

REPUBLIQUE ISLAMIQUE DE MAURITANIE  
Honneur-Fraternité-Justice



MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE  
ET DE LA RÉFORME DU SYSTÈME ÉDUCATIF  
INSTITUT PÉDAGOGIQUE NATIONAL

Chimie  
7<sup>ème</sup> Année Secondaire

المجلة  
التربوية  
الوطنية

المعهد التكنولوجي الوطني  
القطري

## Avant Propos

Collègues Professeurs,  
Chers élèves,

Dans le cadre des efforts visant à améliorer la qualité du système éducatif national et en accompagnement de la révision des programmes de l'Enseignement Secondaire opérée en 2020 et des innovations nationales et internationales , l'Institut Pédagogique National cherche à refléter cette tendance en élaborant en publiant un manuel scolaire de qualité qui occupe une place de choix dans le développement et l'amélioration des pratiques pédagogiques.

Dans ce contexte, nous sommes heureux de mettre entre les mains des élèves de la 7<sup>ème</sup> du secondaire, le manuel de chimie filière D, C et TMGM dans sa version expérimentale.

Nous espérons que ce manuel constituera une aide précieuse pour améliorer l'efficacité de construction des savoirs chez les élèves.

Tout en souhaitant recevoir de la part des collègues professeurs, toute observation, suggestion ou proposition de nature à améliorer la version finale de cet ouvrage, nous ne pouvons qu'adresser nos vifs remerciements aux concepteurs :

**Souleymane Mohamed Amar** : Directeur adjoint de la Promotion de l'Enseignement des Sciences

**Dah Mohamed El Moctar** : Inspecteur Pédagogique de L'Enseignement Secondaire

**Mohamed Abdou Lefad** : Inspecteur Pédagogique de L'Enseignement Secondaire

Le Directeur  
Cheikh Ahmedou

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني

## Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| Préface.....  | 07         |
| Rappel de cours : Généralités .....   | 09         |
| <b>PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE:</b> .....                                       | <b>23</b>  |
| Chapitre I: Les Alcools .....   | 25         |
| CHAPITRE II: Dérivés d'acides carboxyliques Estérification Saponification ..... | 37         |
| CHAPITRE III : Les amides.....  | 51         |
| <b>PARTIE II : CINETIQUE CHIMIQUE :</b> .....                                   | <b>55</b>  |
| CHAPITRE IV : Evolution quantitative d'un système chimique.....                 | 57         |
| CHAPITRE V : Vitesses de réactions .....  | 69         |
| CHAPITRE VI : Facteurs cinétiques et catalyse.....                              | 81         |
| <b>PARTIE III : CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES</b> .....                         | <b>105</b> |
| CHAPITRE VII : Solution Acide et Solution basique.....                          | 107        |
| CHAPITRE VIII : Couples acide/ base.....  | 123        |
| CHAPITRE IX : Dosage Acide – Base .....   | 145        |
| BIBLIOGRAPHIE.....  | 173        |

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني

## Préface

### Chers collègues Professeurs, Chers élèves,

C'est dans le cadre des énormes efforts que fournit l'Institut Pédagogique National pour mettre à votre disposition, dans les meilleurs délais, un outil pouvant vous aider à accomplir respectivement votre tâche que s'inscrit l'élaboration de ce manuel intitulé : **chimie 7<sup>ème</sup> AS** pour la septième année du lycée.

Celui-ci est conçu conformément aux nouveaux programmes en vigueur. Il vise à offrir aussi bien au professeur qu'à l'élève une source d'informations pour aider le premier à préparer son cours et le second à mieux assimiler son programme de l'année et même à élargir son horizon. Il importe cependant qu'il ne peut en aucun cas être le seul support, ni pour l'un, ni pour l'autre et doit être renforcé et enrichi à travers la recherche d'autres sources d'informations.

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

Ce document comprend trois parties :

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

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

- **Travaux pratiques et cours ;**
- **Applications ;**
- **Exercices.**

Dans ces chapitres, les **activités expérimentales** sont intégrées au cours pour aider l'élève à découvrir et à observer les phénomènes en jeu afin de comprendre les lois étudiées.

Ensuite des corrigés et des réponses détaillés sont donnés à l'élève en guise de travail pouvant le guider dans la réalisation des exercices et lui permettant de pratiquer son autoévaluation. Cette activité lui permettra de prendre conscience de ses lacunes et de ses difficultés qu'il essaiera de dépasser par la consolidation de ses connaissances.

Enfin chaque chapitre est sanctionné par une **série d'exercices** pour évaluer les notions fondamentales abordées.

Espérons que ce travail offrira à nos élèves une occasion supplémentaire de s'exercer et de bien se préparer à l'examen que nous souhaitons couronné de succès.

Nous attendons vos précieuses remarques et suggestions en vue d'améliorer ce manuel dans ces prochaines éditions.

### Les auteurs

#### Souleymane Md Amar

Directeur adjoint de la  
Promotion de l'Enseignement  
des Sciences

#### Mohamed Abdou Lefad

Inspecteur Pédagogique de  
L'Enseignement  
Secondaire

#### Dah Mohamed El Moctar

Inspecteur Pédagogique de  
L'Enseignement  
Secondaire

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني



## Rappel de cours

### I. Quelques grandeurs

#### 1. Quantités de matières

La quantité de matière, appelée nombre de mole, notée  $n$ , représente le nombre d'entité élémentaire contenu dans un échantillon. Dans une mole, il y a  $6,02 \cdot 10^{23}$  entités. Ce nombre est appelé nombre d'Avogadro, noté  $N_A$  avec  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . D'où l'expression suivante :  $N = n \cdot N_A$ . Où  $N$  représente le nombre d'entité élémentaire.  $n$  le nombre de mole exprimé en mol

La quantité de matière est aussi donnée par l'expression suivante :  $n = \frac{m}{M}$

Où  $n$  représente le nombre de mole en mol ;  $M$  la masse molaire en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $m$  la masse en g

La masse molaire, notée  $M$ , représente la masse d'une mole de l'entité. Elle s'exprime en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 2. Volume molaire d'un gaz

Avogadro et Ampère ont établi que la nature d'un gaz n'a pas d'influence sur le volume qu'il occupe, de ce fait, tous les gaz ont le même volume occupé pour une mole, appelé volume molaire, noté  $V_m$ . Ce volume molaire dépend des conditions de température et de pression. A  $20^\circ \text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

On peut donc calculer le volume occupé par un gaz à l'aide de la relation suivante :

$$V = n \cdot V_m \Rightarrow n = \frac{V}{V_m}$$

#### 3. Concentration molaire

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

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

#### 4. Concentration massique

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

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

#### 5. Masse Volumique

La masse volumique  $\mu$  d'un corps est égale au quotient de la masse  $m$  du corps par son volume

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

## 6. Densité

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

$$d = \frac{m}{m_o} ;$$

Elle est aussi égale au rapport de la masse volumique  $\mu$  du corps à celle  $\mu_o$  du corps de référence :

$$d = \frac{\mu}{\mu_o}$$

Pour les gaz, la référence est l'air ; la densité d'un gaz par rapport à l'air est :  $d = \frac{M}{29}$

## 7. Pourcentage massique

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

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

## 8. Concentration d'une solution commerciale

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

$$C_o = \frac{\rho \cdot P}{100 \cdot M} \quad \text{avec} \quad \rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} \quad \text{ce qui donne} \quad C_o = \frac{P \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{100 \cdot M}$$

avec  $C_o$  en mol/l;  $\rho$  en g/l;  $M$  en g/mol;  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/l}$

## 9. Concentration initiale dans un mélange

On mélange dans un bêcher à  $t=0$  une solution  $S_1$  d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de volume  $V_1=50 \text{ ml}$  et de concentration  $C_1=0,25 \text{ mol/l}$  avec une solution  $S_2$  de peroxydisulfate de potassium ( $2K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de volume  $V_2=50 \text{ ml}$  et de concentration  $C_2=0,50 \text{ mol/l}$ .



