélange d'acide éthanóïque et d'éthanol (alcool primaire) permet de comprendre cette influence.

$n(\text{ac})_i$ (mol)	5	2	1	1	1
$n(\text{al})_i$ (mol)	1	1	1	2	5
τ (éq)	95	85	67	85	95

TRAVAUX DIRIGÉS N°2**Exercice 1**

L'hydrolyse d'un ester *E* de formule $C_5H_{10}O_2$ conduit à la formation de l'acide éthanoïque et d'un composé *A*.

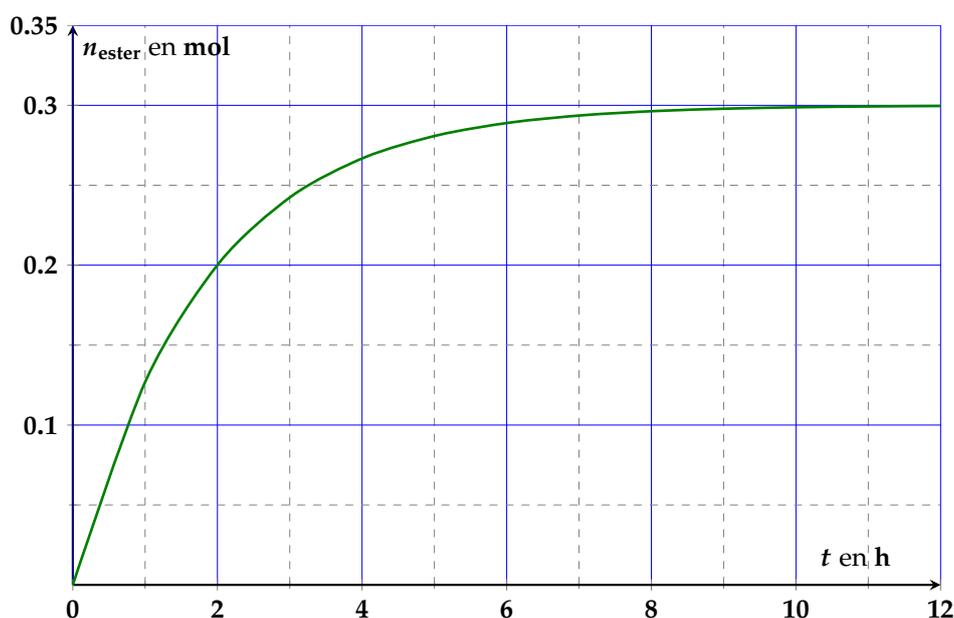
1. À quelle famille appartient le composé *A*? Le composé *A* est oxydé par le permanganate de potassium en milieu acide. Il se forme un composé *B* qui réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) et il est sans action sur la liqueur de Fehling.
2. À quelle famille appartient le composé *B*?
3. Donner les formules semi-développées et les noms des composés *B* et *A*.
4. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester *E*.
5. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester *E*. Préciser les caractéristiques de cette réaction.
6. Écrire une équation bilan permettant de passer de l'acide éthanoïque :
 - (a) Au chlorure d'éthanoyle.
 - (b) À l'anhydride éthanoïque.

Exercice 2

En présence d'ions H_3O^+ on mélange dans un ballon la quantité $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ d'acide propanoïque $CH_3 - CH_2 - COOH$ avec la même quantité $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ de propan-2-ol $CH_3 - CH(OH) - CH_3$; puis on chauffe le mélange réactionnel pendant une certaine durée.

1. Quel est le nom de la réaction qui se produit entre l'acide propanoïque et le propan-2-ol? Citer deux caractéristiques de cette réaction.
2. Écrire à l'aide des formules semi-développées, l'équation bilan de la réaction et donner le nom du produit organique *E* obtenu.

La figure suivante donne la représentation graphique de la quantité d'ester formé en fonction du temps.



3. (a) Indiquer la composition du mélange réactionnel à l'état d'équilibre et calculer la constante d'équilibre K .
- (a) Calculer le rendement de cette réaction. Conclure.
- (b) Donner le nom et la formule semi-développée d'un autre composé organique dont la réaction totale avec le propan-2-ol donne le même composé E?
- (c) Quel est le rôle des ions H_3O^+ dans cette réaction? Quels noms donne-t-on aux composés qui jouent le même rôle?

Exercice 3



Dans un ballon de verre on introduit 9,2 g d'acide méthanoïque et 12 g de propan-2-ol. On ferme le ballon et on le porte à une température de 373°C.

- Calculer les quantités de matière initiales de l'acide et de l'alcool.
La réaction entre l'acide méthanoïque et le propan-2-ol conduit à un équilibre chimique.
- Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit et nommer le produit organique obtenu.
- L'augmentation de température favorise-t-elle l'estérification? Justifier.
- A l'équilibre, la masse d'acide présent dans le mélange est de 3,68 g. Déterminer :
 - La composition molaire du mélange à l'équilibre.
 - La constante d'équilibre k .

On ajoute au mélange précédent, en état d'équilibre, 4,6 g d'acide méthanoïque et 6 g de propan-2-ol.

- Dans quel sens se déplace l'équilibre?
- Déterminer la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.
- Quel est l'intérêt de remplacer l'acide méthanoïque par l'anhydride de méthanoyle pour réaliser cette réaction?

Exercice 4



Un ester E a pour formule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

- Écrire la formule semi-développée de chacun des esters isomères de E.
- L'hydrolyse de chacun de ces esters donne un acide et un alcool. Donner à chaque fois le nom et la formule semi-développée de l'acide et de l'alcool ainsi formés.
On fait agir 1,8 g d'eau sur 8,8 g de cet ester. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, on constate que 5,28 g d'ester n'ont pas été hydrolysés.
- Quelle est alors parmi les formules semi-développées écrites au 1^{er} celle qui correspond à l'ester utilisé?
- Écrire l'équation chimique de cette réaction.
- Calculer les masses des différents corps présents à l'équilibre.
- Rappeler les caractéristiques de cette réaction.

On donne : C : 12 g/mol ; O : 16 g/mol ; H : 1 g/mol.

Exercice 5



On veut étudier deux composés organiques *A* et *B* qui sont formés des mêmes éléments carbone, oxygène et hydrogène, et leurs chaînes carbonées ne contiennent pas de liaison multiple. Ils ont la même masse molaire mais leurs formules brutes sont différentes.

L'oxydation ménagée de *A* par le dichromate de potassium en milieu acide conduit à un nouveau composé organique *C*. Le composé *C* est isolé et soumis à deux tests : il réagit positivement avec la D.N.P.H et négativement avec la liqueur de Fehling.

1. Qu'observe-t-on lors de la réaction entre *C* et la D.N.P.H?
2. Quels renseignements sur *C* et *A* peut-on déduire de ces expériences?
Le composé *A* réagit avec le composé *B* en donnant un ester *D* de masse molaire moléculaire $M = 130 \text{ g/mol}$ et de l'eau.
3. Quelle est la fonction du composé *B*?
4. Montrer que la molécule de *A* contient quatre carbones et que celle de *B* en contient trois.
5. Déterminer la formule semi-développée et le nom de chacun des composés *A*, *B* et *C*. En déduire la formule semi-développée de *D*.
6. Le composé *A* est obtenu, par hydratation d'un alcène *A'*. Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène *A'*.

Exercice 6



Soit un composé organique *A* de formule brute $C_nH_{2n}O_2$.

1. Quelles sont les fonctions chimiques possibles de *A*? Donner dans chaque cas la formule semi-développée générale.
2. Le composé *A* renferme 36,36% en masse d'élément oxygène, déterminer sa formule brute.
La réaction de *A* avec un composé *C* de formule brute C_3H_8O donne un composé *F* et de l'eau.
3. Préciser les fonctions chimiques de *A*, *C* et *F*.
4. De quel type de réaction s'agit-il? Cette réaction est-elle totale?
5. Sachant que *A* est ramifié et que l'oxydation ménagée de *C* donne *C'* qui rosit le réactif de Schiff, écrire, à l'aide des formules semi-développées, l'équation de la réaction de *A* avec *C*. Préciser les noms de *A*, *C*, *F* et *C'*.
On verse goutte à goutte une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 1 mol/ 1 mol/L sur une solution aqueuse de *A* renfermant 2,2 g de *A* dissous.
6. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.
7. Quel doit-être le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
On donne : $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

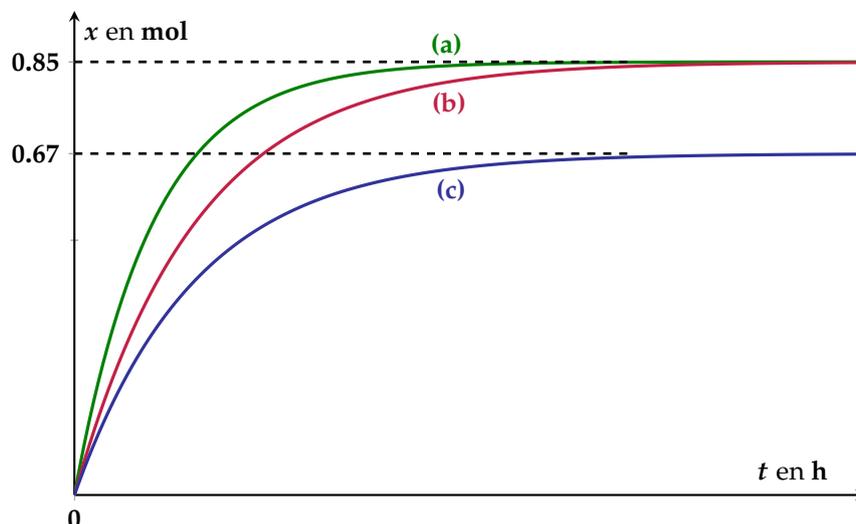
Exercice 7



Pendant une séance de TP portant sur l'étude de la réaction d'estérification, trois groupes d'élèves ont réalisées des mélanges de butanol et d'acide éthanique. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau suivant :

Groupe	n (alcool) en mol	n (acide) en mol	Température en ($^{\circ}$ C)	Catalyseur
1	1	1	60	H_3O^+
2	1	2	60	H_3O^+
3	1	2	100	H_3O^+

Les courbes (a), (b) et (c) représentent l'avancement $x = f(t)$ obtenu par les trois groupes.



- Écrire l'équation de la réaction d'estérification et préciser ses caractères.
- Attribuer, en justifiant votre réponse, Les courbes (a), (b) et (c) aux groupes (1), (2) et (3).
- Déterminer le taux d'avancement final obtenu par chaque groupe.
- Dire en justifiant votre réponse si le taux d'avancement final :
 - Dépend ou non de la température.
 - Dépend ou non de la composition initiale du mélange.
- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre pour le groupe (2) et (3), en déduire les constantes d'équilibre K_2 et K_3 .

Exercice 8



- Dans un ballon, on mélange, à la température ordinaire, une mole d'acide éthanique, une mole de propan-2-ol en présence d'acide sulfurique pur.
 - Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide éthanique et le propan-2-ol et donner le nom du produit organique obtenu.
 - Donner le nom de cette réaction et préciser ses caractéristiques.
 - L'acide éthanique réagit avec le chlorure de thionyle SOCl_2 pour donner un composé organique B en déduire la formule semi-développée (f.s.d) et le nom du composé B .

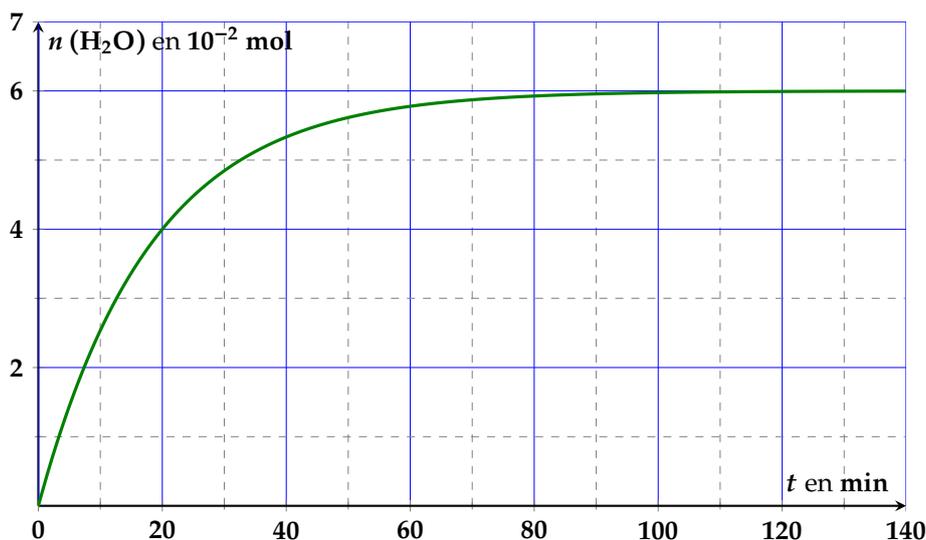
Exercice 9



On donne : Les masses molaires atomiques : $M_H = 1 \text{ g/mol}$, $M_O = 16 \text{ g/mol}$, $M_C = 12 \text{ g/mol}$.

On introduit dans un ballon **0,96 mol** de propanol, et **$a \text{ mol}$** d'acide méthanoïque avec $a > 0,96 \text{ mol}$ et quelques gouttes d'acides sulfurique concentré.

Ce mélange ainsi obtenu est réparti équitablement sur 12 tubes à essais numérotés de 1 à 12 . A l'instant de date $t = 0$, on place les tubes à essais dans un bain-marie à 80° C . L'analyse de ces mélanges réactionnels au cours du temps permet de tracer la courbe de La figure suivante, représentant l'évolution de la quantité de matière d'eau formée en fonction du temps.



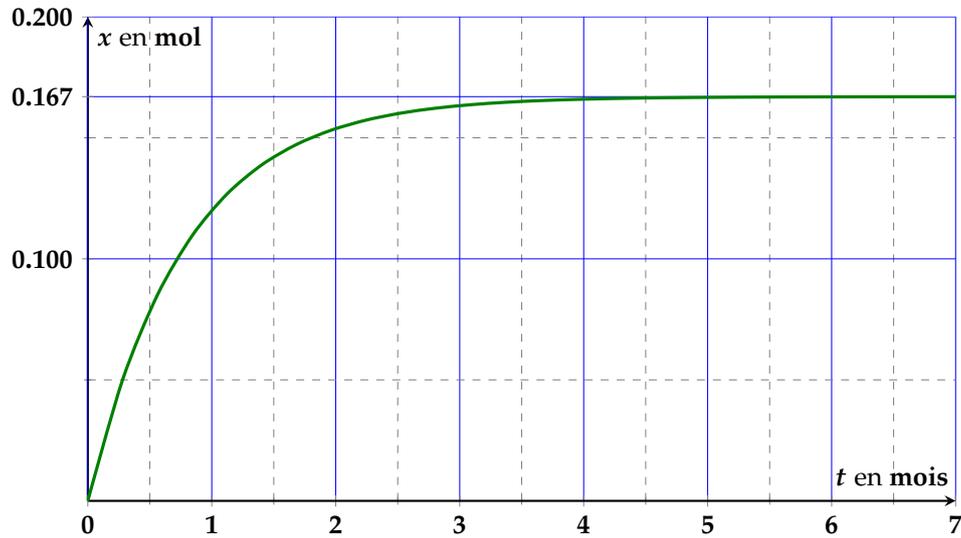
- Écrire l'équation chimique qui symbolise cette réaction en utilisant les formules semi développées. Donner le nom de cette réaction.
- Montrer que l'avancement final dans le mélange initial lorsque l'équilibre dynamique est atteint, a pour valeur $x_f = 0,72 \text{ mol}$.
 - Définir le taux d'avancement final τ_f , le calculer. Quel caractère de la réaction est mis en évidence ?
 - Donner l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de x_f et a . Sachant que $K = 4$, calculer a .
- A la date $t = 100 \text{ min}$, on ajoute au contenu du tube $n^\circ 10$ une masse $m = 1,76 \text{ g}$ d'ester.
 - Le système est-il toujours en équilibre ? Justifier. Si non dans quel sens va-t-il évoluer ?
 - Calculer la composition du mélange à l'équilibre.

Exercice 10



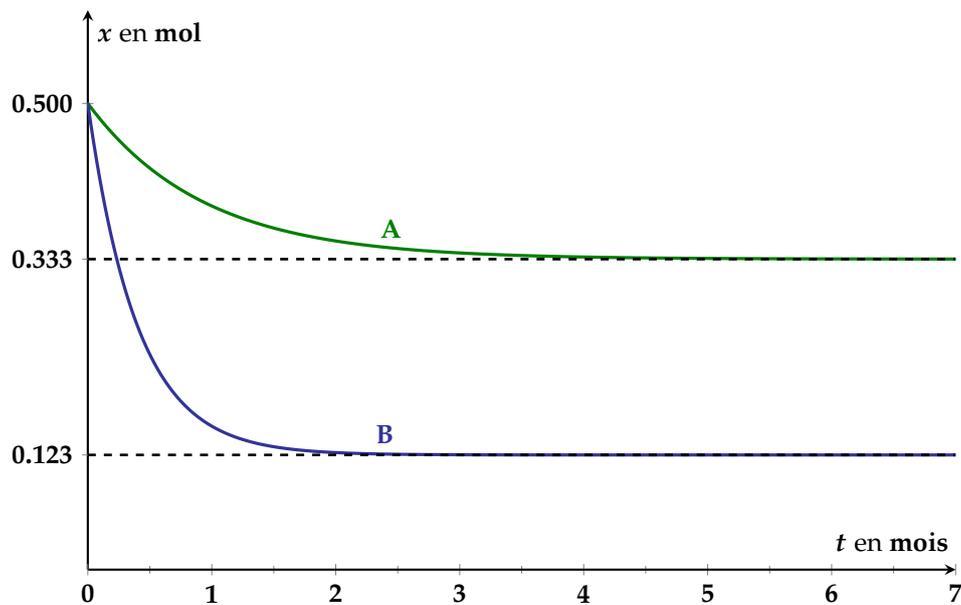
On étudie l'hydrolyse d'un ester de formule $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

- Écrire l'équation de la réaction et préciser le nom de chacune des espèces chimiques obtenues .
- Dans une première expérience**, on étudie l'évolution de la réaction en travaillant avec des échantillons identiques, composé chacun de **0,5 mol** d'ester et **0,5 mol** d'eau. On chauffe ces mélanges sous une température $\theta = 60^\circ \text{C}$. On obtient la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps. (voir figure ci-dessous).