Les concentrations initiales dans le mélange de  $I^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$  et  $K^+$  sont notées :  $[I^-]_0$  ;  $[S_2O_8^{2-}]_0$  et  $[K^+]_0$  avec :

$$I^- \text{ provient de la solution } S_1 \text{ donc : } [I^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_t} = 0,125 \text{ mol/l}$$

$$S_2O_8^{2-} \text{ provient de la solution } S_2 \text{ donc : } [S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_t} = 0,25 \text{ mol/l}$$

$$K^+ \text{ provient de la solution } S_1 \text{ et de la solution } S_2 \text{ donc : } [K^+]_0 = \frac{C_1 V_1 + 2C_2 V_2}{V_t} = 0,625 \text{ mol/l}$$

## II. Préparation des solutions :

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

Pour préparer des solutions on doit penser aux problèmes suivants :

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

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

### 1. Par dissolution d'un composé solide

#### 1.1 Objectif :

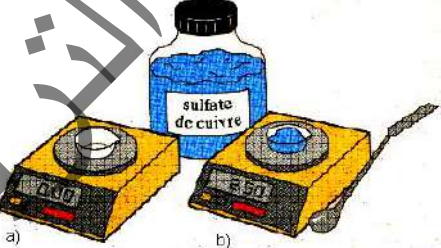
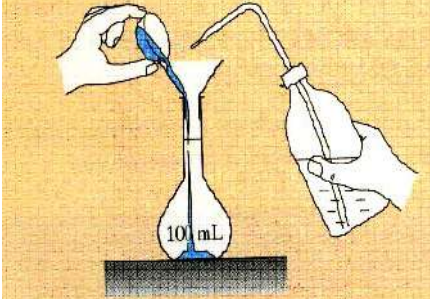
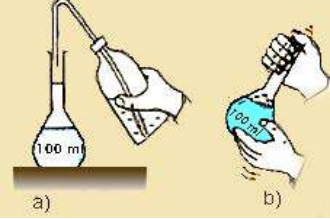
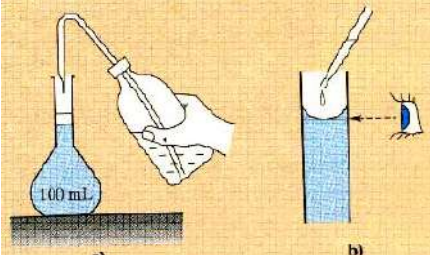
Préparer un volume  $V$  de solution de concentration  $C$  par dissolution d'un composé de masse molaire  $M$ . La masse  $m$  à dissoudre vaut  $m = M \cdot C \cdot V$  ( $m$  en g ;  $M$  en g/mol ;  $V$  en L et  $C$  en mol/l).

#### 1.2 Réalisation pratique

Soit à préparer, par exemple 100ml de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration 0, 1000 mol/l à partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de masse molaire

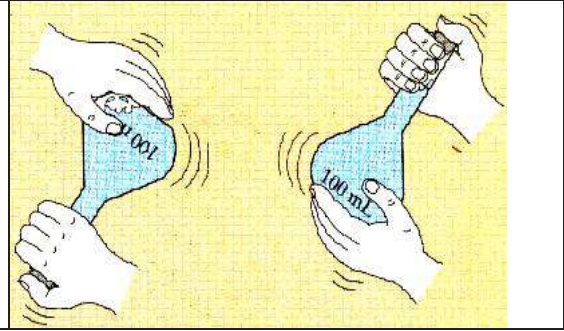
$M = 249,7\text{g/mol}$  ;  $m = 249,7 \times 0,100 \times 0,100 = 2,50\text{g}$

Les étapes de la préparation sont les suivantes :

|  |  |
|--|--|
| <p><b>1<sup>ère</sup> étape :</b><br/>Pesons précisément <math>m</math> en prélevant le solide avec une spatule propre et sèche (b), et en le plaçant dans une capsule, ou un verre de montre, préalablement pesé (a).</p> |   |
| <p><b>2<sup>ème</sup> étape :</b><br/>Introduisons le solide dans une fiole jaugée de 100ml avec un entonnoir à solide. Rinçons la capsule, ou le verre de montre, et l'entonnoir avec de l'eau distillée.</p>             |  |
| <p><b>3<sup>ème</sup> étape :</b><br/>Remplissons la fiole jaugée aux trois quarts avec de l'eau distillée (a). Après l'avoir bouchée, agitons cette fiole jaugée pour dissoudre le solide (b).</p>                        |  |
| <p><b>4<sup>ème</sup> étape :</b><br/>Une fois la dissolution terminée, ajoutons de l'eau distillée, à la pissette au début (a), puis à la pipette simple pour terminer au niveau du trait de jauge (b).</p>               |  |

**5<sup>ème</sup> étape :**

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



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

**2. Par dilution d'une solution de concentration connue****2.1 Objectif :**

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

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

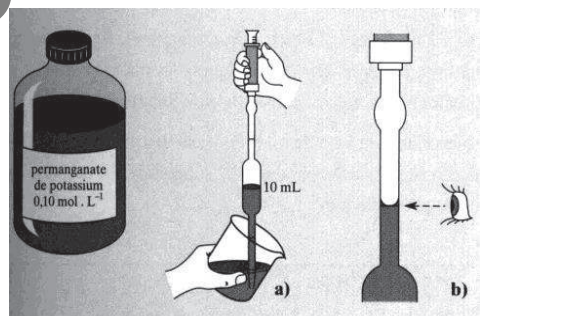
**2.2 Réalisation pratique**

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

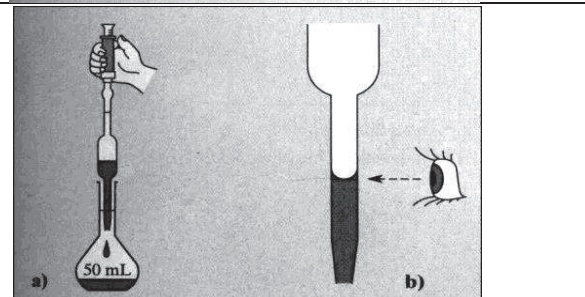
$$V_0 = \frac{C.V}{C_0} = \frac{50 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}{0,100} = 10,0 \text{ ml}$$

**Les étapes de la préparation sont les suivantes :****1<sup>ère</sup> étape :**

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

**2<sup>ème</sup> étape :**

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

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

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

### 3. Par dilution d'une solution commerciale

#### 3.1 Objectif :

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

$$C.V = C_0.V_0 \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{P.d.\mu}{100.M} \quad \text{soit} \quad V_0 = \frac{100.M.V.C}{P.d.\mu_{(eau)}}$$

( $V_0$  et  $V$  en ml,  $M$  en g/mol ;  $C$  en mol/l et  $\mu$  en g/l)

#### 3.2 Réalisation pratique

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

$$V_0 = \frac{100.M.V.C}{P.d.\mu_{(eau)}} = \frac{100.36,5.200.0,5}{37.1,16.1000} = 8,50\text{ml}$$

La préparation s'effectue comme pour la dilution.

## Applications

#### Application 1 : Préparation d'une solution d'éosine

L'éosine est une espèce chimique colorée possédant des propriétés antiseptique et desséchante.

La solution aqueuse utilisée a une concentration de  $C = 2,90.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- Quelle est la quantité d'éosine à dissoudre dans de l'eau distillée pour préparer 250 mL de solution ?
- Quelle est la masse d'éosine correspondante ?
- Quelle est la concentration massique de l'éosine dans cette solution

Données :  $M(\text{éosine}) = 693,6 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Application 2 :

Une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  a une densité  $d$  par rapport à l'eau égale à 1,42 ; son pourcentage massique en acide nitrique vaut  $P=69\%$ . Calculer la concentration molaire de la solution.

#### Application 3 :

Synthèse d'un ester à odeur de banane.

Un chimiste synthétise un ester à odeur de banane utilisé pour par fumer certains sirops ou confiseries. Il introduit dans un ballon, en prenant les précautions nécessaires, les quantités de matière  $n_1 = 0,50 \text{ mol}$  d'alcool isoamylique ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ) et  $n_2 = 0,10 \text{ mol}$  d'acide acétique ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). Quels volumes  $V_1$  et  $V_2$  d'alcool et d'acide doit-il prélever ? Données : Masses volumiques de l'alcool isoamylique et de l'eau,  $\rho_1 = 0,810 \text{ g.mL}^{-1}$  et  $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$  ; Densité de l'acide acétique:  $d_2 = 1,05$ .