- Dresser un tableau descriptif d'évolution de la réaction.
- Calculer le taux d'avancement de la réaction x_f .
- Montrer que la courbe met en évidence deux caractères de la réaction. Justifier.
- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction précédente.
- En déduire que l'alcool formé est primaire.

3. Dans une deuxième expérience, on étudie de la même façon et à la même température $\theta = 60^\circ\text{C}$, l'hydrolyse d'une même quantité d'ester égale à $0,5 \text{ mol}$ mélangée avec une plus grande quantité initiale d'eau. On a tracé dans un même repère les courbes des quantités d'ester restant au cours du temps relatifs à ces deux expériences (voir figure ci-dessous).



- Laquelle des courbes (A) ou (B) correspond à l'expérience 1.

- (b) Calculer la nouvelle valeur du taux d'avancement x'_f .
- (c) Déterminer la quantité $n(\text{H}_2\text{O})$ d'eau qu'on a utilisée dans la deuxième expérience.
- (d) En déduire le volume V d'eau utilisé.

On donne : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18, \text{ g/mol}$ et $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g/cm}^3$.

Exercice 11

Dans un récipient on introduit **3,6 g** d'eau pure et **17,6 g** de méthanoate de méthyléthyle. On ferme le récipient et on porte le mélange à la température $T_1 = 373^\circ\text{C}$.

- Calculer les quantités de matière d'eau pure et d'ester utilisées.
- Donner les formules semi-développées et les noms des esters ayant la même formule brute que le méthanoate de méthyléthyle.
- La réaction entre le méthanoate de méthyléthyle et l'eau conduit à un équilibre chimique dont la réaction directe correspond à la réaction d'hydrolyse de l'ester.
 - Rappeler les caractéristiques de cette réaction.
 - Écrire, à l'aide des formules semi développées, l'équation d'hydrolyse et nommer les produits formés.
 - Quelle est l'influence de l'augmentation de la température sur la réaction d'hydrolyse?
- À l'équilibre la masse d'ester présent dans le mélange est **10,56 g**. Déterminer :
 - La composition du mélange à l'équilibre.
 - Le rendement τ de la réaction.

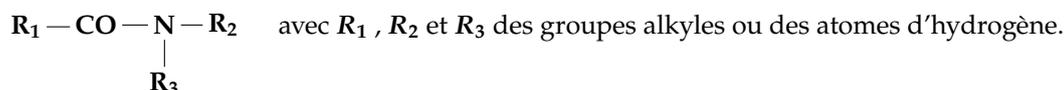
Les amides

1	Les amides	33
1.1	Les classes d'amides	33
2	Étude des amides primaires	33
2.1	Nomenclature	34
3	Obtention des amides	34
3.1	A partir d'un acide carboxylique	34
3.2	A partir d'un chlorure d'acide	34

1 Les amides

Définition 1.1. Un amide est un composé organique dérivé d'un acide carboxylique il 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.

♥ La forme générale d'un amide primaire est :



♥ La formule brute d'un amide est :



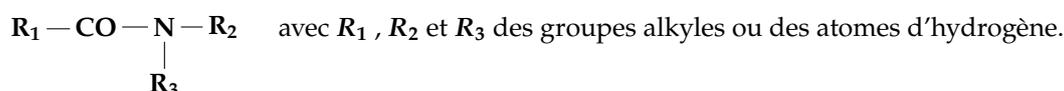
Exemples :



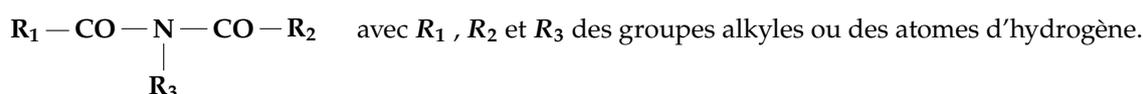
1.1 Les classes d'amides

les amides peuvent être classées en trois familles, **primaires**, **secondaires** ou **tertiaires**, selon le nombre de groupement $\text{R} - \text{CO} -$ lié à l'atome d'azote.

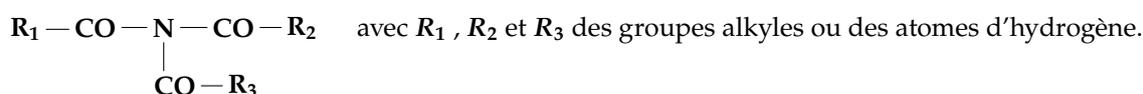
♥ Les amides primaires de forme :



♥ Les amides secondaire de forme :



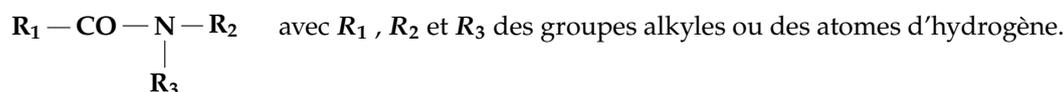
♥ Les amides tertiaires, de forme :



! **Attention**, contrairement à ce qui est parfois rencontré dans la littérature, ce classement tient en compte uniquement le nombre de groupement liés $\text{R} - \text{CO} -$ à l'atome d'azote, et pas des éventuels groupement alkyles qui pourraient y être liés.

2 Étude des amides primaires

La forme générale des amides primaires est :



Les amides primaires peuvent être :

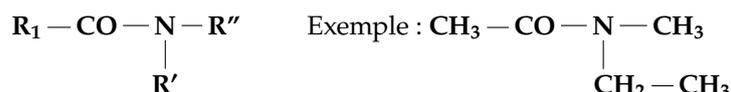
♥ **non substitués** à l'azote, et donc de la forme :



♥ **monosubstitué** (amides N-substitué), et donc de la forme :



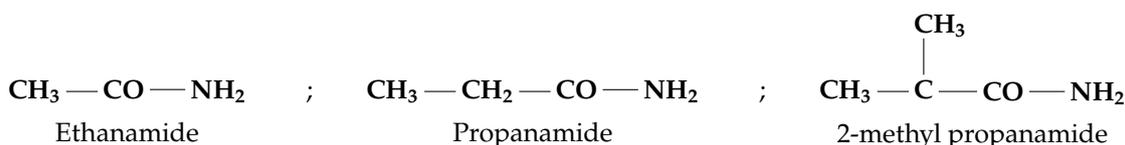
♥ **disubstitués** (amides N,N-disubstitués), et donc de la forme :



2.1 Nomenclature

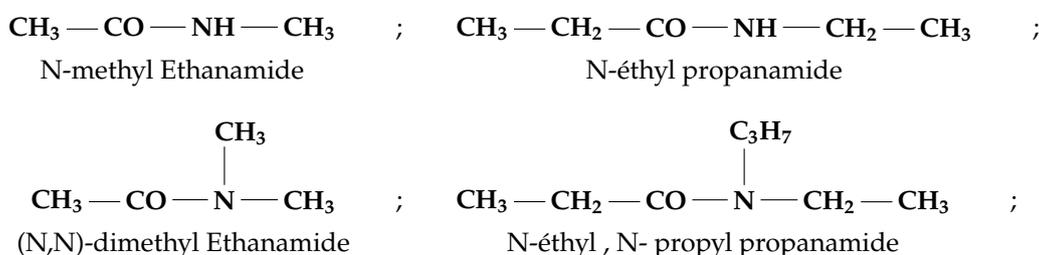
Le nom des amides primaires non substitués est celui de l'acide carboxylique correspondant en substituant la terminaison **oïque** par la terminaison **amide** (et en enlevant le terme acide).

Exemples :



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.

Exemples :



3 Obtention des amides

3.1 A partir d'un acide carboxylique

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.

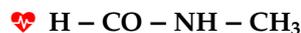


3.2 A partir d'un chlorure d'acide

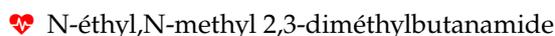
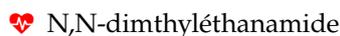


TRAVAUX DIRIGÉS N°3**Exercice 1**

Nommer les amides suivants :



Écrire les formules semi-développées des amides suivants :

**Exercice 2**

Un amide non-substitué, noté (A), renferme 40,7% en masse de carbone.

- Rappeler la formule brute générale des amides aliphatiques.
- Quelle sont les formules semi-développées possibles de cet amide ?
- En déduire le nom et la formule semi-développée de (A) ?

Exercice 3

On fait réagir le chlorure de propanoyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ sur le méthanol CH_3OH .

- Écrire l'équation de cette réaction chimique et donner trois caractères de cette réaction.
- L'un des produits obtenus est caractérisé par son odeur agréable. Donner sa formule semi-développée, sa fonction chimique et son nom.
- L'action du chlorure de propanoyle sur l'ammoniac donne un amide.
 - Écrire l'équation de cette réaction en indiquant le nom de l'amide.
 - Si l'on utilise le méthanimine au lieu de l'ammoniac, obtient-t-on le même amide ? Si non, donner le nom et la sa formule semi-développée du nouveau amide.

Exercice 4

Les amides aliphatiques saturés obéissent à la formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ON}$ où n représente le nombre d'atome de carbone.

- Déterminer la formule brute des amides aliphatiques saturés pour $n = 3$.
- Donner la formule brute semi-développée et le nom de chacun des amides répondant à cette formule brute.
- On réalise deux expériences aboutissant chacune à la formation d'un amide de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$. On notera (A₁) et (A₂) les isomères des amides obtenus.

Première expérience : l'amide (A_1) est obtenu par réaction entre l'ammoniac NH_3 en excès et un chlorure d'acyle noté (B).

- Déterminer, en le justifiant, la formule semi-développée de (B) et donner son nom.
- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction chimique qui se produit entre (B) et NH_3 .

Deuxième expérience : l'amide (A_2) est obtenu par réaction entre la méthanimine CH_3NH_2 en excès et un anhydride d'acide noté (D).

- Déterminer, en le justifiant, la formule semi-développée de (D) et donner son nom. Identifier alors (A_2).
- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction chimique qui se produit entre (D) et CH_3NH_2 .

Cinétique chimique

1	Quelques rappels	38
2	Quelques définitions	39
2.1	Une réaction chimique	39
2.2	Réaction totale et réaction limitée	39
2.3	La cinétique chimique	40
2.4	Oxydo-réduction	40
2.5	Le potentiel de réduction	40
2.6	Couple redox	40
2.7	Tableau d'avancement	41
3	L'évolution temporelle d'un système chimique	41
3.1	Courbe de disparition	41
3.2	Courbe de formation	42
3.3	Temps de la demi-réaction $t_{1/2}$	43
4	Vitesse de la réaction	43
4.1	Vitesse moyenne	44
4.2	Vitesse instantanée	44
4.3	Vitesse instantanée volumique	45
4.4	Autres expressions de la vitesse instantanée	45
5	Facteurs cinétiques	45

CE QU'IL FAUT COMPRENDRE PUIS RETENIR

1 Quelques rappels

♥ **Concentration molaire** : la concentration molaire d'un constituant **A**, dissous dans un volume **V** de solution est notée **C(A)**, ou **[A]** et s'exprime généralement en **mol/l** :

$$C = \frac{n}{V}$$

♥ **La quantité de la matière** : notée **n(A)** et exprimée en **mol**. elle est donnée par les formules suivantes :

— Solide , liquide ou gaz : $n = \frac{m}{M}$

— Liquide : $n = C.V$

— Gaz : $n = \frac{V}{V_m}$ avec $V_m = 24 \text{ l/mol}$

♥ **La masse volumique** d'un soluté dans une solution est déterminée par la relation suivante :

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

♥ **Densité** : la densité d'un soluté dans une solution est déterminée par la relation suivante :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \text{ avec } \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/l}$$

♥ **Dilution d'une solution** : diluer une solution, c'est **d'ajouter de l'eau** sur cette solution. La solution que l'on veut diluer est appelée **solution mère**. Son volume sera noté **V₀**, sa concentration sera notée **C₀** La ou **les solutions obtenues** à partir de la solution mère seront appelées **solutions filles**. De volume **V_f** et de concentration **C_f**.

La quantité de matière avant la dilution est égale la quantité après la dilution ce qui donne :

$$n_0 = n_f \Rightarrow C_0 \times V_0 = C_f \times V_f$$

R On peut remarquer que la dilution diminue la concentration.

♥ **Pourcentage massique** : le pourcentage massique **P(A)** d'un constituant **A** dans un mélange est déterminé par la relation suivante :

$$P(A) = \frac{m(A)}{m_t}$$

♥ **Concentration d'une solution commerciale** : Soit une solution commerciale de densité **d**, contenant en masse **P%** de produit de masse molaire **M**. La concentration **C₀** de cette solution est déterminé par la relation suivante :

$$C_0 = \frac{P \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{100M} = \frac{P \cdot \rho}{100M}$$

♥ Quelques masses molaires d'atomes usuels, exprimées en grammes par mole (g/mol) :

$$H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Cl : 35,5 ; N : 14 ; Na : 23 ; Fe : 56$$

2 Quelques définitions

2.1 Une réaction chimique

Définition 2.1. Une réaction chimique est un processus par lequel des substances chimiques, appelées réactifs, subissent des changements pour former de nouvelles substances, appelées produits. Lors d'une réaction chimique, les liaisons chimiques entre les atomes des réactifs sont rompues et de nouvelles liaisons sont formées pour créer les produits. Les réactions chimiques peuvent être représentées par des équations chimiques qui décrivent les réactifs, les produits et les coefficients stœchiométriques qui indiquent les proportions relatives dans lesquelles les substances réagissent.

Exemple : Voici un exemple d'équation chimique qui décrit une réaction chimique :



Cette équation signifie que le méthane (CH_4) réagit avec le dioxygène (O_2) pour former du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Les coefficients stœchiométriques indiquent les proportions des réactifs et des produits.

Les caractéristiques clés d'une réaction chimique sont :

- ♥ **Réactifs :** Ce sont les substances chimiques initiales qui interagissent pour former de nouveaux composés lors de la réaction. Les réactifs sont situés à gauche de l'équation chimique.
- ♥ **Produits :** Ce sont les substances chimiques résultant de la réaction. Les produits sont situés à droite de l'équation chimique.
- ♥ **Coefficients stœchiométriques :** Ce sont les nombres écrits devant les symboles des réactifs et des produits dans une équation chimique. Ils indiquent les proportions relatives dans lesquelles les réactifs réagissent et les produits sont formés.

2.2 Réaction totale et réaction limitée

Définition 2.2. Une réaction totale est une réaction au cours de laquelle au moins l'un des réactifs disparaît totalement tandis qu'une réaction partielle est une réaction chimique au cours de laquelle aucun réactif est entièrement consommé à la fin de la réaction.

Réaction stœchiométrique : lorsque les deux réactifs disparaissent totalement en même temps la réaction est dite stœchiométrique.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b} \quad \text{alors la réaction est stœchiométrique pas de réactif limitant.}$$

♥ **Réactif limitant :** est un réactif qui disparaît totalement à la fin de la réaction. c'est à dire que à la fin de la réaction sa quantité de matière devient nulle.

Exemple :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\text{Si } \frac{n_0(A)}{a} > \frac{n_0(B)}{b} \quad \text{alors B est le réactif limitant}$$

♥ **Réactif en excès :** C'est le réactif qui ne disparaît pas totalement à la fin de réaction.

Exemple :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\text{Si } \frac{n_0(A)}{a} > \frac{n_0(B)}{b} \quad \text{alors A est le réactif en excès}$$

2.3 La cinétique chimique

Définition 2.3. La cinétique chimique est l'étude de l'évolution dans le temps des systèmes chimiques, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les réactions chimiques se produisent et les facteurs qui les influencent.

2.4 Oxydo-réduction

Définition 2.4. La réaction d'oxydo-réduction est une réaction qui implique un échange d'électron entre des réactifs.

♥ **Oxydation :** au cours de ce processus un atome perd un ou plusieurs électrons.

♥ **Réduction :** au cours de ce processus un atome gagne un ou plusieurs électrons.

2.5 Le potentiel de réduction

Définition 2.5. Le potentiel de réduction notée E° c'est la capacité relative d'un élément à accepter des électrons.

2.6 Couple redox

Un couple redox est formé par un oxydant et un réducteur. Le tableau suivant résume les couples usuels les plus utilisés :

Couple redox	Oxydant	Réducteur	Équation bilan	Potentiel
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	Peroxodisulfate	Sulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,1
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	Tetrathionate	Thiosulfate	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08
I_2/I^-	Diode	Iodure	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
H_2O_2/H_2O	Eau oxygéné	Eau	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O$	1,77

Comment établir l'équation bilan de la réaction entre deux couples redox ?

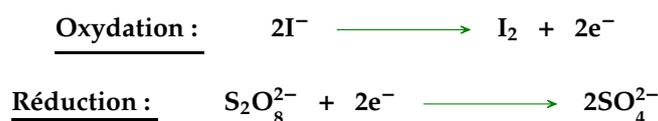
1. On commence par écrire les deux demi-équation :

— **Réduction :** pour le couple qui a le E° le plus grand

— **Oxydation :** pour le couple qui a le E° le plus petit

2. Puis on fait la somme (si il y'a le même nombre d'électrons dans les deux demi équations) pour obtenir l'équation bilan.

Exemple : si on a une réaction entre les couples : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ de potentiel standard $E^\circ = 2,1$ et le couple I_2/I^- de potentiel standard $E^\circ = 0,54$ on écrit :



L'équation bilan de la réaction entre les deux couple s'écrit :



2.7 Tableau d'avancement

Définition 2.6. Le tableau d'avancement nous permet de suivre l'évolution de la quantité de la matière des espèces présentes dans la réaction. il est de la forme :

Équation bilan		$aA + bB \longrightarrow cC + dD$			
État	Avancement	Quantité de matière en mol			
$t = 0$	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0
t	x	$n_0(A) - a.x$	$n_0(B) - b.x$	$c.x$	$d.x$
$t = t_f$	x_f	$n_0(A) - a.x_f$	$n_0(B) - b.x_f$	$c.x_f$	$d.x_f$

Méthode 2.1. Il existe trois méthode pour terminer x_f d'une réaction totale :

(a) **A partir du réactif limitant** en utilisant la formule suivante :

$$x_f = \frac{\text{Quantit initiale du ractif limitant}}{\text{Son coefficient}} = \frac{n_0(RL)}{a_{rl}}$$

(b) **A partir du réactif en excès** en utilisant la formule suivante :

$$x_f = \frac{\text{Quantit initiale du ractif en excs} - \text{Quantit restante}}{\text{Son coefficient}}$$

(c) **A partir d'un produit** en utilisant la formule suivante :

$$x_f = \frac{\text{Quantit finale d'un produit}}{\text{Son coefficient}}$$

3 L'évolution temporelle d'un système chimique

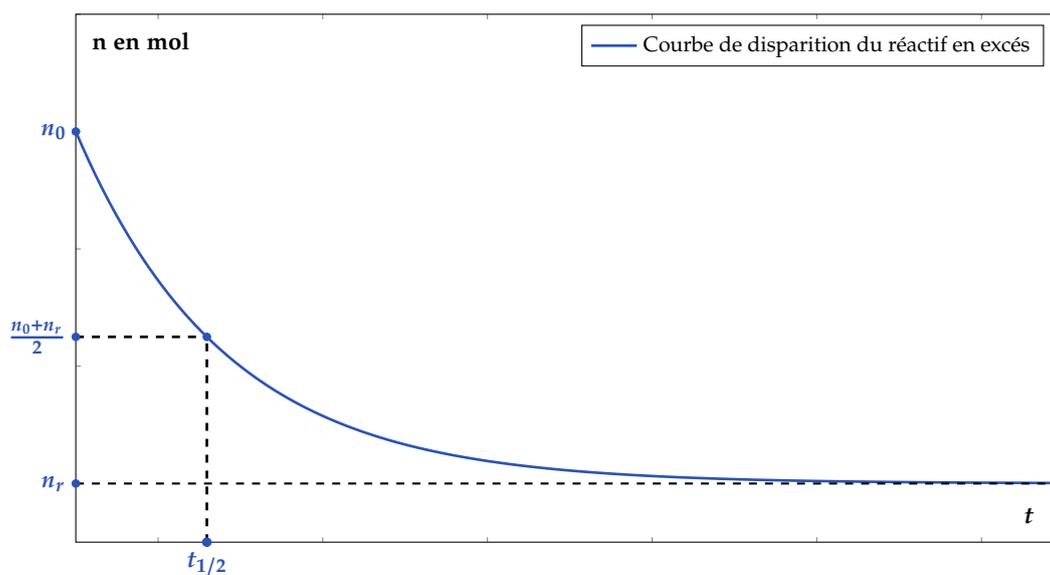
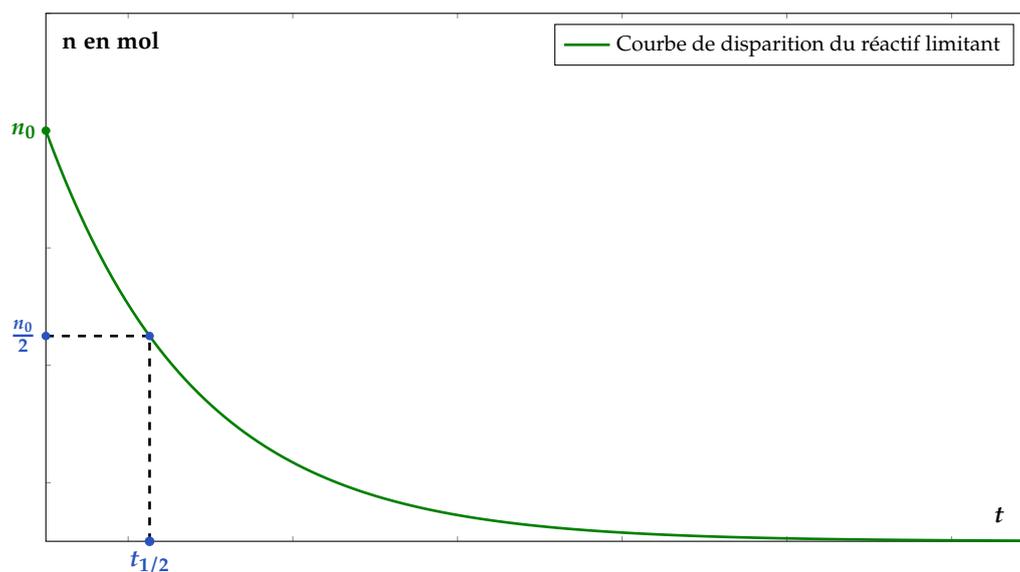
L'évolution de la **concentration**, le **quantité** ou bien l'**avancement** en fonction du temps peut être représenté sous forme d'une courbe. Il existe deux types de courbes :

3.1 Courbe de disparition

Les quantités de matière des réactifs diminuent au cours du temps , c'est pour ce la la courbe de la quantité de matière d'un réactif est appelée **courbe de disparition**. Il existe deux allures possibles de la courbe de disparition.

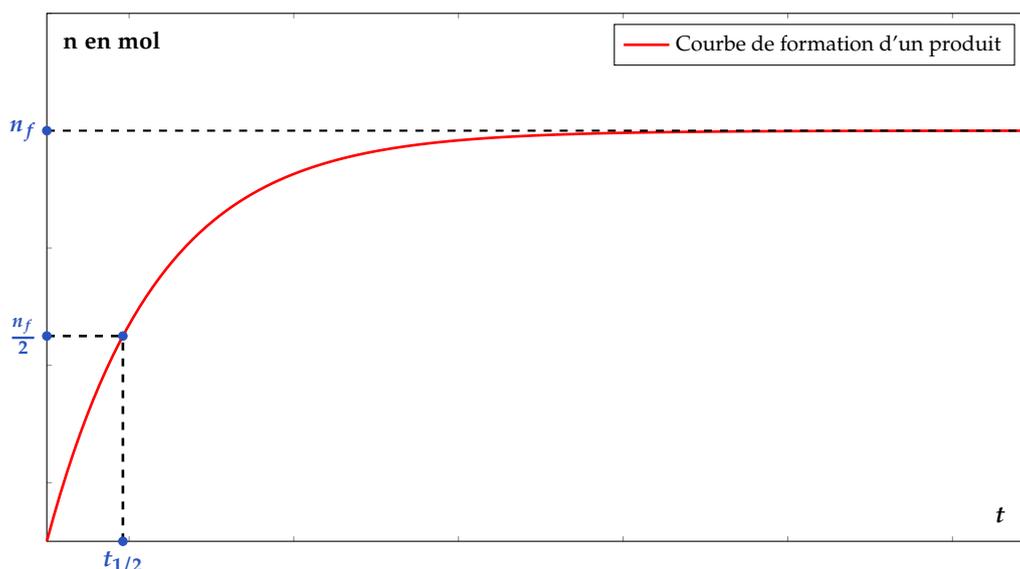
♥ **Courbe de disparition du réactif limitant** : c'est une exponentielle décroissante qui converge vers zéro.

♥ **Courbe de disparition du réactif en excès** : c'est un exponentielle décroissante qui converge vers une valeur strictement positive.



3.2 Courbe de formation

Les produits se forment alors leurs quantités augmentent au cours du temps en partant d'une valeur initiale nulle. La courbe de la quantité de matière d'un produit en fonction du temps c'est une exponentielle croissante qui converge vers une valeur finale.



3.3 Temps de la demi-réaction $t_{1/2}$

c'est le temps nécessaire pour la disparition de **la moitié de la quantité initiale du réactif limitant**. On peut déterminer ce temps graphiquement par l'une des trois méthodes suivantes :

♥ A partir de la courbe de **disparition du réactif limitant**, $t_{1/2}$ correspond à

$$n = \frac{n_0}{2} \quad \text{avec } n_0 : \text{Quantité initiale du réactif limitant}$$

♥ A partir de la courbe de **disparition du réactif en excès**, $t_{1/2}$ correspond à

$$n = \frac{n_0 + n_r}{2}$$

Avec :

- n_0 : quantité initiale du réactif en excès.
- n_r : quantité restante du réactif en excès.

♥ A partir de la **courbe de formation d'un produit**, $t_{1/2}$ correspond à

$$n = \frac{n_f}{2} \quad \text{avec } n_f : \text{Quantité finale du produit en question}$$

♥ A partir de la **courbe d'avancement**, $t_{1/2}$ correspond à

$$x = \frac{x_f}{2} \quad \text{avec } x_f : \text{L'avancement finale de la réaction}$$

4 Vitesse de la réaction

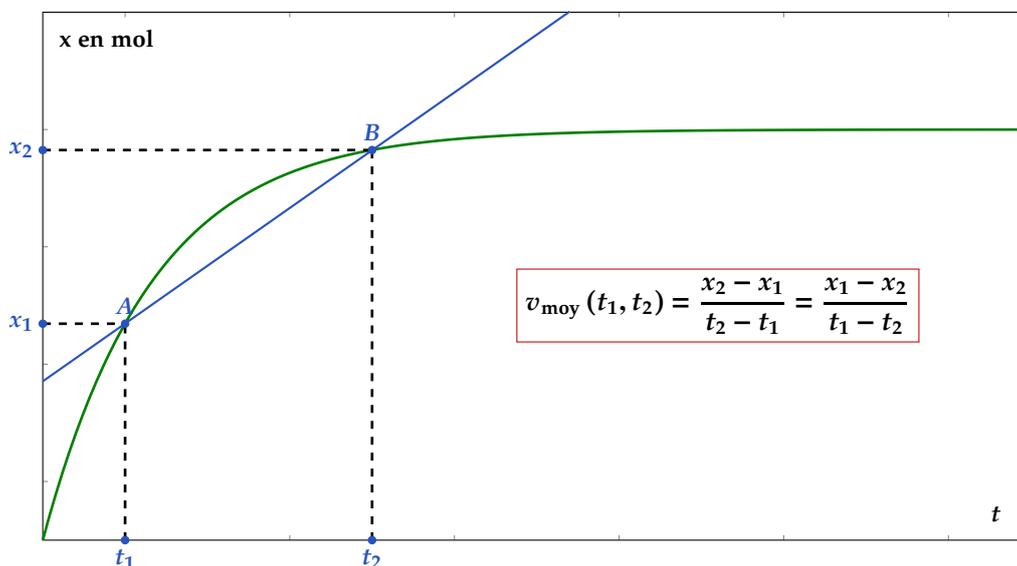
La vitesse de réaction est une grandeur positive liée aux variations de l'avancement x de la réaction au cours du temps.

4.1 Vitesse moyenne

Définition 4.1. La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre les instants t_1 et t_2 est définie par :

$$v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (\text{mol.unité de temps}^{-1})$$

Graphiquement la vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 est égal au coefficient directeur de la sécante (AB) à la courbe $x = f(t)$.

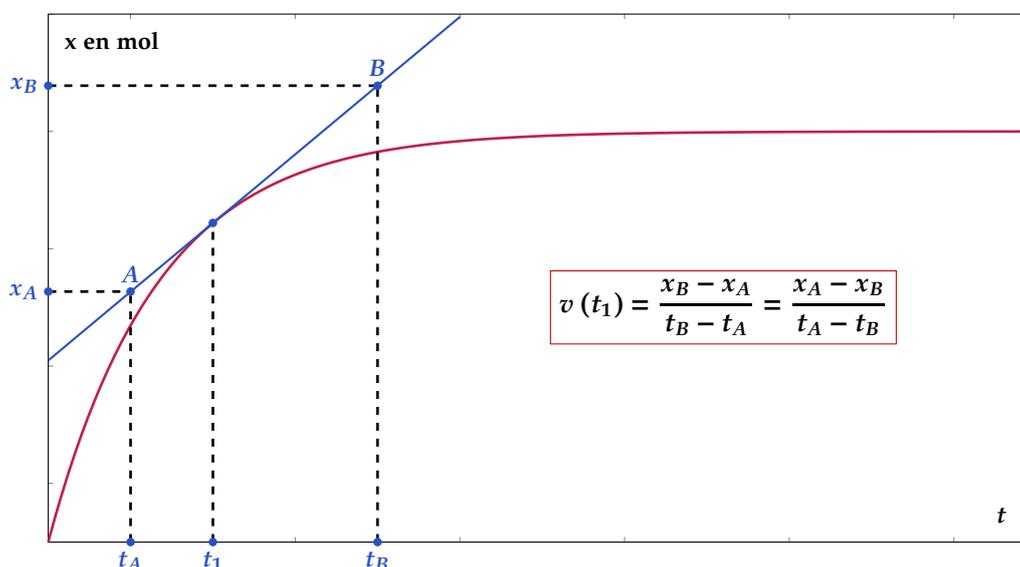


4.2 Vitesse instantanée

Définition 4.2. La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , noté $v(t_1)$ est la dérivée de l'avancement molaire par rapport au temps à l'instant t_1 .

$$v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_1} \quad (\text{mol/unité de temps})$$

Graphiquement : La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 notée $v(t_1)$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 .



4.3 Vitesse instantanée volumique

Définition 4.3. La vitesse volumique instantanée est la dérivée de l'avancement volumique par rapport au temps :

$$v(t_1) = \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t_1} \quad (\text{mol/L/unité de temps})$$

4.4 Autres expressions de la vitesse instantanée

L'équation bilan d'une réaction a deux réactifs et deux produits s'écrit :



Alors à tout instant on a :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

De même pour la vitesse volumique :

$$v_v(t) = \frac{dy}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

5 Facteurs cinétiques

Définition 5.1. un facteur cinétique est un paramètre qui influe sur la vitesse d'une réaction chimique. Il existe de nombreux facteurs susceptibles de modifier les durées de réaction. Il est ainsi possible de ralentir ou d'accélérer une réaction chimique.

Les principaux facteurs cinétiques sont :

♥ Concentration des réactifs :

- La vitesse d'une réaction chimique **croît** lorsqu'on augmente la concentration des réactifs et inversement.
- La vitesse d'une réaction **est maximale à la date de début de la réaction $t = 0$** , car la concentration des réactifs est maximale.
- La vitesse d'une réaction **décroit au cours du temps**, car la concentration des réactifs diminue au cours du temps.

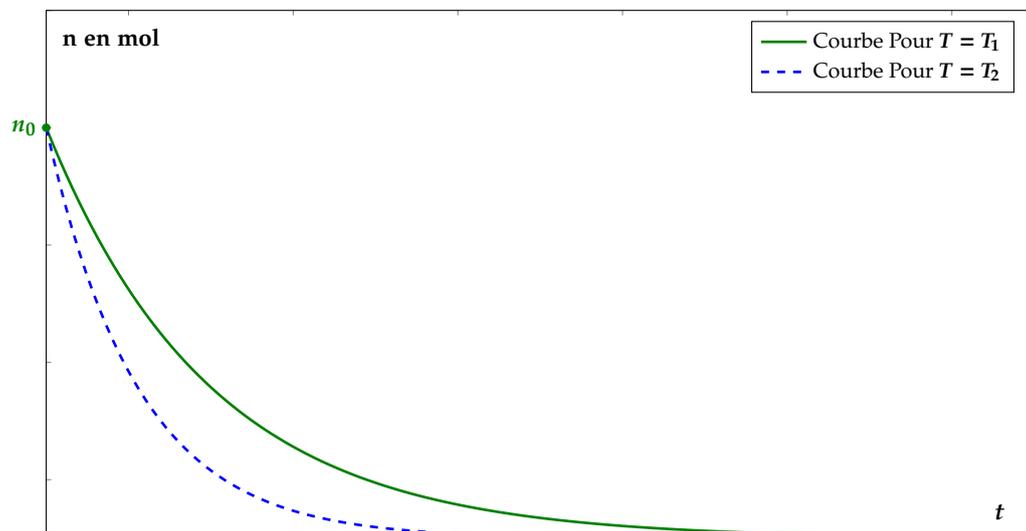
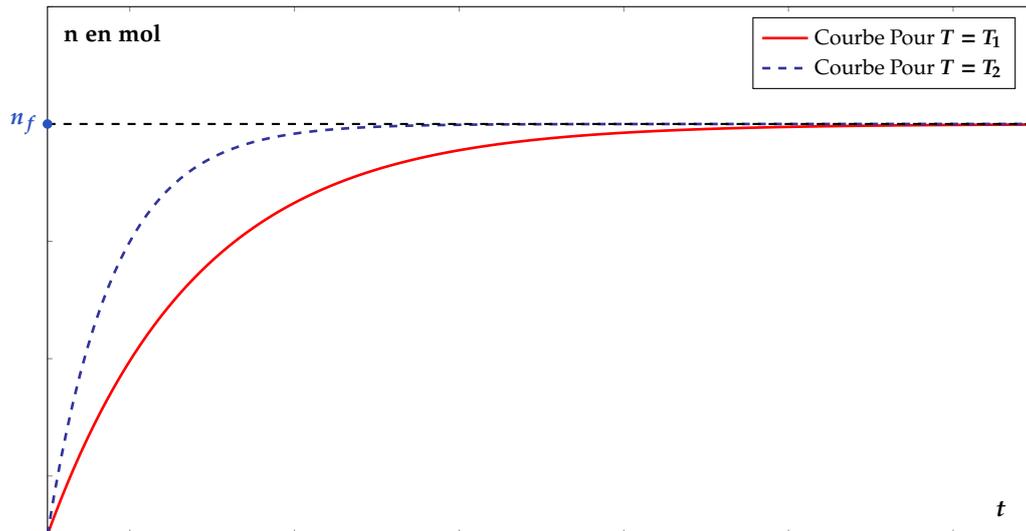
♥ Température :

- L'augmentation de la température permet d'accélérer les réactions chimiques et de réduire leur durée.
- Inversement, la diminution de la température provoque un ralentissement de la réaction chimique, ce qui allonge alors la durée de la réaction.