#### Application 4 : Préparation d'une solution :

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

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

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

## Corrigé

### Application: 1

a)  $n = C.V = 2,9.10^{-2} \times 0,25$  A.N :  $n = 0,725.10^{-2}$  mol.

b)  $n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n.M$  A.N :  $m = 0,725.10^{-2} \times 693,6 = 5,02$ g  $m = 5,02$  g.

c)  $C = \frac{C_m}{M} \Rightarrow C_m = C.M = 2,9.10^{-2} \times 693,6 = 20,11$  g/l  $C_m = 20,11$ g/L

### Application: 2

$$C = \frac{p.d.\rho_{\text{eau}}}{100M} = \frac{1,42.1000.69}{100.63} = 15,5 \text{ mol/L} \quad C = 15,5 \text{ mol/L}$$

### Application: 3

Alcool:  $\rho_1 = \frac{m_1}{V_1}$  or  $m_1 = n_1.M_1 \Rightarrow \rho_1 = \frac{n_1.M_1}{V_1} \Rightarrow V_1 = \frac{n_1.M_1}{\rho_1}$  AN:  $V_1 = \frac{0,5.88}{0,810} = 54,3$  ml

$V_1 = 54,3$  ml

Acide:  $\rho_2 = \frac{m_2}{V_2}$  or  $m_2 = n_2.M_2 \Rightarrow V_2 = \frac{n_2.m_2}{\rho_2} = \frac{n_2.m_2}{d_2.\rho_{\text{eau}}} = \frac{0,1.60}{1,05.1} = 5,7$  ml

$V_2 = 5,7$  ml

### Application 4 :

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

### III. Oxydo-réduction

#### 1- Ecrire une équation d'oxydo-réduction

##### a) Demi-équation

Un couple oxydant/réducteur est l'ensemble formé par un oxydant et un réducteur. Il s'écrit sous la forme : **Oxydant / Réducteur** noté : **(Ox/Red)**, qui se correspondent dans la même demi-équation-redox : **oxydant + n e<sup>-</sup> ⇌ réducteur**

Exemple :

| Couple                | Demi-équation                            |
|-----------------------|--|
| Cu <sup>2+</sup> / Cu | Cu <sup>2+</sup> + n e <sup>-</sup> ⇌ Cu |

Cette demi-équation vous permet de retrouver toutes les définitions :

- Un oxydant peut capter (gagner) des électrons
- Un réducteur peut céder des électrons
- Une réduction est un gain d'électrons par l'oxydant
- Une oxydation est une perte d'électrons par le réducteur

##### b) Ecriture d'une demi-équation :

Pour équilibrer une demi-équation on applique les étapes ci-dessous :

1. Ecrire le couple Ox/Red sous la forme Ox = Red et équilibrer les éléments autres que l'hydrogène H et l'oxygène O
2. Equilibrer les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau H<sub>2</sub>O
3. Equilibrer les hydrogènes en ajoutant des ions H<sup>+</sup> ou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>
4. Equilibrer les charges en ajoutant les électrons

Exemple du couple MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (aq) / Mn<sup>2+</sup> (aq)

|    |   |   |                                      |
|----|---|---|--------------------------------------|
| 1. | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                     | ⇌ | Mn <sup>2+</sup>                     |
| 2. | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                     | ⇌ | Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O |
| 3. | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>                   | ⇌ | Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O |
| 4. | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> | ⇌ | Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O |

**Application N°1 : Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples suivants:**

| Couple                      | Oxydant            | Réducteur            | Demi-équation rédox |
|-----------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| $H^+ / H_2$                 | ion hydrogène      | dihydrogène          |                     |
| $Fe^{3+} / Fe^{2+}$         | ion fer (III)      | ion fer (II)         |                     |
| $MnO_4^- / Mn^{2+}$         | ion permanganate   | ion manganèse (II)   |                     |
| $I_2 / I^-$                 | diiode             | ion iodure           |                     |
| $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ | ion tétrathionate  | ion thiosulfate      |                     |
| $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$    | Ion dichromate     | Ion chrome           |                     |
| $MnO_4^- / MnO_2$           | ion permanganate   | dioxyde de manganèse |                     |
| $HClO / Cl_2$               | hypochlorite       | dichlore             |                     |
| $IO_4^- / IO_3^-$           | Ion periodate      | Ion iodate           |                     |
| $H_3O^+ / H_2$              | Ion hydronium      | dihydrogène          |                     |
| $SO_3^{2-} / S_2O_3^{2-}$   | Ion sulfite        | ion thiosulfate      |                     |
| $NO_3^- / NO$               | Ion nitrate        | Monoxyde d'Azote     |                     |
| $FeO_4^{2-} / Fe^{3+}$      | Ion ferrate        | ion fer (III)        |                     |
| $CO_2 / C_2O_4^{2-}$        | Dioxyde de carbone | Ion oxalate          |                     |
| $H_2O_2 / H_2O$             | Eau oxygénée       | Eau                  |                     |
| $O_2 / H_2O_2$              | dioxygène          | Eau oxygénée         |                     |



## 2. Equation d'oxydo-réduction

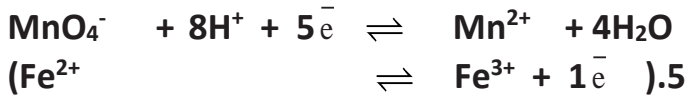
Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples rédox. Elle consiste en un transfert d'un ou plusieurs électron(s) du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple. Tous les électrons cédés par le réducteur du premier couple sont captés par l'oxydant du deuxième couple. Par conséquent il n'apparaît aucun électron dans l'équation de la réaction.

**Exemple** : on fait réagir les ions permanganate  $MnO_4^-$  avec les ions fer(II)  $Fe^{2+}$

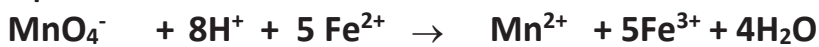


Les deux réactifs oxydant et réducteur sont  $MnO_4^-$  et  $Fe^{2+}$

**Demi-équations :**



**Equation-bilan:**



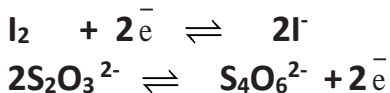
**Remarque:**

On peut utiliser les potentiels standards pour déterminer les sens des demi-équations

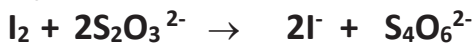
**Exemple:** Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre les deux couples



**Demi-équations :**  $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$  sont Les deux réactifs oxydant et réducteur



**Equation-bilan:**

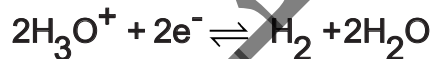


## Applications

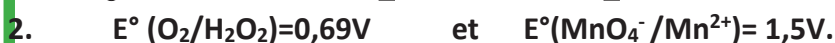
**Application N°1:** Ecrire les demi-équations et en déduire l'équation-bilan pour les couples ci-dessous:



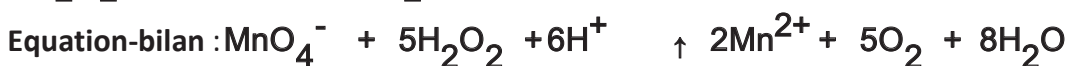
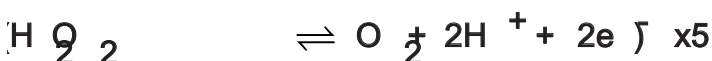
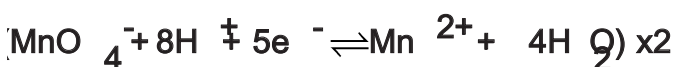
Les demi-équation :  $H_3O^+$  et  $Zn$  sont Les deux réactifs oxydant et réducteur



**Equation-bilan :**



Les demi-équation :  $MnO_4^-$  et  $H_2O_2$  sont Les deux réactifs oxydant et réducteur

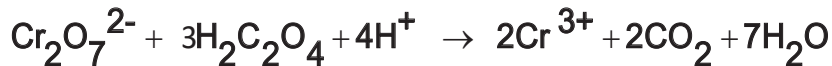


**Application N°2:** Ecrire la réaction d'oxydation de l'acide oxalique ou éthanedioïque ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) par les ions dichromates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Les couples mis en jeu sont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Les demi-équation :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sont Les deux réactifs oxydant et réducteur



Equation-bilan :



## VII. Dosage

### 1) Définition

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

### 2) Manipulation : Dosage iodimétrique (Dosage de $\text{I}_2$ par $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ )

#### a) Matériel :

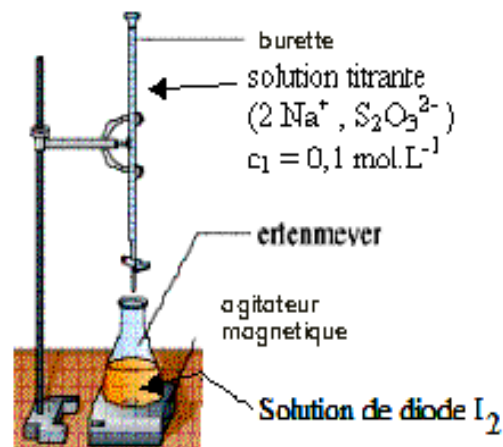
**Burette ; Erlen Meyer ; Agitateur magnétique ; support burette ; solution de diiode ; solution de thiosulfate de sodium ; empois d'amidon ; pipette ; eau distillée.**

#### b) principe :

Après avoir rincé la burette à l'eau distillée, puis avec la solution, on remplit celle-ci avec la solution aqueuse de thiosulfate de sodium. On place un volume  $V_0=10\text{mL}$  de la solution aqueuse de diiode prélevé à l'aide de la pipette jaugée munie d'un pipeteur dans l'erlenmeyer. que l'on place sur l'agitateur magnétique. On verse petit à petit la solution titrante (concentration connue) jusqu'à l'équivalence et on repère le volume versé  $V_E$ .

L'équivalence peut être repérée par un changement de couleur du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré ajouté.

#### c) Dispositif expérimental

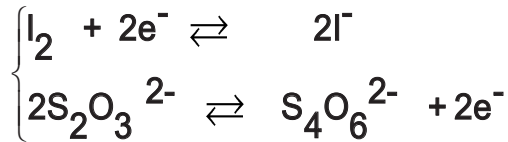


#### d). Equation du Dosage

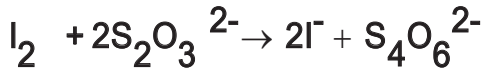
**Couples oxydant / réducteur :**  $\text{I}_2 / \text{I}^-$   $E^0 = 0,54 \text{ V}$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $E^0 = 0,09 \text{ V}$

$\text{I}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sont Les deux réactifs oxydant et réducteur

**Demi-equations :**



**Equation-bilan:**



**e). Equivalence :**

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

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\text{I}_2$      | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$                |
| 1                 | 2  |
| $n_o(\text{I}_2)$ | $n_{\text{éq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ |

$$2 \cdot n_{o(\text{I}_2)} = n_{\text{éq}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \quad \text{soit} \quad n_{o(\text{I}_2)} = \frac{1}{2} \cdot C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$\text{On en déduit que } C = [\text{I}_2] = \frac{C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_{\text{éq}}}{2V_0}$$

$n_o(\text{I}_2)$  : Quantité de  $\text{I}_2$  présent dans l'échantillon à doser dont le volume est  $V_o(\text{I}_2)$ .

$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  : la concentration, connue, de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  ou  $V_{\text{éq}}$  : volume ajouté de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  à l'équivalence.

**f) Indicateur coloré**

On utilise l'empois d'amidon comme indicateur coloré pour indiquer la fin de la réaction du dosage (équivalence) par le changement de couleur du bleu vers l'incolore.

### Exercices d'application :

**Application 1 :**

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



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

1. Ecrire l'équation du dosage

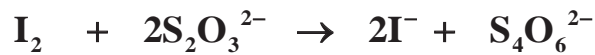
2. Calculer la quantité de diode contenu dans l'un des béchers à l'instant de date 360s.

3. En déduire les quantités d'eau oxygénée, d'ions iodure et d'ions hydrogène présents dans un bécher à cet instant.  $\text{I}^-/\text{I}_2 \quad E^\circ=0,62\text{V}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad E^\circ=0,09\text{V}$

## Corrigé

### Application 1 :

1°)



2°) Quantité de diode :

|                    |  |
|--------------------|--|
| I <sub>2</sub>     | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                    |
| 1                  | 2  |
| n(I <sub>2</sub> ) | n <sub>éq</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) |

$$n_{(\text{I}_2)} = \frac{1}{2} [C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_{\text{éq}}]; \text{AN} : n_{(\text{I}_2)} = \frac{1}{2} (0,0407 \cdot 3 \cdot 10^{-3}) = 0,146 \text{ mmol}$$

3°) Le calcul des quantités de réactifs restant à cet instant nécessite la détermination

préalable de n° (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), n° (I<sup>-</sup>) et n° (H<sup>+</sup>) dans chacun des systèmes de volume  $V_o = \frac{V_t}{10}$ .

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

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

L'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant un diacide:  $n^\circ(\text{H}^+) = 2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,60 \text{ mmol}$ .

Calcul des quantités disparu :

|                                   |                    |                    |                     |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | H <sup>+</sup>     | I <sup>-</sup>     | I <sub>2</sub>      |
| 1                                 | 2                  | 2                  | 1                   |
| n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) | n(H <sup>+</sup> ) | n(I <sup>-</sup> ) | n°(I <sub>2</sub> ) |

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

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

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

Calcul des quantités présentes (restantes) dans un bécher :

- $n^r(\text{H}_2\text{O}_2) = n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - n^\circ(\text{I}_2) = 0,28 - 0,146 = 0,13 \text{ mmol}$

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

- $n^r(\text{I}^-) = n^\circ(\text{I}^-) - 2 \cdot n^\circ(\text{I}_2) = 0,60 - 2 \cdot 0,146 = 0,31 \text{ mmol}$

## Exercices

### Exercice 1 :

a) Dans une fiole jaugée de **200 ml**, on introduit **2,34 g** de chlorure de sodium. On dissout ce solide dans de l'eau distillée et on ajoute le volume au trait de jauge.

Calculer la concentration C de la solution de chlorure de sodium ainsi réalisée.

Masses molaires atomiques :  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ .

b) Calculer la concentration des ions sodium **Na<sup>+</sup>** et des ions chlorure **Cl<sup>-</sup>** dans la solution.

c) Quelle est la quantité (en mol) d'ions **Na<sup>+</sup>** et d'ions **Cl<sup>-</sup>** dans un prélèvement de **10 ml** de cette solution.

**Exercice 2 :**

a) On fabrique une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  en dissolvant **33,3 g** de ce solide dans l'eau pour obtenir finalement une solution de volume **200 ml**.

Quelle est la concentration de cette solution de chlorure de calcium ?

Masses molaires atomiques en g par mol :  $M(\text{Cl}) = 35,5$  ;  $M(\text{Ca}) = 40$ .

b) quels sont les ions présents dans la solution ? Quelles sont leurs concentrations.

c) Calculer la quantité d'ions de chaque espèce dans **10 ml** de solution.

d) On partage la solution en deux parties égales (**100 ml** de solution).

Dans l'une de ces parties, on ajoute **100 ml** d'eau distillée. Quelles sont les concentrations des ions dans la solution ainsi obtenue ?

e) Dans la deuxième partie (**100 ml** de solution), on ajoute **50 ml** d'eau distillée. Quelles sont les concentrations des ions dans cette nouvelle solution.

**Exercice 3:**

1-5.a) Quelle masse de sulfate de sodium faut-il dissoudre dans de l'eau distillée pour obtenir **200 ml** d'une solution où la concentration des ions sodium est égale à **0,2 mol/L**.

Masses molaires atomiques en g par mol :  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Na}) = 23$  ;  $M(\text{S}) = 32$ .

b) Quelle est la valeur de la concentration des ions sulfate dans cette solution ?

c) Quelle quantité d'ions sulfate et d'ions sodium contient-elle ?

**EXERCICE N°4**

Une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  a une densité  $d$  par rapport à l'eau égale à 1,42 ; son pourcentage massique en acide nitrique vaut  $P=69\%$ .

1°) Calculer la concentration molaire de la solution

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

**EXERCICE N°5** Préparation des solutions

1. On désire préparer  $400\text{ cm}^3$  d'une solution  $S_0$  de thiosulfate de sodium de concentration  $C=0,125\text{ mol/l}$ .

a) Quelle masse de sel hydraté  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (thiosulfate de sodium hydraté) faut-il dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir cette solution.

b) Décrire la méthode de préparation.