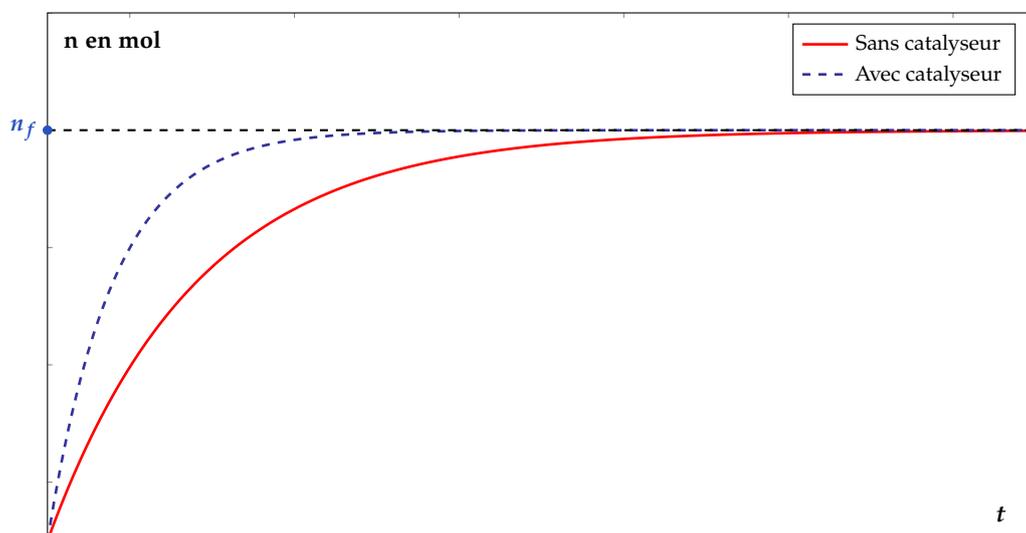
♥ **Catalyseur** : un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique naturelle sans subir lui-même de modifications permanentes.

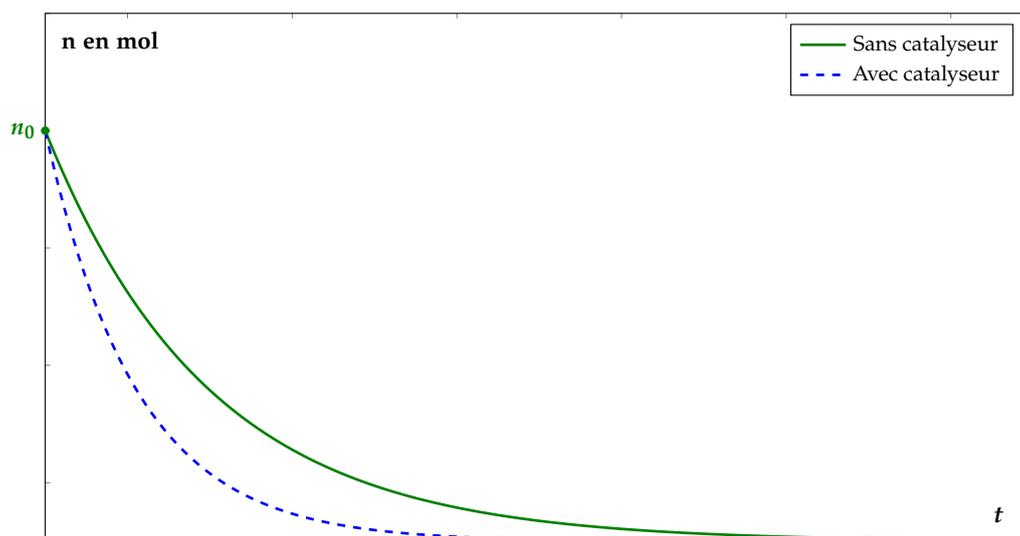
- Lorsque le catalyseur **n'appartient pas à la même phase que les réactifs**, la catalyse est dite **hétérogène**.
- Lorsque le catalyseur appartient à la **même phase que les réactifs**, la catalyse est dite **homogène**.
- Les catalyseurs les plus utilisés en cinétique chimique sont : Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} et Cu^{2+} .

Dans le cas d'une réaction totale ou limitée et athermique, avec $T_2 > T_1$, on représente les deux courbes suivantes :



Dans le cas d'une réaction totale ou limitée et athermique, on représente les deux courbes suivantes :





Exercice 1



1. Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent lentement les ions iodures I^- . Établir l'équation bilan de cette réaction.

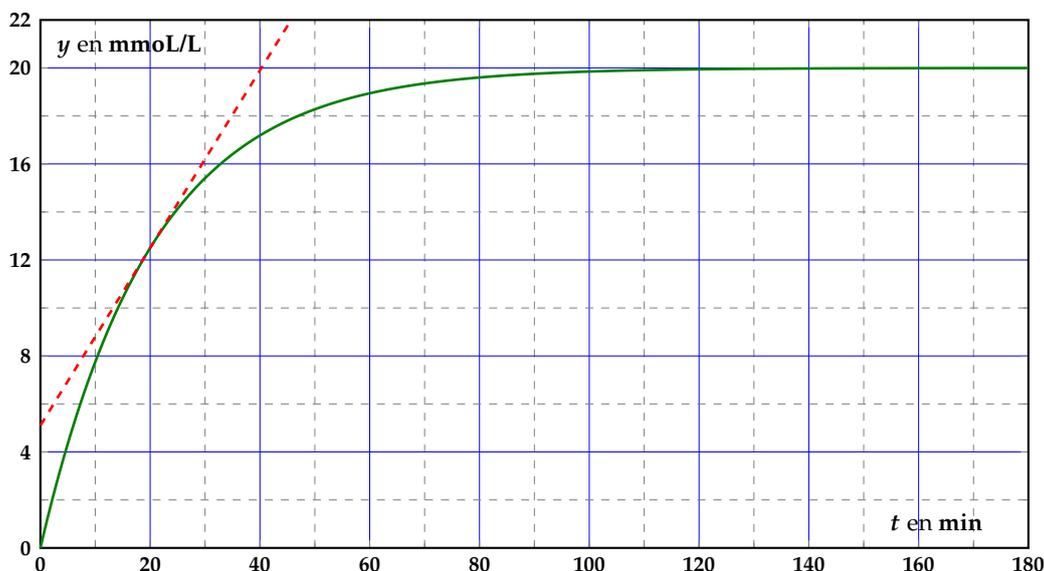
On donne les couples : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^-

2. A la date $t = 0$, et à une température constante, on réalise un mélange de volume total $V = 40 \text{ mL}$ en versant dans un erlenmeyer un volume V_1 d'une solution aqueuse de peroxydisulfate d'ammonium $NH_4S_2O_8$ de concentration molaire C_1 , un volume $V_2 = V_1$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 3C_1$ et quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon. (On rappelle que l'empois d'amidon colore en bleu une solution contenant du diiode I_2 même en faible quantité).

(a) Exprimer les concentrations molaires initiales $[S_2O_8^{2-}]_0$ des ions peroxydisulfates et $[I^-]_0$ des ions iodures en fonction de C_1 dans le mélange réactionnel. Préciser le réactif limitant.

(b) Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction.

3. A différentes dates t , on prélève, du mélange réactionnel, un volume V_0 auquel on ajoute de l'eau glacée et on dose la quantité de diiode I_2 formée par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ selon une réaction rapide et totale. Les résultats des dosages ont permis de tracer la courbe d'avancement volumique $y = f(t)$ ci-contre (voir figure).



(a) Préciser comment peut-on reconnaître expérimentalement le point d'équivalence ?

(b) Déterminer, à partir de la courbe, la valeur de la concentration $[S_2O_8^{2-}]_0$ et déduire les valeurs de C_1 et C_2 .

(c) Définir la vitesse volumique d'une réaction chimique. Déterminer graphiquement sa valeur à la date $t = 20 \text{ min}$. Déduire à cette date la vitesse instantanée de la réaction et celle de la disparition de I^-

Exercice 2



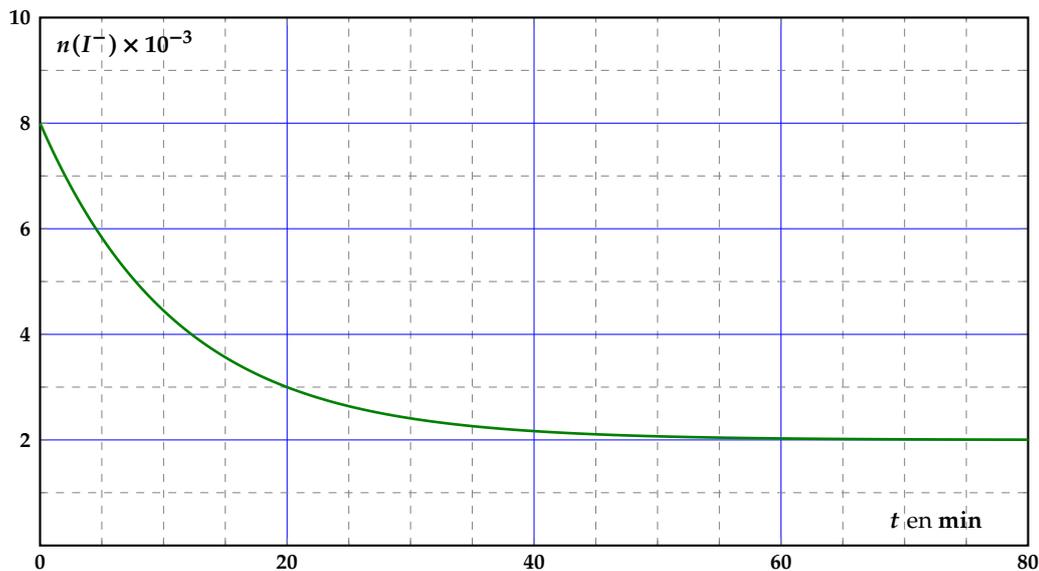
On prépare à $t = 0$, un mélange contenant $n_1 = 8.10^{-3} \text{ mol}$ d'ion iodure et n_2 moles d'ion peroxydisulfate. Il se produit une réaction totale.

1. (a) Quels sont les couples rédox mis en jeu dans cette réaction.

(b) Écrire les demi-équations et déduire l'équation bilan de la réaction. Retrouver cette équation bilan en utilisant la règle de Gamma.

- (c) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.
 (d) Dresser le tableau d'avancement volumique de cette réaction.

2. L'étude expérimentale a permis de tracer la courbe donnant la variation $n(I^-) = f(t)$ suivante :

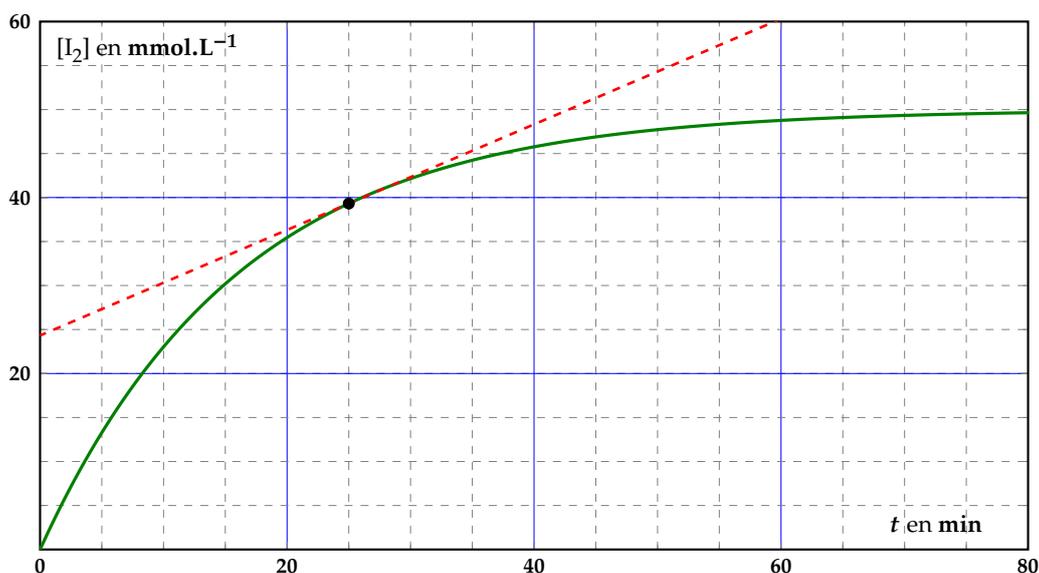


- (a) Quel est le réactif limitant ? Justifier.
 (b) Déterminer l'avancement final x_f de cette réaction. En déduire la valeur de n_2 .
 (c) Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

On étudie maintenant les variations de la concentration molaire du diiode I_2 dans des conditions expérimentales différentes que la partie précédente. Pour cela le mélange de départ est réparti dans plusieurs erlenmeyer contenant chacun un volume $V_p = 10$ mL.

A un instant de date t , on refroidit le contenu d'un erlenmeyer, on lui ajoute de l'empois d'amidon puis on dose le diiode formé par une solution (S) de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On refait l'opération plusieurs fois ce qui permet de tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ suivante :



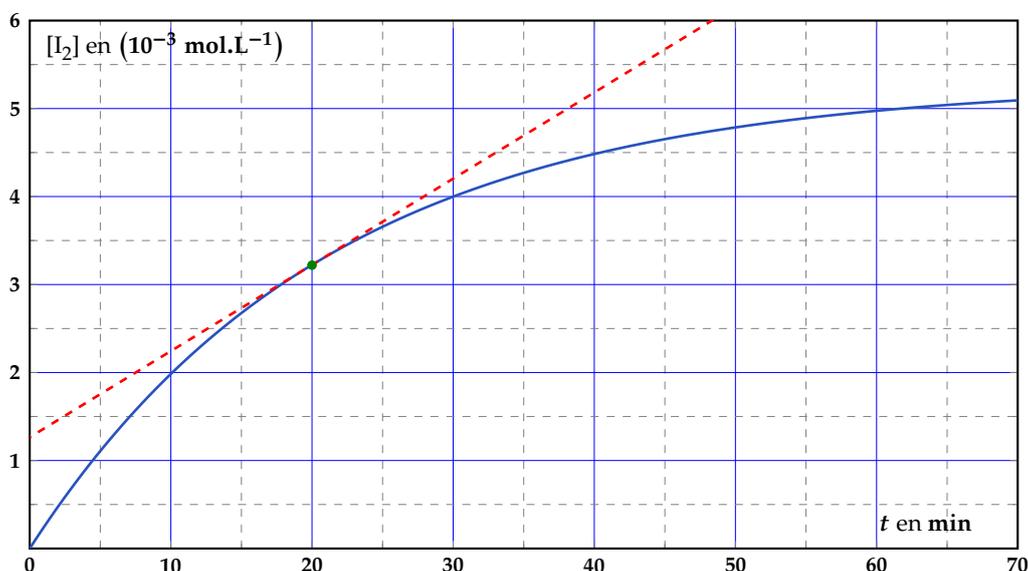
3. Écrire l'équation de la réaction de dosage supposée totale, en indiquant les couples rédox.

4. (a) Pourquoi a-t-on refroidit le prélèvement avant le dosage ?
 (b) Donner la relation entre la quantité de matière de I_2 présent dans le prélèvement et la quantité de matière d'ion $S_2O_3^{2-}$ nécessaire à ce dosage.
 (c) Calculer le volume de la solution (S) qu'on doit ajouter pour doser I_2 à l'instant de date $t_1 = 40$ min.
5. (a) Définir la vitesse volumique de la réaction.
 (b) Déterminer cette vitesse à $t_2 = 25$ min. En déduire la vitesse instantanée dans le prélèvement.
 (c) En utilisant la courbe $[I_2] = f(t)$, préciser comment varie la vitesse volumique de la réaction au cours du temps. Justifier.
 (d) Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ? Expliquer.
6. Cette expérience est refaite en présence d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} qui jouent le rôle d'un catalyseur.
 (a) Définir un catalyseur.
 (b) Représenter sur la figure précédente, la nouvelle allure de la courbe $[I_2] = f(t)$.

Exercice 3



On donne l'échelle de potentiel standard suivante :



On mélange dans un bêcher 100 cm^3 d'une solution de concentration molaire 0.1 mol/L d'iodure de potassium (KI) et 100 cm^3 d'une solution de concentration molaire 0.05 mol/L de peroxydisulfate de potassium. La solution devient jaunâtre par suite d'apparition progressive du diiode.