2.a) On dispose de l'eau distillée et de la verrerie de laboratoire. Comment préparer à partir de cette solution,  $100\text{ cm}^3$  d'une solution  $S_1$  où la concentration des ions thiosulfate est  $C=0,05\text{ mol/L}$ .

b) Expliquer la méthode de préparation en précisant le matériel utilisé.

On donne les masses molaires :  $H=1\text{g/mol}$ ,  $Na=23\text{g/mol}$ ,  $O=16\text{g/mol}$ ,  $S=32\text{g/mol}$ .

**EXERCICE N°6**

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

1°) Calculer la masse d'éthanol dans  $100\text{ml}$  de solution  $S_1$ .

2°) Quelle est la concentration molaire  $C_1$  de l'éthanol dans cette solution.

3°) On souhaite préparer, à partir de cette solution, un volume  $V_2=100\text{ml}$  de solution  $S_2$  d'éthanol à 70%.

a) Calculer le volume  $V_1$  de solution  $S_1$

Décrire le mode opératoire de cette préparation.

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني

## *PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE:*

**CHAPITRE I: Alcools**

**CHAPITRE II: Dérivés d'acides carboxyliques Estérification**

**Saponification**

**CHAPITRE III: Amides primaires**

المجلة  
التربوي الوطنية

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني



# Chapitre I: Les Alcools

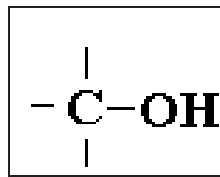


## Objectifs

- Savoir écrire les équations d'oxydation des alcools I et II.
- Savoir écrire les équations de déshydratation des alcools.
- Savoir écrire les équations d'hydratation des alcènes.
- Identifier les aldéhydes et les cétones à partir des tests.
- S'appropriier les règles de nomenclatures en chimie organique.

## I - Definition

On appelle *alcool* un composé organique dans lequel un groupe caractéristique *hydroxyle* OH est lié à un *atome de carbone saturé*.



- Formule générale :

|   |   |
|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}' - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{R}'' \end{array}$ | R, R' et R'' sont des groupes alkyles ou des atomes d'hydrogènes. |
|---|---|

### Nomenclature :

- Le nom de l'alcool est formé en ajoutant le suffixe **ol** au nom de l'hydrocarbure possédant le même nombre d'atomes de carbone que la chaîne principale.
- La chaîne principale est la chaîne la plus longue qui porte le groupe OH.
- La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le groupe OH ait le numéro le plus petit.

## II - Les classes d'alcools

Les alcools sont regroupés en trois catégories, appelées classes, en fonction du nombre d'atome de carbone lié au carbone fonctionnel.

### 1. Alcool primaire

Un alcool est dit primaire lorsque le carbone porteur du groupement **-OH** n'est lié qu'à un seul atome de carbone au plus. La formule générale des alcools primaire est **R-CH<sub>2</sub>-OH** ou R est un groupe alkyle ou hydrogène.

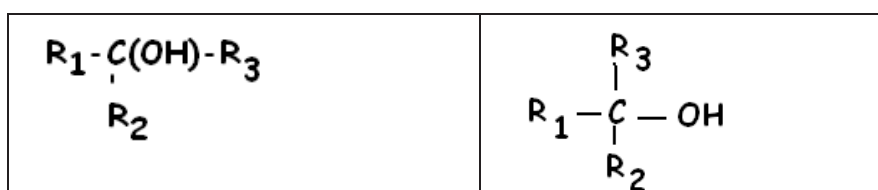
### 2. Alcool secondaire

Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone porteur du groupement **-OH** est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcools secondaire est :



### 3. Alcool tertiaire

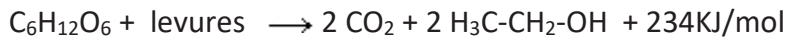
Un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone porteur du groupement **-OH** est lié à trois atomes de carbone. La formule générale des alcools tertiaire est :



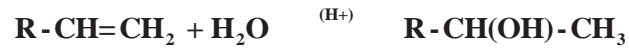
### III - Obtention

#### 1. Cas particulier de l'éthanol

L'éthanol est l'alcool de pharmacie ; il est obtenu par **fermentation** (dégradation incomplète) de **jus sucrés** sous l'action de **levures** (champignons microscopiques) qui en retirent de l'énergie.

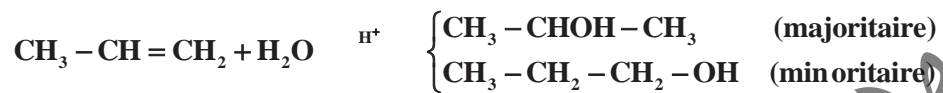


#### 2. Addition d'eau sur les alcènes (hydratation des alcènes).



#### Régale de MARKOWNIKOV:

Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué (plus hydrogéné).



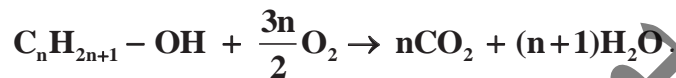
### IV - Oxydation des alcools

Les alcools peuvent donner lieu à des réactions d'oxydoréduction.

#### 1. Oxydation complète : la combustion

Cette oxydation entraîne la destruction du squelette carboné.

Équation de la combustion d'un alcool dans le dioxygène de l'air :



**Exemple:** la combustion de l'éthanol dans le dioxygène de l'air :

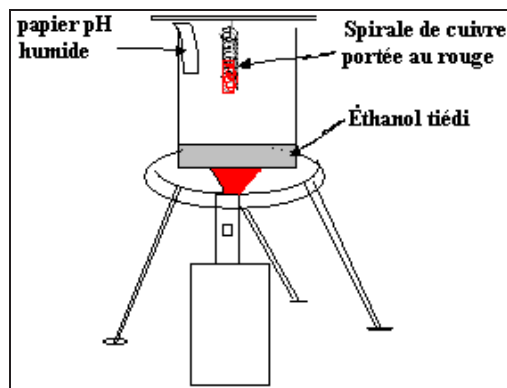


#### 2. Oxydation ménagée :

Une oxydation est dite ménagée lorsqu'elle ne modifie pas le squelette carboné de la molécule

##### a. Oxydation ménagée en phase gazeuse : expérience de la lampe sans flamme

Dans un bécher, chauffons doucement quelques  $cm^3$  d'éthanol : le liquide est bientôt surmonté d'un mélange d'air et de vapeur d'éthanol. Introduisons alors au-dessous du liquide un fil de cuivre chauffé au rouge (voir figure ci-dessous)).



**Observations :** la spirale reste incandescente, le papier pH indique la présence d'acides. On sent une odeur fruitée.

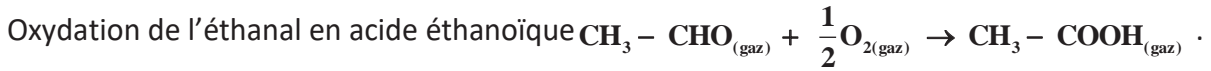
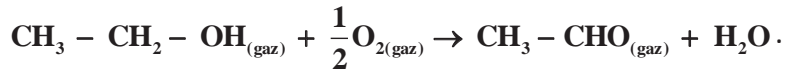
#### **Conclusion :**

- L'éthanol et le dioxygène de l'air réagissent à la surface du cuivre, le dioxygène oxyde

l'éthanol.

- La réaction est exothermique car elle maintient le fil de cuivre au rouge.
- L'odeur est caractéristique de l'éthanal, l'acide formé est de l'acide éthanoïque ou acétique.

**Équation :** Oxydation de l'éthanol en éthanal



### b. Oxydation ménagée en phase aqueuse

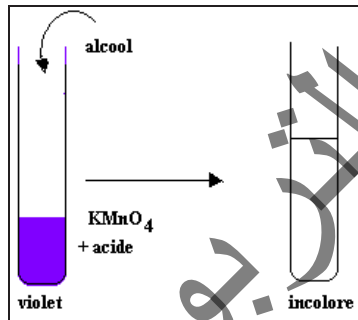
Les oxydants sont souvent les ions permanganate ou les ions dichromate en solutions acides. L'oxydation ménagée conduit à des résultats différents selon les classes d'alcools.

#### b-1 Oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide

##### ➤ Oxydation ménagée d'un alcool primaire

**Exemple :** Le propan-1-ol

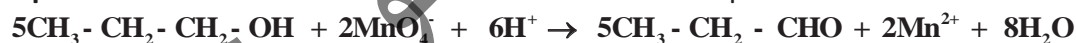
L'ion permanganate (violet) prend des électrons, se transforme en manganèse(II) (incolore) en provoquant une oxydation de l'alcool



**Demi - équations d'oxydoréduction :** il doit y avoir autant d'électrons pour l'oxydant que pour le réducteur (d'où les multiplications)



**Equation de la réaction :** on combine les deux demi - équations en enlevant les électrons



Le plus souvent, on utilise l'acide sulfurique ( $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) pour acidifier la solution.

**Conclusion :** L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation de l'aldéhyde ayant le même squelette carboné

**Remarque :**

Si l'oxydant est en excès, il peut ensuite réagir avec l'aldéhyde formé et l'oxyder en acide carboxylique. Suivant les équations :

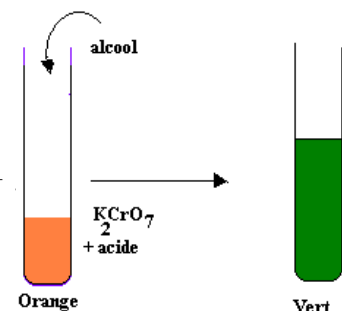
- **Demi - équations d'oxydoréduction :**



**Equation de la réaction :** On combine les deux demi- équations en enlevant les électrons



**Conclusion :** L'oxydation ménagée d'un aldéhyde conduit à la formation de l'acide carboxylique ayant le même squelette carboné.



### ➤ Oxydation ménagée d'un alcool secondaire

**exemple** : Le propan-2-ol

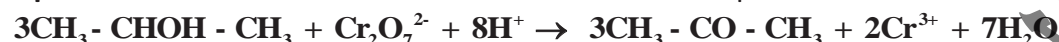
L'ion dichromate (orange) prend des électrons, se transforme en ion chrome(III) vert/bleu) en provoquant une oxydation de l'alcool.



**Demi - équations d'oxydoréduction** : il doit y avoir autant d'électrons pour l'oxydant que pour le réducteur (d'où les multiplications)



**Equation de la réaction** : on combine les deux demi-équations en enlevant les électrons



**Conclusion** : L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à la formation de la cétone ayant le même squelette carboné que l'oxydant soit en excès ou en défaut.

### ➤ Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire

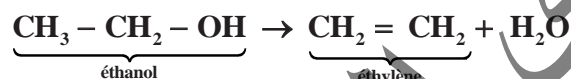
Un alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation ménagée.

## V - Réaction de déshydratation des alcools

### - Déshydratation Intramoléculaire :

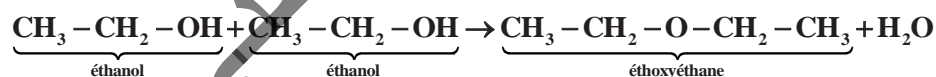
Nous venons de voir que l'hydratation d'un alcène conduit à un alcool ; inversement, la déshydratation d'un alcool conduit à un alcène.

Dans l'expérience décrite dans la fiche expérimentale, (guide d'expérience), des vapeurs d'éthanol passent sur l'alumine portée à 350°C environ. Le gaz recueilli est caractérisé par la décoloration d'une solution de dibrome dans  $\text{CCl}_4$ . Ce gaz est de l'éthylène obtenu par déshydratation d'éthanol suivant la réaction d'équation-bilan :



### - Déshydratation Intermoléculaire :

Une déshydratation moins poussée que la précédente est possible. Dans des conditions expérimentales plus douces, on peut en effet, partant de deux molécules d'éthanol, n'éliminer qu'une molécule d'eau au lieu de deux. Cette déshydratation s'écrit donc :

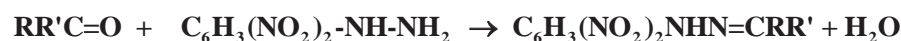


## VI. Identification des aldéhydes et des cétones

Les aldéhydes  $\text{R}-\text{CO}-\text{H}$  et les cétones  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$  ont en commun le groupement  $\text{C} = \text{O}$  appelé **groupement carbonyle**, c'est ce qui permettra de les distinguer des autres composés par le **test à la DNPH**.

### 1- Tests de reconnaissance des carbonyles

A quelques  $\text{cm}^3$  d'une solution de **2,4-dinitrophénylhydrazine**, souvent appelé D.N.P.H, ajoutons quelques gouttes de composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) : un précipité jaune orange se forme. (Voir fiche expérimentale). Il s'agit de **2,4-dinitrophénylhydrazone**, obtenue suivant la réaction de condensation.



al ou one      2,4-DNPH      précipité jaune orangé

Ce test permet de reconnaître la fonction carbonyle, mais pas de différencier les aldéhydes et les cétones.

En revanche, il existe des tests de reconnaissance des aldéhydes : **la liqueur de Fehling, le réactif de Schiff et le nitrate d'argent ammoniacal (appelé aussi miroir d'argent).**

### 2-Tests spécifiques des aldéhydes :

L'oxydation ménagée des alcools nous a montré que les aldéhydes peuvent subir une oxydation en acide carboxyliques. Par contre les cétones restent inaltérées. L'atome d'hydrogène que porte le groupement carbonyle dans les aldéhydes confère donc à ces composés un caractère réducteur que n'ont pas les cétones ; les tests différenciant les cétones des aldéhydes seront donc des réactions d'oxydations des aldéhydes.

#### a. Réactif de Schiff :

Le réactif de Schiff se prépare en faisant réagir du  $\text{SO}_2$  sur une solution de fuchsine (colorant rouge violacé).

- Il est incolore.
- Il vire au rose par perte de  $\text{SO}_2$

#### L'ajout d'aldéhyde le fait virer au rose violacé

- S'il est chauffé, il peut virer (teinte néanmoins plus rouge)
- Il vire en milieu basique
- Il peut virer par oxydation
- Il peut également virer par ajout de certain alcool

Il convient d'utiliser le réactif de Schiff en milieu neutre (voir légèrement acide) et à froid. A cause de ces nombreux inconvénients, on préférera utiliser la liqueur de Fehling ou le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal).

#### b. La liqueur de Fehling



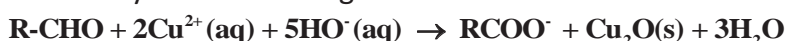
Image 1

Image 2

La solution de Fehling (ou liqueur de Fehling) est un complexe basique d'ion cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par les ions tartrate ( $-\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO}-$ ).

La réaction de Fehling est une réaction caractéristique des aldéhydes.

Au cours de la réaction, le cuivre oxyde l'aldéhyde pour donner un acide selon la réaction bilan d'oxydo - réduction générale :

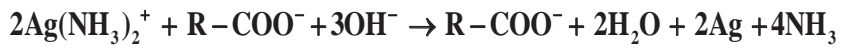
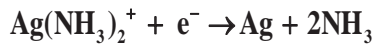


La liqueur de Fehling initialement bleue (image 1) précipite en un dépôt de couleur rouge brique à chaud (image 2).

#### c. réactif de Tollens

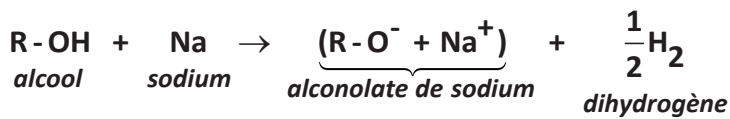
Le réactif de Tollens est une solution de l'ion complexe diamine argent  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Chauffé doucement en présence d'un aldéhyde, cet ion est réduit en argent métallique qui se dépose sur les parois du tube à essais, formant ainsi un miroir d'argent. L'ion argent est réduit en argent métal, l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate.