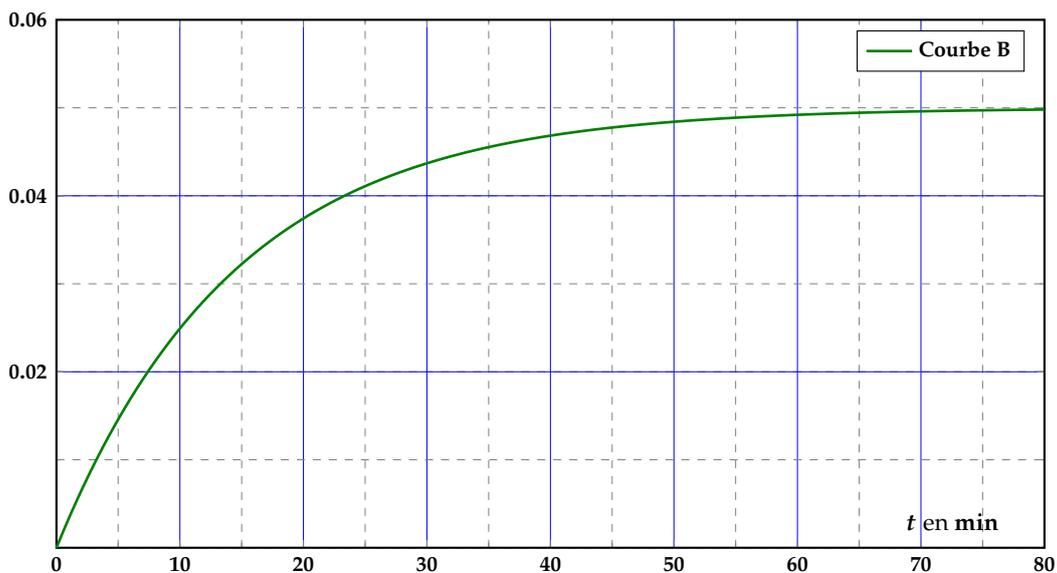
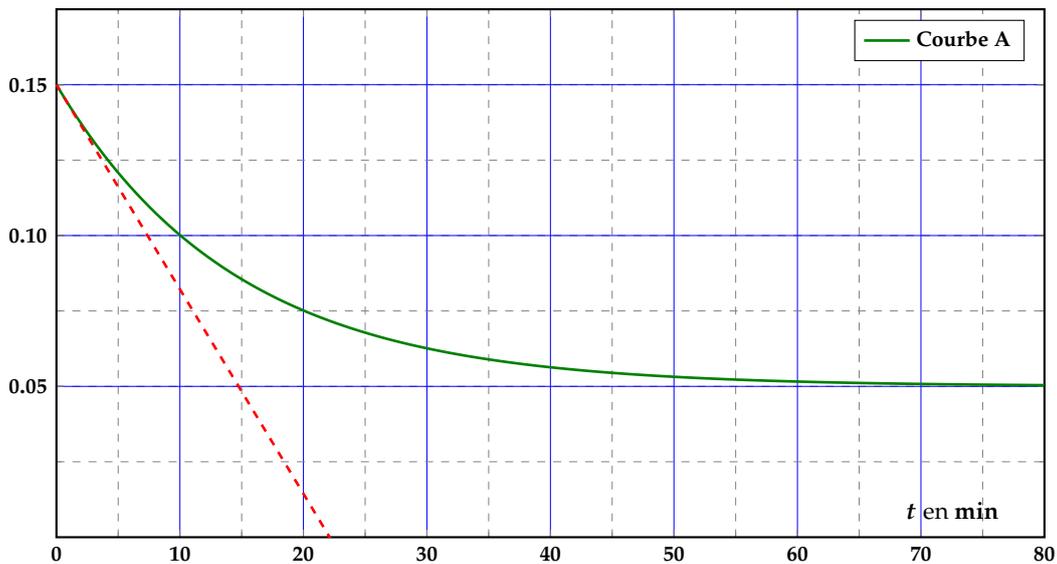
- Écrire Les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan après mélange des deux solutions.
- Calculer les concentrations initiales $[I^-]_0$ et $[S_2O_8^{2-}]_0$ dans le mélange réactionnel.

On se propose d'étudier la vitesse de formation du diiode en fonction du temps. Pour cela, on par des prélèvement de 10 cm^3 du milieu réactionnel a différents dattes t . la réaction de formation de diiode dans les prélèvement est arrêter par

dilution avec l'eau distillée glacée. On dose alors le diiode présent dans les prélèvements au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire 0.01 mol/L . On obtient la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ suivante :

- Écrire les demi-équations et l'équation-bilan de la réaction de dosage du diiode après mélange des deux solutions.
- Calculer la concentration du diiode à l'instant t où le volume versé de thiosulfate de sodium est $V' = 40 \text{ cm}^3$.
- Déterminer graphiquement la vitesse de formation du diiode à la date $t = 20 \text{ min}$.
- Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode entre $t = 25 \text{ min}$ et $t = 40 \text{ min}$
- y a-t-il de réactive limitant ? si oui laquelle ?
- Calculer la concentration molaire du diiode obtenu au bout de temps fini

Exercice 4



On mélange à $t = 0 \text{ s}$, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 , un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de l'acide sulfurique concentré afin d'avoir un excès d'ions H_3O^+ dans le mélange réactionnel. Il se produit une réaction totale.

1. Écrire les demi-équations. En déduire l'équation bilan de la réaction.

Les courbes **A** et **B** ci-dessus représentent les concentrations molaires de $[I_2]$ et $[I^-]$ en fonction du temps exprimés en mol.L^{-1} .

2. Associer, en le justifiant, chacune des courbes (**A**) et (**B**) à la grandeur qu'elle représente.

3. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système en utilisant l'avancement molaire.

4. Préciser, en le justifiant, le réactif limitant de cette réaction.

5. Déterminer la valeur de l'avancement final x_f .

6. Déterminer les valeurs de C_1 et C_2 .

7. Déterminer graphiquement, d'après la courbe (**A**) :

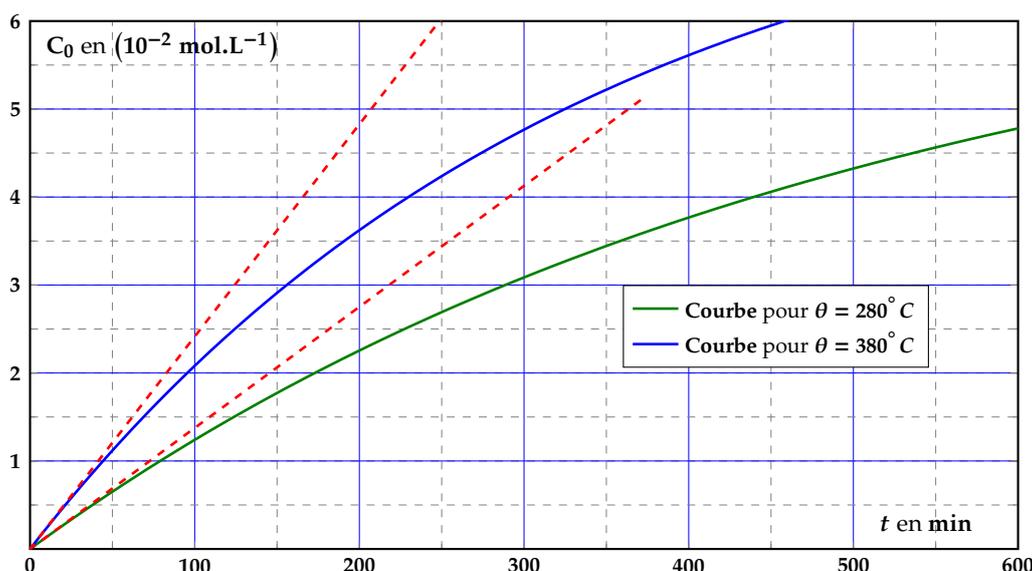
(a) la valeur de la vitesse volumique maximale de la réaction.

(b) En déduire la valeur de la vitesse maximale de la réaction.

(c) Comment varie la vitesse de la réaction au cours de temps ? Interpréter cette variation.

8. En utilisant la courbe **B**, déterminer $t_{1/2}$. Retrouver $t_{1/2}$ à partir de la courbe (**A**).

Exercice 5



Afin d'étudier la cinématique de décomposition de l'iodure d'hydrogène **HI** en diiode et dihydrogène, on place à la date $t = 0$ s dans un thermostat maintenu à 380°C des ampoules scellées identiques, contenant chacune la même quantité de matière en iodure d'hydrogène. À la date t donnée, une ampoule est refroidie rapidement et ouverte. Le diiode formé à cet instant est mis en solution et dosé par un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration C .

1. Pourquoi refroidit-on rapidement l'ampoule ?

2. Écrire les demi-équations électroniques des Couples oxydants réducteurs et l'équation bilan de la réaction correspondant au dosage.

3. Montrer que la quantité de matière du diiode Formée à la date t est donnée par la relation $n(I_2) = \frac{C.V}{2}$.

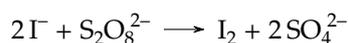
Les courbes représentatives de la fonction $C_0 = f(t)$ sont données par la figure précédente pour deux températures. Où C_0 Représente la concentration en diiode.

- Définir la vitesse instantanée de formation du diiode.
- Calculer les vitesses de formation du diiode à $t = 0$ s
- Quel facteur cinétique ces deux expériences mettent-elles en évidence ?

Exercice 6



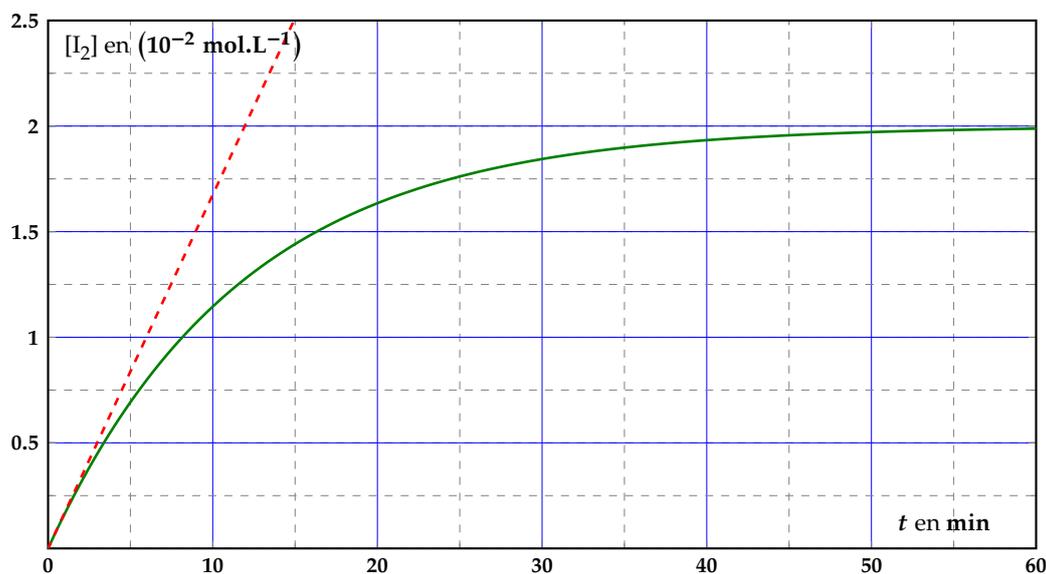
On réalise l'oxydation des ions Γ^- par l'ion peroxodisulfate selon la réaction totale :



A une date $t = 0$ s on mélange une solution S_1 de peroxodisulfate de potassium de concentration C_1 et de volume $V_1 = 50$ mL et une solution S_2 d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de volume $V_2 = 50$ mL.

Pour suivre la formation du diiode on opère sur des prélèvements de même volume V_0 qu'on dose à une date t avec une solution de NaS_2O_3 de concentration molaire $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Les résultats expérimentaux permettent de tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ représentée sur la figure suivante :



- En utilisant la courbe montrer que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant dans le mélange réactionnel.
- En déduire la concentration initiale de $[S_2O_8^{2-}]_0$ ainsi que la valeur de C_1 .
- Recopier et compléter le tableau suivant :

État de la réaction	Avancement volumique	$2\Gamma^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$			
État initial					
État en cours					
État final					

- Montrer que la vitesse volumique de la réaction à une date t donné s'exprime par la relation $v(t) = -\frac{d[\Gamma^-]}{2dt}$. Déterminer sa valeur initiale.

5. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
6. Calculer à l'instant $t = 10 \text{ min}$ le volume V de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire à l'équivalence sachant que $V_0 = 10 \text{ mL}$.
7. On refait la même expérience mais en ajoutant au mélange réactionnel 25 mL d'eau distillée. Dire en le justifiant sans faire de calcul :
 - (a) Si l'avancement maximal de la réaction augmente, diminue ou reste le même.
 - (b) Si le temps de la demi réaction augmente, diminue ou reste le même.

Exercice 7

On admet que l'expression de l'avancement en fonction du temps soit connue de façon théorique pour une transformation particulière. On donne :

$$x = \frac{\alpha t}{1 + \beta t}$$

1. Déterminer l'avancement final.
2. Déterminer le temps de demi-réaction.
3. Établir l'expression de la vitesse de réaction puis en déduire la vitesse initiale v_0 .
4. Ré-exprimer x en fonction de t , $t_{1/2}$ et v_0 .

Exercice 8

On étudie la réaction supposée totale des ions iodure sur les ions peroxodisulfate. Pour cela, on mélange 250 mL d'iodure de potassium de concentration $16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et 250 mL de peroxodisulfate de potassium de concentration $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. L'étude expérimentale montre que la vitesse volumique de la réaction en fonction du temps (en minute) peut s'écrire :

$$v = k \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad \text{avec } k \text{ un paramètre réel positif.}$$

1. Vérifier que : $v = \frac{k}{2} \cdot [\text{I}^-]^2$ et en déduire que : $f(t) = \frac{1}{[\text{I}^-]} = k \cdot t + \frac{1}{[\text{I}^-]_0}$ (t : le temps).
2. Exprimer en fonction de k et $[\text{I}^-]_0$ le temps de la demi-réaction et calculer k si $t_{1/2} = 10 \text{ min}$.
3. Calculer la vitesse maximale de la réaction.

Exercice 9

On réalise la réaction de l'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Pour cela on mélange à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 500 \text{ mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de potassium ($2 \text{ K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de concentration molaire $C_1 = 0,02 \text{ mol/L}$ et un volume $V_2 = 500 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration molaire $C_2 = 0,03 \text{ mol/L}$.

On suit l'évolution de la formation du diiode au cours du temps. La concentration instantanée du diiode peut être modélisée par l'expression mathématique :

$$[\text{I}_2] = a - \frac{a}{1 + a \cdot b \cdot t}$$

où (a) et (b) sont des constantes et (t) le temps mesuré en minute.

1. Préciser les couples redox mis en jeu et écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
2. Calculer la concentration des ions potassium $[\text{K}^+]$ dans la solution. Calculer les concentrations initiales des ions iodure

I^- et peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. En déduire le réactif limitant.

- Sachant que la réaction est totale, calculer la valeur de la constante (a) et préciser son unité et esquisser l'allure de $[I_2]$ en fonction du temps.
- Établir l'expression de la vitesse instantanée en fonction de (a), (b) et t . En déduire l'expression de la vitesse à la date $t = 0$ en fonction de (a) et (b).
- Montrer que la vitesse est décroissante et préciser le facteur cinétique responsable de cette décroissance.
- Sachant que la vitesse maximale de formation du diiode est égale $10^{-2} \text{ mol/L/min}$. Calculer (b) et préciser son unité.

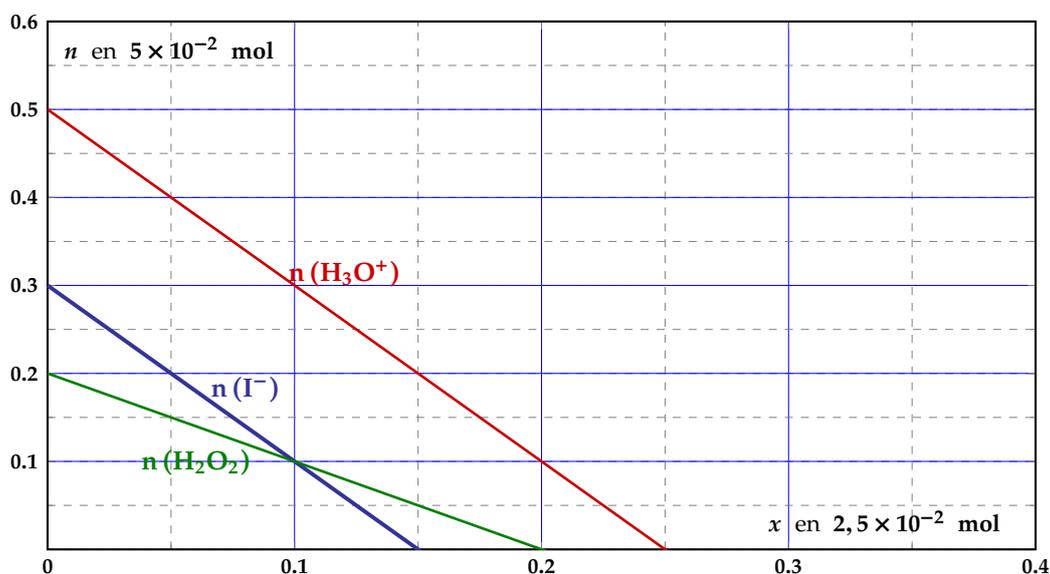
Exercice 10



On réalise l'oxydation des ions iodures I^- par l'eau oxygénée en milieu acide selon la réaction totale :



Le graphe ci-dessous représente l'évolution, en fonction de l'avancement x de la réaction, des quantités de matière des réactifs.

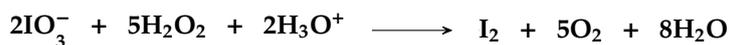


- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- Déterminer, en se basant sur le graphe : les quantités de matière initiales des réactifs, l'avancement maximal x_{max} et les coefficients stœchiométriques a , b , c , d et e .
- Déterminer la composition finale du système réactionnel.
- On refait cette expérience à une température plus élevée mais avec la même composition de départ. Y'aure-t-il changement pour les diagrammes donnés ci-haut? Justifier.

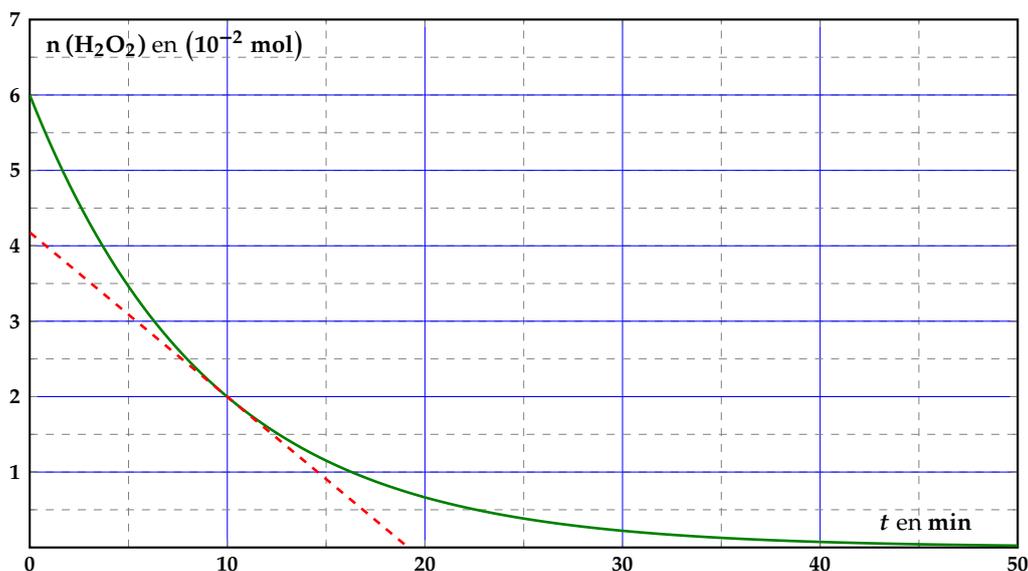
Exercice 11



On réalise un mélange stœchiométrique de volume total $V = 300 \text{ ml}$ en versant un volume V_1 d'une solution d'eau oxygénée de concentration C_1 avec un volume V_2 d'iodate de potassium de concentration $C_2 = 2C_1$, l'équation bilan de la réaction qui se produit est :



Une étude cinétique à une température $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ a permis de tracer la courbe ci-dessous :



- Donner la valeur de la quantité de matière de H_2O_2 initiale, présent dans le mélange .
- Déterminer la valeur de V_1, V_2, C_1 et C_2 .
- Donner la composition du mélange réactionnel à $t = 22,5$ min en H_2O_2 ; IO_3^- et I_2 .
- Écrire les demi-équations électroniques en précisant les couples rédox mis en jeu .
- Définir la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 et calculer sa valeur entre $t_1 = 0$ min et $t_2 = 10$ min.
- (a) Définir la vitesse instantanée de réaction, montrer que sa valeur est donnée par :

$$V = -\frac{1}{5} \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

La calculer à $t = 10$ min puis en déduire la vitesse de disparition des ions iodate au même instant.

- (b) On dit que «la vitesse de la réaction diminue progressivement au cours du temps».

Donner un argument qui confirme cette phrase et préciser la cause de cette diminution de la vitesse.

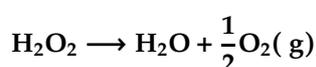
- La réaction précédente est maintenant réalisée à une température $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$, tracer sur la même figure la nouvelle allure de la courbe $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$.
- Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Exercice 12



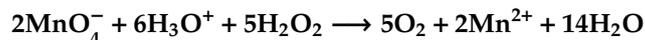
Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 connu sous le nom d'eau oxygénée est un agent de blanchiment et de désinfection dans l'industrie pharmaceutique.

En solution aqueuse, l'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction totale d'équation :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde d'hydrogène des prélèvements de

volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) de concentration $C_1 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. On désigne par C la concentration molaire volumique en H_2O_2 à un instant t et C_0 sa concentration initiale. La réaction support du dosage est :



1. Montrer que la concentration C en H_2O_2 à un instant t et le volume V_1 de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par :

$$C = \frac{5C_1V_1}{2V_0}$$

2. Le graphe ci-dessous donne les valeurs du volume V_s de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence.



- (a) Définir la vitesse volumique de disparition $v(t)$ de l'eau oxygénée à l'instant t puis l'exprimer en fonction de V_0 , V_1 et C_1 .
- (b) Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphe, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants : $t_0 = 0$ et $t_1 = 25 \text{ min}$. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse.
3. On admet que la vitesse $v(t)$ est de la forme :

$$v(t) = k \cdot C(t) \quad \text{avec } k \text{ une constante positive.}$$

- (a) Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression :

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$$

- (b) Dédire de la courbe, la valeur de la constante k .
- (c) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Exercice 13



La synthèse de l'ammoniac NH_3 gazeux est modélisée par l'équation chimique suivante :



A une température θ_1 et sous une pression P maintenue constante, on réalise une expérience en mélangeant n mol de diazote N_2 et n mol de dihydrogène H_2 . A l'équilibre il se forme $0,2$ mol d'ammoniac NH_3 .

- Dresser le tableau descriptif d'avancement noté x , relatif à la réaction de synthèse de l'ammoniac.
- A la température θ_1 , la quantité de matière totale de gaz à l'équilibre est $n_{T_1} = 2,2$ mol . On note x_{f_1} l'avancement final de la réaction à cette température.

(a) Montrer que :

$$x_{f_1} = n - \frac{n_{T_1}}{2}$$

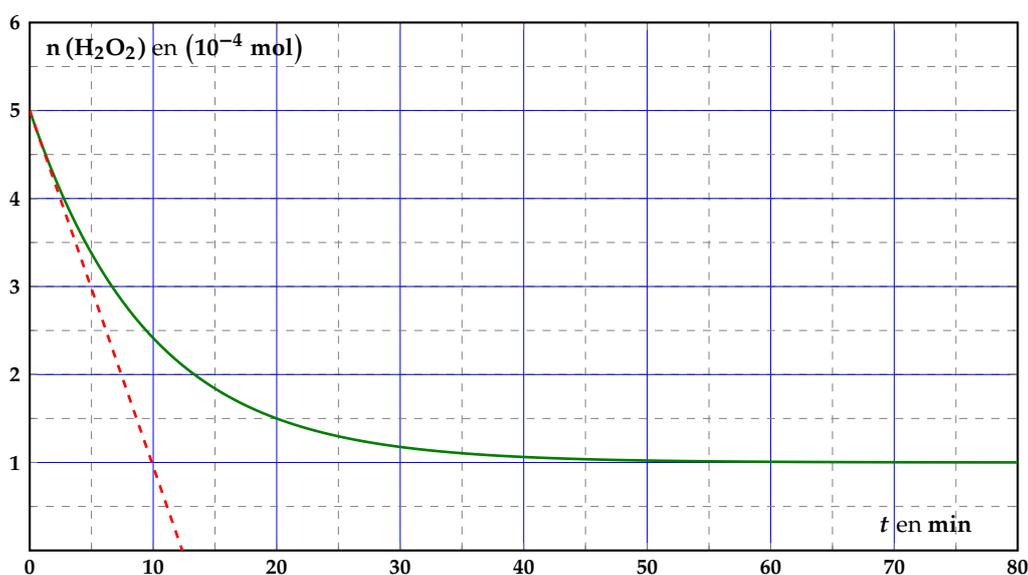
(b) Déterminer la valeur de n .

- Montrer que le dihydrogène H_2 est le réactif limitant si dans l'hypothèse que la réaction est totale.
 - Déterminer, à la température θ_1 , le taux d'avancement final τ_{f_1} de la réaction.
- On refait l'expérience à la température $\theta_2 < \theta_1$ en maintenant la même pression P et les mêmes quantités de matières initiales : $n(\text{H}_2) = n(\text{N}_2) = n$ mol . Un nouvel état d'équilibre chimique, caractérisé par un taux d'avancement final τ_{f_2} , est établi. La nouvelle quantité de matière totale de gaz, notée n_{T_2} , est inférieure à n_{T_1} .

(a) Comparer τ_{f_1} à τ_{f_2} .

(b) Déduire, si la nouvelle quantité de matière d'ammoniac NH_3 est supérieure ou inférieure à celle formée à la température θ_1 .

Exercice 14



On étudie la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée (réaction totale). On dispose de 10 erlenmeyers

- numérotés de 1 à 10 contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée correspondant à n_0 (H_2O_2).
1. Écrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxygène.
 2. On dose la quantité de H_2O_2 restant dans chacun des erlenmeyers en milieu acide et en présence d'eau glacée par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) de concentration $C = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ceci permet de tracer la courbe suivante relative aux variations du nombre de mole de H_2O_2 restant en fonction du temps.
 - (a) Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer l'avancement maximal.
 - (b) Déduire la composition finale dans chaque erlenmeyer.
 - (c) Donner la définition de la vitesse d'une réaction chimique et déterminer sa valeur en utilisant le graphe à $t = 0$.
 - (d) Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation.
 3. Écrire les demi-équations et l'équation de la réaction de dosage .
On donne : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
 4. Déterminer la valeur du volume V de la solution de permanganate de potassium nécessaire au dosage de la quantité restante de H_2O_2 à $t = 20 \text{ min}$.

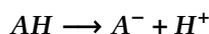
Chimie solutions

1	Acide et base	61
2	pH d'un acide	61
3	pH d'une base	61
4	Comparaison de la force des acides et celle des bases :	62
5	Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution	62
6	Constante d'acidité	63
7	Diagramme de prédominance des formes Acide et Base	63
8	Coefficient d'ionisation α	64
9	Solution tampon	64
10	Dosage	65
11	Emploi d'indicateurs colorés	65
12	Demi-équivalence :	65
13	Dosage d'un acide fort par une base forte	66
14	Dosage d'une base forte par un acide fort	66
15	Dosage d'une base faible par un acide fort	66
16	Dosage d'un acide faible par une base fort	67
17	Les indicateurs colorés	67

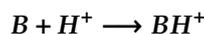
CE QU'IL FAUT COMPRENDRE PUIS RETENIR

1 Acide et base

♥ Un acide est un espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ .



♥ Une base est un espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+ .

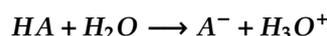


♥ Définition : $pH = -\log [H_3O^+]$ soit $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

♥ Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$

2 pH d'un acide

♥ Un acide est dit fort s'il s'ionise totalement dans l'eau pur pour donner des ions hydronium. L'équation de la réaction s'écrit :



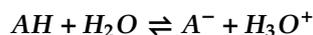
Pour une solution d'acide fort dont la concentration initiale est C_a , on montre que :

$$[H_3O^+] = C_a \implies pH = -\log(C_a) \quad \text{soit} \quad C_a = 10^{-pH}$$

R On peut utiliser le résultat précédent pour montrer qu'un acide est faible. en effet pour montrer qu'un acide est faible il suffit de montrer que :

$$pH \neq -\log(C_a)$$

♥ Un acide est dit faible s'il ne réagit pas totalement avec l'eau. l'équation bilan s'écrit :

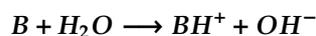


♥ Le pH d'une solution d'acide faible sous l'hypothèse que l'acide est faiblement ionisé c'est à dire $[A^-]_{eq} \approx 0$ alors $[AH]_{eq} \approx C_a$ est :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log(C_a))$$

3 pH d'une base

♥ Une base est dite forte si elle se dissout totalement dans l'eau pour donner des ions hydroxyde.



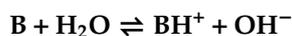
♥ Pour une solution d'une base forte dont la concentration initiale est C_b , on montre que :

$$[OH^-] = C_b \implies pH = pK_e + \log C_b \quad \text{soit} \quad C_b = 10^{pH - pK_e} \quad \text{avec} \quad pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

- R** On peut utiliser le résultat précédent pour montrer qu'une base est faible. en effet pour montrer qu'un base est faible il suffit de montrer que :

$$pH \neq pK_e + \log C_b$$

- ♥ Une base est dite faible s'il ne réagit pas totalement avec l'eau. l'équation bilan s'écrit :



- ♥ Le pH d'une solution de base faible sous l'hypothèse que la base est faiblement ionisé c'est à dire $[BH^+]_{eq} \approx 0 \Rightarrow [B]_{eq} \approx C_b$ est :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log(C_b)) \quad \text{avec} \quad pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

4 Comparaison de la force des acides et celle des bases :

- ♥ Selon la concentration initiale :

- A pH égaux, l'acide le plus fort est celui qui correspond à la concentration initiale la plus petite.
- A pH égaux, la base la plus forte est celle qui correspond à la concentration initiale la plus petite.

- ♥ Selon la valeur du pH :

- A concentrations égales, l'acide le plus fort est celui de la solution dont le pH est le plus petit.
- A concentrations égales, la base la plus forte est celle de la solution dont le pH est le plus grand.

5 Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution

Soit une solution (S) tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} C \\ V \\ pH \end{array} \right. \xrightarrow{\text{dilution au nième}} \text{Solution (S')} \left\{ \begin{array}{l} C' = \frac{C}{n} \\ V' = n \cdot V \\ pH' ? \end{array} \right.$$

Avec n nombre de dilution :

$$n = \frac{C}{C'} = \frac{V'}{V}$$

- ♥ Cas où S est un acide fort : On montre que :

$$pH' = pH + \log \left(\frac{V'}{V} \right)$$

- ♥ Cas où S est un acide faiblement ionisé : On montre que :

$$pH' = pH + \frac{\log n}{2}$$

- ♥ Cas où S est une base forte : On montre que :

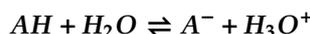
$$pH' = pH - \log n$$

♥ Cas ou S est un base faiblement ionisée : On montre que :

$$pH' = pH - \frac{\log n}{2}$$

6 Constante d'acidité

Considérons un acide AH , acide du couple AH/A^- . AH se dissout partiellement dans l'eau pure selon l'équation de la réaction suivante :



Lors de la dissolution d'un acide faible dans l'eau, 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 :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

ce qui donne la relation de Henderson :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Remarques : K_a ne dépend que de la température.

On définit le pK_a par :

$$pK_a = -\log(K_a) \iff K_a = 10^{-pK_a}$$

♥ la constante d'acidité d'un couple acide-base renseigne sur la tendance plus au moins grande qu'à l'acide correspondant à céder un ion hydrogène à l'eau.

♥ Un acide est **d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est grande** et que la valeur de son pK_a est **faible**.

♥ Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.

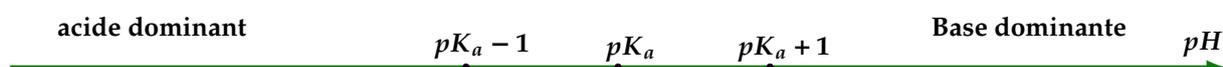
7 Diagramme de prédominance des formes Acide et Base

♥ Il est facile d'établir la relation suivante, qui lie pH , pK_a et les concentrations $[A^-]$ et de AH de la base et de l'acide conjugué.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

- (a) Si $pH = pK_a \iff [AH] = [A^-] \iff$ la solution est dite tampon.
- (b) Si $pH > pK_a \iff [A^-] > [AH] \Rightarrow$ la base est l'espèce prédominante
- (c) Si $pH < pK_a \iff [AH] < [A^-] \Rightarrow$ l'acide est l'espèce prédominante.

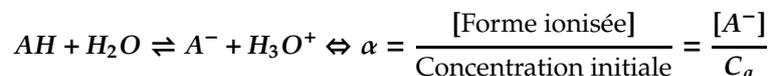
♥ On peut alors tracer un diagramme de prédominance « simple »



- R** Un diagramme de prédominance permet également de voir rapidement si deux espèces peuvent ou non coexister en solution aqueuse .

8 Coefficient d'ionisation α

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



♥ Pour les solutions acides de $pH < 6$ on montre que :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a} \leq 1$$

- — Si l'acide est fort $\alpha = 1$
- — Si l'acide est faible $\alpha < 1$ si de plus $\alpha \leq 0.05$ l'acide est dit **faiblement ionisé**.

♥ Pour les solutions basiques de $pH > 8$ on montre que :

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C_b} \leq 1$$

- — Si la base est forte $\alpha = 1$
- — Si la base est faible $\alpha < 1$ si de plus $\alpha \leq 0.05$ la base est dite **faiblement ionisée**.

♥ On montre que pour un acide de $pH < 6$ on a :

$$K_a = \frac{C_a \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a + 4 K_a \cdot C_a}}{2 \cdot C_a}$$

Conséquences :

- ♥ α augmente si C_a diminue.
- ♥ Au plus on rajoute de l'eau, au plus l'ionisation augmente.
- ♥ α est grand si le K_a est grand (ou le pK_a est petit)

9 Solution tampon

Une solution tampon est une solution dans la quelle 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.

On dit que la solution tampon amortit les variations de pH et son pH est égal au pK_a du couple.

10 Dosage

♥ Doser une solution, c'est déterminer la concentration de l'acide ou la base qu'elle contient, en versant progressivement un acide fort ou une base forte sur une solution acide au basique de nature différente. Ce procédé permet de tracer ce qu'on appelle la courbe de dosage $pH = f(V)$ dont la forme change en fonction du dosé (acide faible ou fort ou bien base forte ou faible) ou du dosant (acide fort ou base forte). (voir les différentes courbes de dosage ci-après).