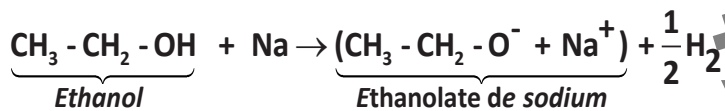


## VII - Réaction du sodium avec les alcools

La réaction entre un alcool et le sodium, est très rapide et exothermique. On obtient l'ion alcoolate, l'ion sodium et un dégagement de dihydrogène. *Le sodium réagit violemment avec l'eau, c'est pourquoi l'alcool doit être pur.*



Exemple



g/mol. Par oxydation ménagée avec du permanganate de potassium ( $K^+MnO_4^-$ ) en milieu acide. L'alcool (A) donne un produit ( $A_1$ ) et l'alcool (B) donne un produit ( $B_1$ ). Les composés ( $A_1$ ) et ( $B_1$ ) donnent un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Seul le composé ( $A_1$ ) réagit avec le réactif de schiff.

1. Donner la formule brute des alcools (A) et (B)
2. Déterminer les classes des alcools (A) et (B).
3. Trouver les formules semi-développées possibles pour les alcools (A) et (B) et donner leur nom.
4. En déduire les formules semi-développées possibles des produits d'oxydation ( $A_1$ ) et ( $B_1$ ). Déterminer le nom de chacun de ces composés.

### Corrigé:

1.. La formule brute d'alcool est  $C_nH_{2n+2}O$ . Si M désigne la masse molaire des alcools on a :  
 $M = 12n + 2n + 2 + 16 \Rightarrow n =$  d'où  $n = 4$ .

Les deux alcools ont pour formule brute  $C_4H_{10}O$ .

2. Pour déterminer la classe des alcools (A) et (B) on procède à leur oxydation ménagée et on détermine à l'aide des tests à la 2,4-DNPH et au réactif de schiff la nature de la fonction organique présente dans les produits ( $A_1$ ) et ( $B_1$ ) obtenus.

Le composé ( $A_1$ ) réagit avec la 2,4-DNPH et le réactif de schiff : ( $A_1$ ) est un aldéhyde donc l'alcool (A) est un alcool primaire.

Le composé ( $B_1$ ) réagit avec la 2,4-DNPH et ne réagit pas avec le réactif de schiff : ( $B_1$ ) est une cétone donc (B) est un alcool secondaire.

3. Les FSD possibles pour l'alcool (A) sont :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$  butan-1-ol

$CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$  2-méthylpropanol

La seule FSD pour (B) est:  $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$  butan-2-ol

4. Les FSD possible pour l'aldéhyde ( $A_1$ ) sont:

$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$  butanal

$CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CHO$  2-méthylpropanal

La seule FSD possible pour l'acétone ( $B_1$ ) est :  $CH_3-CO-CH_3$  butan-2-one



## Essentiel

- La combustion complète des alcools donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
- L'oxydation ménagée des alcools primaires peut se faire en deux étapes. L'alcool est d'abord transformé en aldéhyde puis oxydé en acide carboxylique.
- L'oxydation ménagée des alcools secondaires se fait en une seule étape et conduit à une cétone.
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.
- La déshydratation intermoléculaire d'un alcool primaire ou secondaire conduit à un éther et de l'eau.
- La déshydratation intramoléculaire d'un alcool conduit à un alcène et de l'eau.
- Le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) permet de caractériser la présence d'aldéhyde ou de cétones en solution. Le test est positif si le réactif jaune, limpide donne un précipité jaune orangé.
- Le test au réactif de Schiff permet de caractériser la présence d'aldéhydes en solution.

## Exercices

### Exercice 1 :

On considère un alcène A. On lui fait subir une réaction d'hydratation et on obtient essentiellement un corps B. L'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique du corps B produit un composé C de formule  $C_5H_{10}O$  qui donne un test positif avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine).

- 1) Quelles sont les fonctions chimiques de B et de C ?
- 2) Ecrire pour chacun des corps A, B et C deux formules développées possibles et donner leurs noms.

### Exercice 2 :

Une substance organique contient en masse : 60% de carbone, 26,7% d'oxygène et 13,3% d'hydrogène. Sa densité de vapeur par rapport à l'air est 2,07. Cette substance décolore l'ion permanganate en milieu acide en donnant un produit qui précipite en présence de DNPH mais ne donne pas de précipité avec la liqueur de Fehling. Identifier le composé étudié et le produit qu'il donne avec l'ion permanganate.

### Exercice 3 :

Un mélange contient deux monoalcools  $A_1$  et  $A_2$  de même formule brute.

I. En présence d'un catalyseur convenable les deux alcools subissent une déshydratation conduisant au même alcène de formule brute  $C_3H_6$ .

- 1) Nommer cet alcène et donner sa formule développée.
- 2) Quels sont les composés  $A_1$  et  $A_2$ . Donner leurs formules semi-développées.

II. Pour déterminer la composition du mélange, on soumet 6g de ce dernier à l'action prolongée d'un oxydant utilisé en excès.

- 1) Quelles sont les étapes de l'oxydation de  $A_1$  et  $A_2$  ?
- 2) Nommer les produits formés et indiquer un réactif pouvant les caractériser.
- 3) La masse totale des deux produits obtenus en fin d'oxydation est 6,2g. Quelle est la composition molaire du mélange étudié ?

### Exercice 4 :

L'étiquette d'un flacon d'alcool est en partie illisible. On peut encore lire sa masse molaire moléculaire :  $M = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On réalise l'oxydation ménagée d'un échantillon de cet alcool pour en permettre l'identification.

1. Déterminer la formule brute de cet alcool.

Données :  $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2. Indiquer les noms et les formules semi-développées des alcools possibles.

3. Un test à la 2,4-DNPH avec quelques gouttes du produit obtenu par l'oxydation ménagée de l'alcool étudié, se révèle positif. Qu'observe-t-on ?

Ce test suffit-il à identifier la famille du composé obtenu ? Pourquoi ?

3. En complément, on réalise un test à la liqueur de Fehling avec le produit obtenu : ayant chauffé quelques gouttes de ce produit avec 2 mL de liqueur de Fehling, on observe que l'aspect de la liqueur de Fehling ne change pas. Ce test est-il positif ? Quelle famille de molécules nous permet-il d'identifier ?

4. Quel(s) test(s) peut-on réaliser pour confirmer le résultat précédent ?

5. Quelle est alors la classe de l'alcool qu'on a oxydé ? Quel est son nom ?

**Exercice 5 :**

- 1.) On considère l'alcool A suivant:  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ 
  - 1°) Donner le nom et la classe de cet alcool
  - 2°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre cet alcool et l'acide éthanoïque. Préciser les caractéristiques de cette réaction et le nom du composé obtenu.
- 2.) Cette molécule d'alcool possède un carbone asymétrique. Indiquer lequel et représenter les formules spatiales des deux énantiomères.
- 3°) Donner un isomère de position et un isomère de fonction de A (FSD et nom).
- 4°) Quel est le composé (nom et formule) obtenu par oxydation ménagée de A.

**Exercice :6**

Un alcool de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  a quatre isomères que l'on désignera par A, B, C, D. On dispose de trois de ces isomères A, B, C. On effectue avec chacun d'eux un essai d'oxydation par une solution de permanganate potassium en milieu acide. ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ) A donne le composé  $\text{A}_1$ ; B ne réagit pas ; C donne le composé  $\text{C}_1$ .

1. Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères.
  - Donner leur nom et leur classe.
  - Quel est, des quatre isomères A, B, C, D, celui qui ne subit pas d'oxydation ménagée ? Pourquoi ?
2. On soumet ensuite les composés  $\text{A}_1$  et  $\text{C}_1$  à deux tests :
  - test 1 à la 2,4-D.N.P.H et test n°2 à la liqueur de Fehling
  - $\text{A}_1$  : test 1 positif et test 2 négatif
  - $\text{C}_1$  : les deux tests sont positifs.
  - a. Qu'observe-t-on dans le test 1? Quel groupe fonctionnel met-on en évidence? Quels sont les corps possédant ce groupe fonctionnel ?
  - b. Quelle propriété met-on en évidence par le test 2 ? A quelle fonction du composé  $\text{C}_1$  correspond ce test ?
  - c. Sachant que  $\text{C}_1$  ne possède pas de chaîne carbonée ramifiée, quels sont sa formule semi-développée et son nom ?
  - d. Quels sont la formule développée et le nom de  $\text{A}_1$ ?

**Exercice :7**

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**.