♥ **Point d'équivalence** : Il y'a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. à l'équivalence on peut écrire :

$$C_a \cdot V_a = C_b V_b$$

♥ l'équivalence de la réaction correspond au **point d'inflexion de la courbe** dans le domaine de la brusque variation de pH observée (saut de pH).

♥ **Détermination du point d'inflexion par la méthode des tangentes** : Pour déterminer le point d'inflexion il faut suivre les étapes suivantes :

- Tracer deux droites tangentes à la courbe au milieu des deux parties incurvées la plus haute et la plus basse.
- Tracer un segment perpendiculaire aux deux tangentes déjà tracées.
- Tracer la droite passant par le milieu du segment parallèle aux deux tangentes. Cette droite coupe la courbe en un point E qui est le point inflexion ou point d'équivalence acido-basique.

11 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.

12 Demi-équivalence :

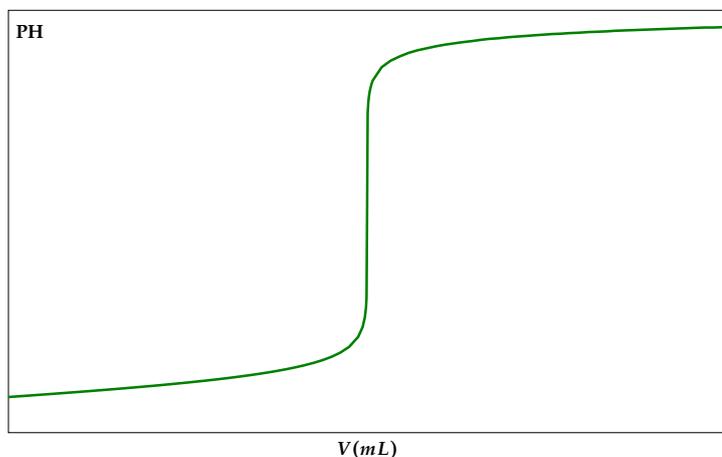
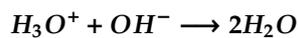
Ce point, la quantité du dosant n est égale à la moitié de la quantité n_0 introduite au départ.

A la demi-équivalence on a :

$$[AH] = [A^-] \Leftrightarrow pH = pKa$$

13 Dosage d'un acide fort par une base forte

L'équation bilan de la réaction du dosage d'un acide fort par une base forte est :



♥ A l'équivalence acido-basique on a :

$$n_a = n_b \Leftrightarrow C_a V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

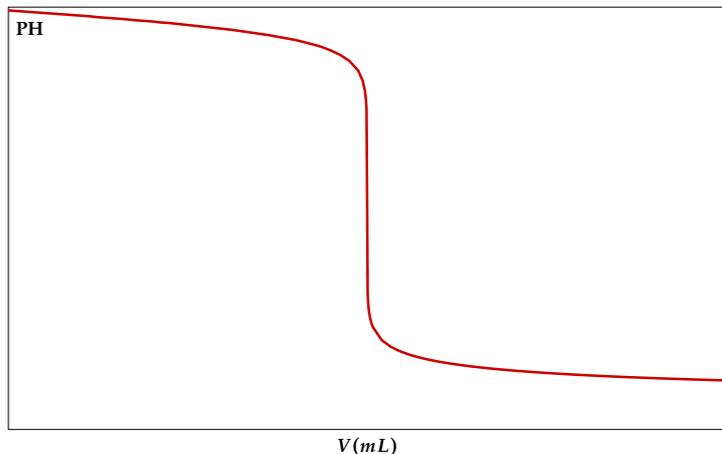
♥ Les coordonnées du point d'équivalence sont :

$$E (V_{bE}, pH_E = 7)$$

♥ Indicateur convenable : Bleu de bromothymol (BBT)

14 Dosage d'une base forte par un acide fort

L'équation bilan de la réaction du dosage d'une base forte par un acide fort est :



♥ A l'équivalence acido-basique on a :

$$n_a = n_b \Leftrightarrow C_a V_{aE} = C_b \cdot V_b$$

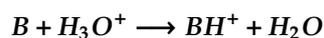
♥ Les coordonnées du point d'équivalence sont :

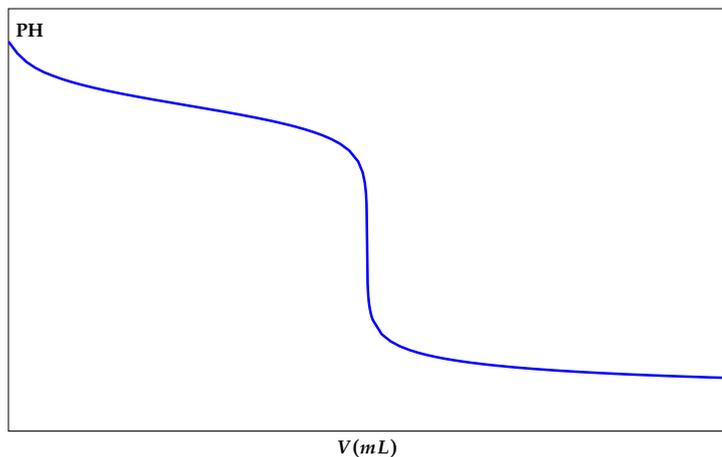
$$E (V_{aE}, pH_E = 7)$$

♥ Indicateur convenable : BBT

15 Dosage d'une base faible par un acide fort

L'équation bilan de la réaction du dosage d'une base faible par un acide fort est :





♥ A l'équivalence acido-basique on a :

$$n_a = n_b \iff C_a V_{aE} = C_b \cdot V_b$$

♥ Les coordonnées du point d'équivalence sont :

$$E(V_{aE}, pH_E < 7)$$

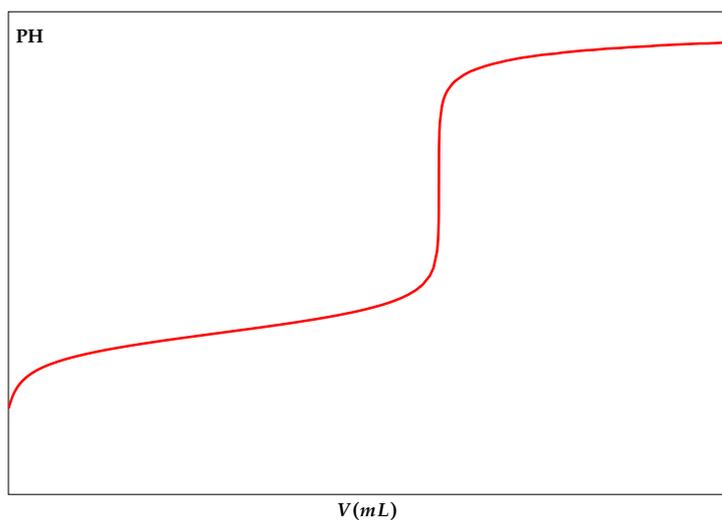
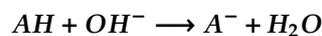
♥ A la demi-équivalence :

$$E' \left(V_a = \frac{V_{aE}}{2}, pH_E = pKa \right)$$

♥ Indicateur convenable : **Hélianthine**

16 Dosage d'un acide faible par une base fort

L'équation bilan de la réaction du dosage d'un acide faible par une base forte est :



♥ A l'équivalence acido-basique on a :

$$n_a = n_b \iff C_a V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

♥ Les coordonnées du point d'équivalence sont :

$$E(V_{bE}, pH_E > 7)$$

♥ A la demi-équivalence :

$$E' \left(V_b = \frac{V_{bE}}{2}, pH_E = pKa \right)$$

♥ Indicateur convenable : **Phénolphaléine**

17 Les indicateurs colorés

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

Exercice 1



1. On dispose d'un volume de 100 mL d'une solution aqueuse S_A d'acide méthanoïque HCOOH de concentration molaire $C_A = 6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ et de $\text{pH} = 2,49$.
- Donner la définition d'un acide faible et d'un acide fort. Cet acide est-il fort ou faible ?
 - Écrire l'équation de la réaction entre cet acide et l'eau.
 - Établir le tableau d'avancement. Calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. Conclure.
2. Pour vérifier la valeur de la concentration C_A de la solution S_A , on réalise un dosage acido-basique calorimétrique. Dans un bêcher, on verse un volume $V_A = 5 \text{ mL}$ de cette solution et on y ajoute progressivement une solution aqueuse S_B d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,05 \text{ mol/L}$. La couleur de la solution dosée change de teinte si on verse un volume de 6 mL au moment où le pH devient $\text{pH} = 8,7$.
- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
 - Retrouver la valeur de C_A .
 - Choisir, en justifiant la réponse, l'indicateur coloré adéquat pour repérer l'équivalence parmi les indicateurs du tableau ci-dessus :

Indicateur coloré	Hélianthine	BBT	Bleu de thymol
Zone de virage	3 – 4,4	6 – 7,6	8 – 9,6

- A quoi correspond le pH du mélange lorsqu'on verse un volume de 3 mL de soude ?

Exercice 2



1. On prépare un litre de solution en dissolvant $0,6 \text{ g}$ d'un acide organique RCOOH dans l'eau. On prélève 20 mL de cette solution qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,02 \text{ mol/L}$. Il faut verser 10 mL de la solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir l'équivalence.
- Calculer la concentration de la solution d'acide.
 - En déduire la masse molaire de l'acide. Quelle est sa formule semi-développée ?
2. On dissout $11,1 \text{ g}$ de l'acide $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ dans 300 mL d'eau de façon à obtenir une solution notée S de $\text{pH} = 2,6$.
- Calculer le coefficient d'ionisation α de cet acide. Conclure.
 - Calculer la valeur du pKa du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$.
 - On mélange 40 mL de la solution S avec 25 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,4 \text{ mol/L}$. Quel nom donne-t-on à ce mélange ? Préciser son pH .
3. On mélange $15,3 \text{ g}$ de propanoate d'éthyle et $2,7 \text{ g}$ d'eau.
- Écrire l'équation de la réaction.
 - Déterminer la composition du mélange à l'équilibre s'il se forme $3,7 \text{ g}$ d'acide propanoïque. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K .
 - On voudrait obtenir $0,12 \text{ mol}$ d'acide. Dans ce but on ajoute $x \text{ mol}$ d'eau au mélange précédemment en équilibre. Calculer x .

Exercice 3



Le produit ionique de l'eau à 80° C est $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

1. Calculer le pK_e de l'eau à 80° C.
2. Une solution aqueuse, à cette température, de $pH = 6,5$, est-elle acide ou basique ?
3. Une solution S de volume $V = 200 \text{ mL}$ contient 10^{-4} mol d'ions OH^- . Quel est son pH à 80° C ?
4. Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80° C. En déduire la concentration $[OH^-]$ de cette solution.

Exercice 4



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

1. Calculer le nombre de moles n_{01} et n_{02} d'ions (H_3O^+) contenus dans $V = 10 \text{ mL}$ de chaque solution.
2. On dilue 10 mL de chaque solution avec l'eau distillée jusqu'à obtenir $V = 200 \text{ mL}$ de solution. La dilution de S_1 donne une solution S'_1 de $pH' = 3,7$ et celle de S_2 donne une solution S'_2 de $pH_2 = 4,3$.
 - (a) Calculer les nombres de moles n_1 et n_2 d'ions (H_3O^+) contenus respectivement dans les solutions diluées S'_1 et S'_2 .
 - (b) Identifier la solution initiale qui correspond à l'acide fort. Justifier la réponse.
 - (c) Calculer la concentration molaire de la solution initiale de l'acide fort.
3. La solution initiale de l'acide faible a une concentration molaire égale à $5,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 - (a) dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.
 - (b) Calculer le coefficient d'ionisation α de la réaction.
 - (c) L'acide peut-il être considéré comme faiblement ionisé ?

Exercice 5



A la température de 25° C et par dissolution de deux acides A_1H et A_2H séparément dans l'eau, on prépare deux solutions (S_1) et (S_2) de même concentration $C_1 = C_2$ de pH respectivement $pH_1 = 2,9$ et $pH_2 = 2$.

On prélève 50 mL de chacune des deux solutions (S_1) et (S_2) et on lui ajoute 450 mL d'eau distillée. Les pH des nouvelles solutions sont respectivement $pH'_1 = 3,4$ et $pH'_2 = 3$.

1. Établir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un acide fort en fonction de la concentration C de la solution.
2. En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de d'acide fort.
3. Comparer les forces relatives des acides A_1H et A_2H . et déduire que l'un est fort l'autre est faible
4. Calculer la valeur commune à C_1 et C_2 .

Exercice 6



Dans un bêcher (A), on verse un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) d'un acide A_1H de concentration molaire C_1 et de $pH_1 = 2,7$. Dans un autre bêcher (B) on verse un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$, d'une solution (S_2) d'un acide A_2H de concentration molaire C_2 et de $pH_2 = 1,5$. On ajoute dans chaque bêcher un volume $V = 90 \text{ mL}$ d'eau pure et on mesure le pH des nouvelles solutions (S'_1) et (S'_2), on trouve $pH'_1 = 3,25$ et $pH'_2 = 2,5$.

1. Montré que A_1H est faible et A_2H est fort.

2. Sachant que $C_1 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

(a) Calculer la molarité des espèces chimiques présentes dans la solution (S_1)

(b) En déduire le pK_a du couple A_1H/A^-

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)

4. Montrer que : $pK_a = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$

Exercice 7



On prépare une solution aqueuse S_a d'un acide AH de concentration $C_a = 10^{-3} \text{ mol/L}$. La mesure du pH de la solution S_a donne $pH = 3,9$.

1. Montrer que l'acide AH est un acide faible et écrire l'équation de sa dissolution dans l'eau pure

2. Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la solution S_a et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du pK_a du couple AH/A^-

Acide	C_6H_5COOH	CH_3COOH	C_2H_5COOH	$HCOOH$
pK_a	4,2	4,8	4,9	3,8

3. En considérant le tableau ci-dessus, identifier l'acide AH parmi ceux du tableau et classer les acides selon leur force croissante.

4. Montrer que le coefficient d'ionisation de l'acide AH peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}}$$

5. On ajoute à un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de la solution S_a un volume $V_b = 4, \text{ mL}$ d'une solution S_b d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le mélange obtenu a pour $pH = 3,8$.

(a) Écrire l'équation de la réaction entre les deux solutions S_a et S_b .

(b) On ajoute au mélange précédent un volume V de la solution S_b d'hydroxyde de sodium et on obtient un nouveau mélange dont le $pH = pK_a$. Montrer que la valeur du volume V est :

$$V = \frac{C_a \cdot V_a}{2C_b} - V_b$$

Exercice 8



Un élève désire montrer expérimentalement que le couple acide méthanoïque $HCOOH$ et ion méthanoate $HCOO^-$ met en jeu un acide faible et une base faible. Il détermine la valeur du pK_a de ce couple. Pour cela il mesure le pH de trois solutions aqueuses.

Il dispose d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque de concentration $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le pH-mètre indique la valeur 2,6.

1. Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide méthanoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.

2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

3. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution et vérifier que $pK_a \approx 3,8$.

L'élève mesure ensuite le pH d'une solution aqueuse S' de méthanoate de sodium, de concentration $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Il trouve 8,2. Le méthanoate de sodium NaHCOO est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

4. Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'ion méthanoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.

L'élève ajoute à la solution S' quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol/L . Le pH vaut alors 5,2.

5. Indiquer sans calcul sur une échelle de pH , quelle est l'espèce majoritaire du couple étudié dans le mélange.

Enfin l'élève mélange 20 mL de la solution S et 20 mL de la solution S' . La mesure au pH-mètre indique 3,8.

- (a) Déterminer les quantités de matière d'acide méthanoïque initialement présent dans l'échantillon de S et d'ion méthanoate initialement présent dans l'échantillon de S' .
- (b) En considérant que ces espèces n'ont subi qu'un effet de dilution lors du mélange; déduire la valeur du pK_a du couple considéré.

Exercice 9



Données :

♥ Le vert de malachite est un indicateur coloré dont la zone de virage est délimitée par les valeurs de pH : 11,5 et 13,2. Sa teinte acide est verte; sa teinte basique est incolore.

♥ Volume molaire des gaz $V_m = 24 \text{ l/mol}$,

♥ La température des solutions est 25°C .

On dissout un volume V_0 d'ammoniac gazeux NH_3 dans de l'eau pure de façon à obtenir une solution S_1 de volume $V_1 = 5 \text{ L}$ et de concentration molaire $C_1 = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. On mesure le pH de la solution on obtient : $pH = 10$.

- La solution S_1 est-elle acide, neutre ou basique ? Justifier.
- Quelle est la couleur de la solution si on ajoutait quelques gouttes de vert de malachite.
- Exprimer littéralement la quantité de matière initiale n_0 d'ammoniac et le volume V_0 en fonction de C_1 et V_1 . Les calculer.
- Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau pure.
- Calculer les concentrations molaires effectives de toutes les espèces chimiques (autres que l'eau) dans la solution S_1 .
- Exprimer littéralement puis calculer la valeur de la constante d'acidité K_a du couple ion. iomonium/ammoniac.
On verse sur un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution S_1 un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Le mélange obtenu a pour $pH = 9,6$
- Écrire l'équation de la réaction entre les deux solutions S_1 et S_2 .
- On ajoute au mélange précédent un volume V'_2 de la solution S_2 d'acide chlorhydrique précédente et on obtient un nouveau mélange dont le $pH = pK_a$. Calculer le volume V'_2 permettant d'obtenir cette solution tampon.

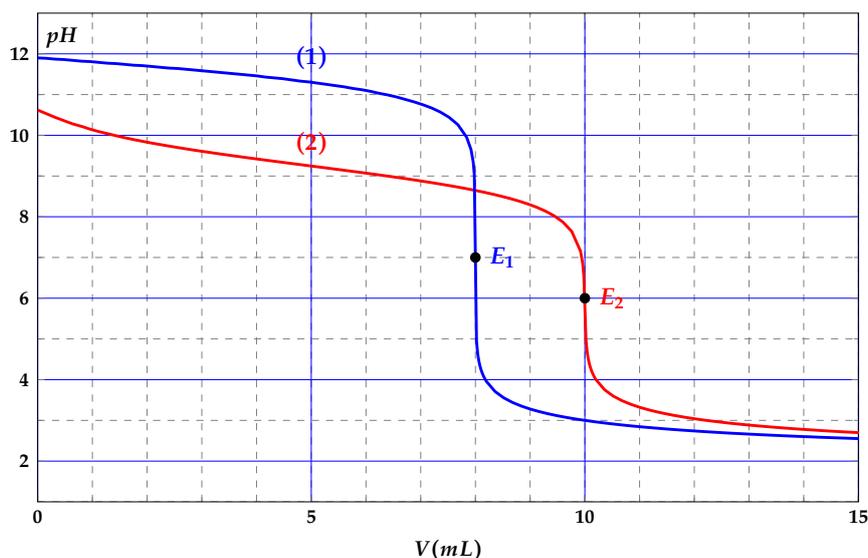
Exercice 10



Les courbes représentant $pH = f(V)$ suivantes ont été obtenues en mesurant le pH au cours de l'addition progressive d'un volume V d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,01 \text{ mol/l}$:

♥ à 10 mL d'une solution aqueuse d'une base notée B_1 ; courbe (1)

♥ à 10 mL d'une solution aqueuse d'une base notée B_2 ; courbe (2)



1. Qu'appelle-t-on une base forte? Une base faible?
2. A partir de l'observation des deux courbes, montrer que l'une des bases est forte et que l'autre est faible. Les identifier, sans calcul, en précisant les raisons de votre choix.
3. Déterminer à partir des courbes le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté au point d'équivalence pour chaque cas.
4. Calculer les concentrations initiales C_1 et C_2 des deux solutions basiques B_1 et B_2 .
5. Justifier, pourquoi, au point d'équivalence E_2 le pH n'est pas égal à 7.
6. Dans le cas de la solution de base faible :
 - (a) Déterminer le pK_a du couple acide-base correspondant à partir de la courbe.
 - (b) Quelles propriétés particulières possèdent le mélange à la demi-équivalence

Exercice 11



Dans un laboratoire, l'étiquette d'une bouteille porte les indications suivantes :

♥ Acide chlorhydrique

♥ masse volumique $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$

♥ 35% en masse

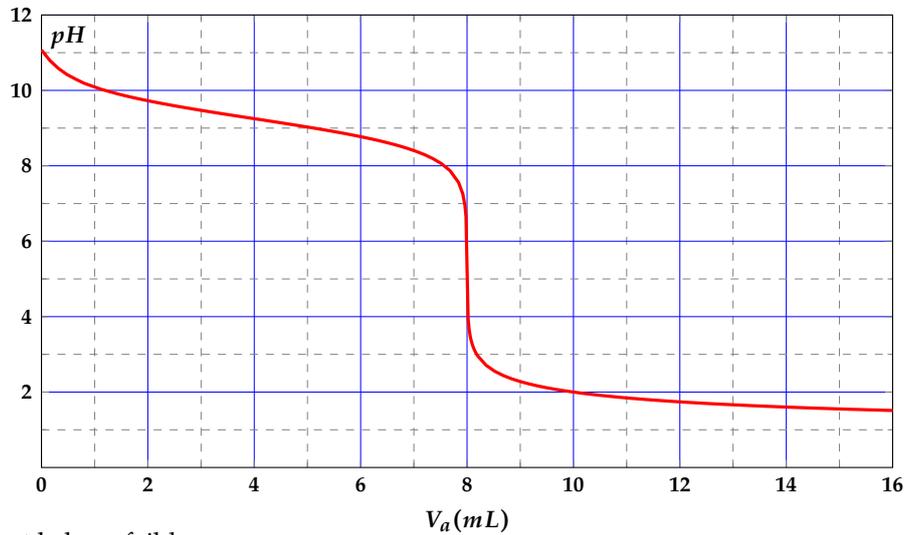
♥ $M = 36,5 \text{ g/mol}$.

On extrait de cette bouteille 9 cm^3 d'acide, que l'on complète à un litre avec l'eau distillée.

1. Déterminer la concentration C_a de cette solution d'acide obtenu.

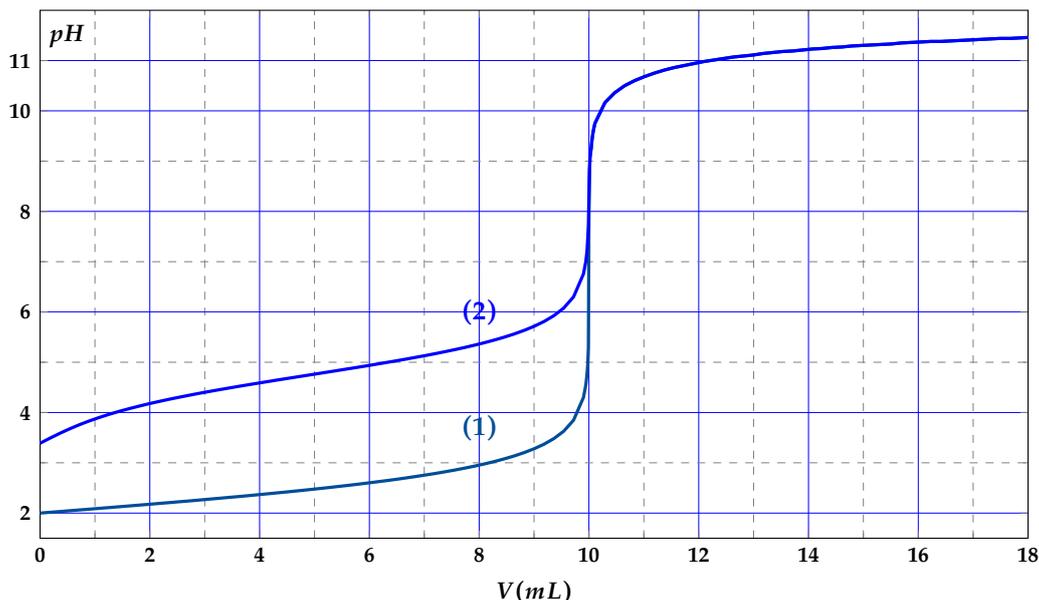
Afin de vérifier la valeur de cette concentration molaire, on réalise le dosage d'une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ par la solution d'acide chlorhydrique.

Dans 10 cm^3 de la solution d'ammoniac, on verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique précédemment préparée. La courbe $pH = f(V_a)$ est donnée par la figure suivante :



2. Définir la base forte et la base faible.
3. Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution d'ammoniac avant le dosage.
4. Écrire l'équation chimique qui a lieu au moment du dosage.
5. À partir de la courbe, déterminer le volume d'acide versé au point d'équivalence et la valeur du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 .
6. En déduire la concentration de la solution d'acide utilisée. Cette concentration est-elle effectivement égale à celle déterminée dans la question une ?.
7. Pour préparer un volume $V = 70 \text{ mL}$ d'une solution tampon S de $pH = 9,2$, on mélange un volume V_a de la solution acide et un volume V_b de la solution basique.
 - (a) Calculer les volumes V_a et V_b .
 - (b) Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans cette solution S .
 - (c) En déduire le pK_a du couple.

Exercice 12



On introduit dans deux béchers un même volume $V_{A_1} = V_{A_2} = 10 \text{ mL}$ de deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de deux

acides HA_1 et HA_2 de concentrations molaires respectives C_1 et C_2 . À l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on suit la variation du pH de chaque solution (S_1) et (S_2) au cours de l'addition progressive d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de molarité C_b , contenue dans une burette. Les résultats de cette expérience ont permis de tracer les courbes (1) et (2), (voir figure ci-dessous), où la courbe (1) correspond au dosage de HA_1 et la courbe (2) pour HA_2 .

1. Étude de la courbe (1) :

- En examinant la courbe (1), montrer que HA_1 est un acide fort.
- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1).
- En déduire la molarité C_b de la solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$.

2. Étude de la courbe (2) :

- En examinant la courbe (2), montrer que HA_2 est un acide faible.
- Montrer que les deux acides sont de même concentration molaire $C_2 = C_1$
- Déterminer la valeur du pK_a du couple correspondant à l'acide faible HA_2 .
- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- Interpréter la nature acido-basique du mélange à l'équivalence.

3. Les deux courbes de dosage sont pratiquement confondues au delà de l'équivalence. Pourquoi ?

4. Au lieu du suivi **pH-métrique**, on réalise un dosage utilisant un indicateur coloré de pH .

Parmi les indicateurs colorés dont les zones de virage sont mentionnées dans le tableau ci-dessous, lequel serait le plus approprié pour effectuer le dosage de l'acide faible ? Justifier la réponse.

Indicateur coloré	Hélianthine	BBT	Phénolphtaléine
Zone de virage	3 – 4,4	6 – 7,6	8,1 – 10

5. On refait l'expérience en ajoutant un volume V_e d'eau au volume V_{A_2} , on constate que le pH à l'équivalence varie de 0,2.

- Dire s'il s'agit d'une **diminution** ou d'une **augmentation**.
- Calculer le volume V_e d'eau ajoutée.

Exercice 13



À partir des acides notés A_1H , A_2H et A_3H , on prépare à $25^\circ C$ les solutions (S_1), (S_2) et (S_3), de concentration C_1 , C_2 et C_3 et de pH respectifs $pH_1 = 3,4$; $pH_2 = 2$ et $pH_3 = 2$.

1. Avec une solution de soude de concentration molaire C_B , on dose le même volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de chacune des trois solutions (S_1), (S_2) et (S_3). Les volumes de solution de soude ajoutés à l'équivalence sont égaux respectivement à 2 mL , 10 mL et 2 mL .

- Montrer que (S_1) et (S_3) ont la même concentration molaire.
- En déduire que l'acide A_3H est plus fort que l'acide A_1H .

2. Trouver une relation entre C_2 et C_3 . En déduire, parmi A_1H , A_2H et A_3H , celui qui est fort.

On réalise la dilution au $1/10$ de chacune des solutions précédentes. En mesurant le pH des nouvelles solutions (S'_1) , (S'_2) et (S'_3) , on trouve successivement $pH'_1 = 3,9$; $pH'_2 = 2,5$ et $pH'_3 = 3$.

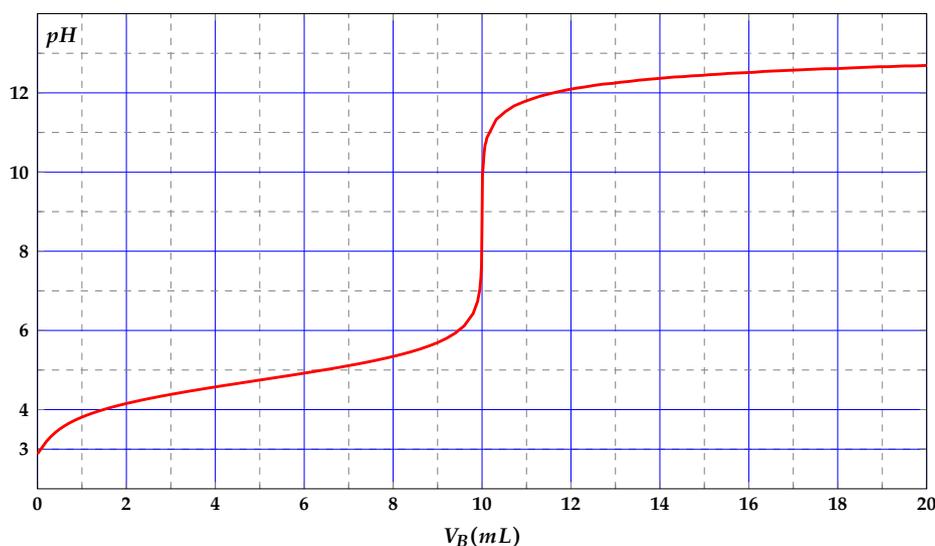
3. Montrer que les résultats de mesures de pH après dilution confirment la réponse à la question 2 et que l'acide en question est un acide fort.

Exercice 14



La température est supposée constante et égale à $25^\circ C$.

1. On dissout une certaine masse d'un acide carboxylique noté $RCOOH$ dans de l'eau distillée pour obtenir une solution S_A de volume $V_A = 20 \text{ mL}$ que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B à $2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium versé dans la solution S_A . On obtient la courbe ci-dessous.



- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
- Déterminer la concentration molaire volumique de la solution S_A .

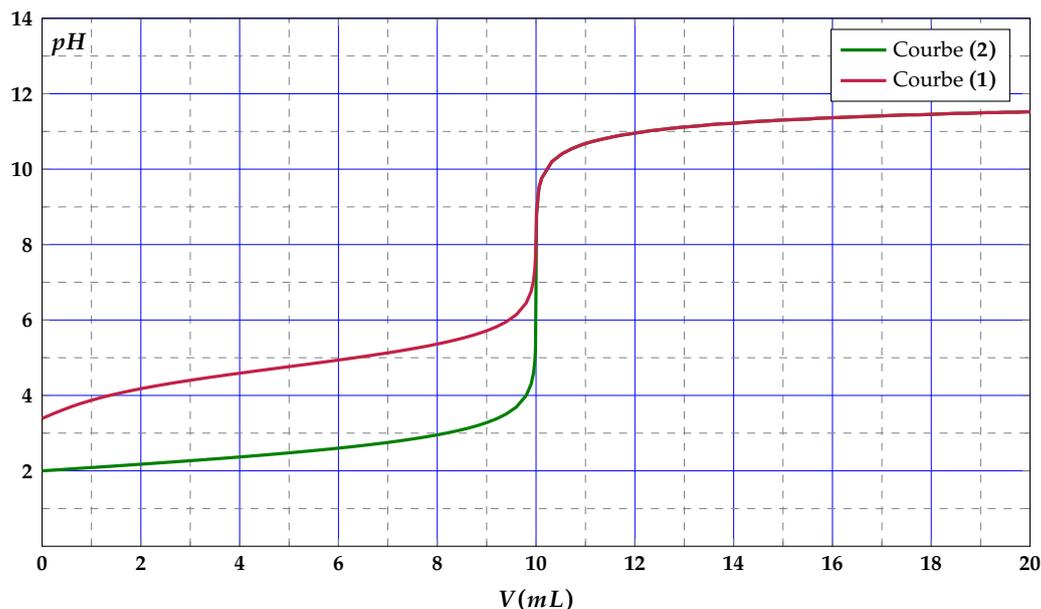
On veut déterminer le pK_a du couple $RCOOH/RCOO^-$ de deux manières différentes.

2. D'abord on étudie la composition de la solution obtenue à la demi-équivalence. On en déduit une relation simple entre le pH et le pK_a et on détermine alors le pK_a par méthode graphique.
- Établir la relation entre le pK_a et le pH de la solution à la demi-équivalence.
 - Trouver la valeur du pK_a .
3. En suite on étudie la composition de la solution obtenue à l'équivalence. Pour expliquer le caractère basique de cette solution on considère la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau.
- Écrire l'équation de la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau.
 - On montre alors que la constante d'acidité peut s'écrire sous la forme :

$$K_a = \frac{C_A V_A K_e}{[OH^-]^2 (V_A + V_E)}$$

pour cela on néglige la concentration de l'acide formé par cette réaction devant celle de l'ion carboxylate; V_E le volume de la solution d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et K_e le produit ionique de l'eau pure. Établir l'expression précédente de K_a . En déduire la valeur du pK_a . Comparer avec la valeur déjà trouvée; Conclure.

Exercice 15



Toutes les solutions sont prises à 25°C. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses de même concentration C_A , l'une de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) et l'autre d'acide éthanóique CH_3COOH .

On dose, séparément, un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+; OH^-$) de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol/L}$. On suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On obtient les courbes (1) et (2) du graphique ci-dessus.

1. Montrer que la courbe (2) correspond au dosage de la solution HCl .
2. Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
3. En exploitant la courbe (2), déterminer C_A .
4. Montrer que l'acide éthanóique est un acide faible.
5. Écrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau.
6. Dresser le tableau d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique.
7. Établir, en fonction de C_A et $[H_3O^+]$, l'expression de K_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- .
8. Calculer la valeur de son pK_a .
9. En justifiant la réponse, retrouver cette valeur par exploitation de la courbe.

Exercice 16



Toutes les solutions sont prises à 25°C.

On dispose de deux solutions aqueuses d'acides A_1H et A_2H notées respectivement S_1 et S_2 de même $pH = 2, 4$.

1. On dose séparément 10 cm^3 de chacune des deux solutions précédentes par une même solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$. A l'équivalence les volumes d'hydroxyde de sodium versés sont respectivement $V_{b1} = 4 \text{ cm}^3$ et $V_{b2} = 100 \text{ cm}^3$.
 - (a) Calculer les concentrations initiales de S_1 et S_2 .

- (b) Montrer que l'un des acides est fort .Préciser lequel ?
- En tenant compte de la concentration initiale de la solution d'acide faible, déduire le pK_a du couple acide/base correspondant.
 - Identifier parmi les acides suivants celui qui correspond à la solution étudiée.
 - ♥ HCO_2H/HCO_2^- $pK_a = 3,8$
 - ♥ $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $pK_a = 4,8$
 - ♥ $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$ $pK_a = 4,2$
 - Au mélange Obtenu à l'équivalence au cours du dosage de la solution S_2 on ajoute 10 cm^3 de la même solution S_2 . Qu'appelle-t-on une telle solution ? Justifier la réponse. Préciser ses propriétés.