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

المعلا التريبوي الوطني

## CHAPITRE II: Dérivés d'acides carboxyliques Estérification Saponification



### Objectifs

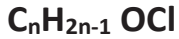
- S'approprier les règles de nomenclatures pour nommer les dérivés d'acide (chlorure d'acyle et anhydride d'acide).
- Savoir écrire les équations d'obtention des dérivés d'acide à partir des acides carboxyliques.
- Ecrire l'équation-bilan d'une réaction d'estérification –hydrolyse.
- Citer les caractéristiques d'une réaction d'estérification-hydrolyse
- Définir la limite d'estérification-hydrolyse
- Ecrire l'équation-bilan de l'estérification d'un alcool par un chlorure d'acyle et par un anhydride d'acide.
- Citer les caractéristiques d'une réaction d'estérification d'un alcool par un chlorure d'acyle
- Identifier les facteurs permettant d'optimiser un rendement d'estérification.
- Savoir calculer le rendement d'estérification et d'hydrolyse et la constante d'équilibre

Les acides carboxyliques possèdent le groupement fonctionnel COOH. Ce sont des acides faibles au sens de Bronsted. Ils peuvent être transformés en produits dérivés tels que : **esters, anhydrides d'acides, halogénures d'acides, amides** et les **nitriles**.

## I - Les dérivés des acides carboxyliques

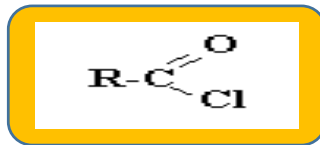
### 1. Les chlorures d'acyles

#### a. Formule brute :



#### b. Nomenclature

Le nom d'un groupe acyle s'obtient en remplaçant la terminaison *oïque* de l'acide par la terminaison *oyle*.



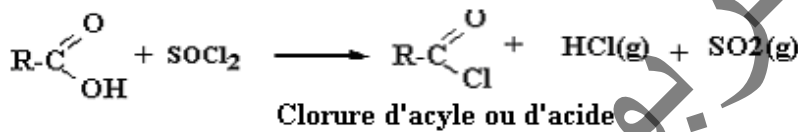
#### Exemple:



#### c. Obtention :

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

- $SOCl_2$  (chlorure de thionyle) :



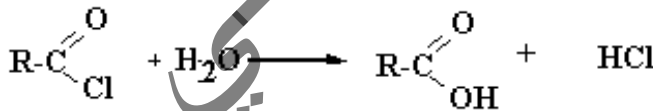
- $PCl_5$  (pentachlorure de phosphore) :



Les chlorures d'acides possèdent une odeur irritante et sont souvent utilisés comme gaz lacrymogènes.

#### Remarque :

Les chlorures d'acides sont des composés sensibles en milieu aqueux, ils se décomposent pour redonner l'acide carboxylique correspondant :



### 1. Anhydrides d'acide:

#### a. Formule brute :

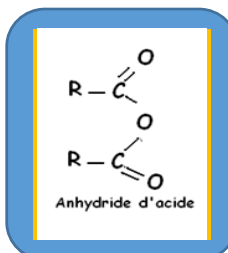


#### b. Nomenclature :

Le nom de l'anhydride est obtenu à partir des règles suivantes:

➤ Si les deux molécules d'acides déshydratés sont les mêmes (anhydrides symétriques), le mot **acide** est remplacé par **anhydride**.

**Exemple:**  $CH_3-CO-O-CO-CH_3$ : anhydride acétique (ou éthanoïque).



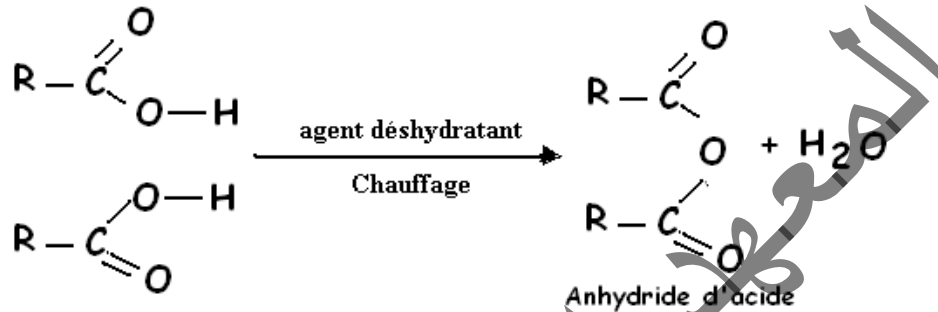
➤ Si les deux molécules d'acides déshydratés sont différentes (anhydrides mixtes), le nom de l'anhydride devient de la forme: **anhydride alcanœique alcanœique**, ou les deux derniers mots correspondant aux noms de la chaîne carbonée des 2 acides dont est issu l'anhydride, l'ordre étant l'ordre alphabétique.

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

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| $\text{R-CO-O-CO-R}'$                  | $\text{R-CO-O-CO-R}$        |
| <b>anhydride alcanœique alcanœique</b> | <b>anhydride alcanœique</b> |

### c. Obtention :

Ils proviennent de la déshydratation intermoléculaire de deux molécules d'acide.



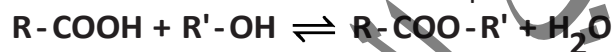
## II - Estérification et hydrolyse de l'ester

### A. Estérification :

Les esters sont en général des liquides (à pression et température usuelles), assez volatils, à odeur fruitée et très peu solubles dans l'eau (contrairement aux acides et aux alcools dont ils dérivent).

#### 1. Equation de la réaction

L'estérification est la réaction qui permet d'obtenir un ester. On peut, pour cela faire réagir un acide carboxylique  $\text{R-COOH}$  avec un alcool  $\text{R}'\text{-OH}$ . Cette réaction conduit à un ester  $\text{R-COO-R}'$  et de l'eau suivant l'équation :



La réaction en sens inverse entre l'ester et l'eau qui conduit à un alcool et à un acide carboxylique est appelée hydrolyse de l'ester et se produit simultanément.

#### 2. Rendement d'estérification :

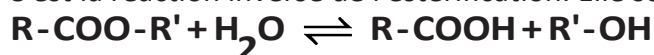
Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue  $n_{\text{ef}}$  et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

Si le mélange initial est équimolaire on peut écrire :  $r = \frac{n(\text{Ester})_{\text{éq}}}{n^\circ(\text{Acide})}$

### B. Hydrolyse

#### 1. Equation de la réaction

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



#### 2. Rendement d'hydrolyse :

Le rendement d'hydrolyse est le rapport entre la quantité de matière d'acide effectivement obtenue  $n_{\text{ef}}$  et la quantité de matière d'acide que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

$$r = \frac{n(\text{Acide})_{\text{éq}}}{n^\circ(\text{Ester})}$$

### C. Méthode expérimentale permettant de suivre l'évolution de la transformation :

Pour suivre l'évolution de ces transformations On mélange l'acide carboxylique et l'alcool et on dose à des dates  $t$  l'acide présent dans le milieu réactionnel. La connaissance des quantités de matière d'acide initiale et à l'instant  $t$  permet de déterminer le taux d'avancement de la réaction.

Pour l'estérification, considérons l'exemple d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol (alcool primaire). Le tableau d'avancement est:

| Equation chimique    |            | R-COOH + R'-OH               |                            | R-COO-R' + H <sub>2</sub> O |                               |
|----------------------|------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Etat du système      | Avancement | Quantité de matière          |                            | En mol                      |                               |
| Etat initial         | 0          | $n_0$                        | $n_0$                      | $n(\text{est})_0=0$         | $n(\text{H}_2\text{O})_0=0$   |
| En cours de réaction | $x$        | $n(\text{ac}) = n_0 - x$     | $n(\text{al}) = n_0 - x$   | $n(\text{est})=x$           | $n(\text{H}_2\text{O})=x$     |
| Etat final           | $x_f$      | $n(\text{ac})_f = n_0 - x_f$ | $n(\text{al}) = n_0 - x_f$ | $n(\text{est})_f=x_f$       | $n(\text{H}_2\text{O})_f=x_f$ |

D'après l'équation, le réactif limitant est celle dont la quantité initiale  $n_0$  est la plus faible.

$$x_{\max} = n_0. \text{ Taux d'avancement : } \tau = \frac{x}{x_{\max}} \Rightarrow \tau = \frac{x}{n_0}$$

#### Avancement final :

Au bout d'un certain temps,  $x$  est constant, on a atteint l'état d'équilibre :

$$\tau_{\text{éq}} \approx 67 \% \text{ (par ex)}$$

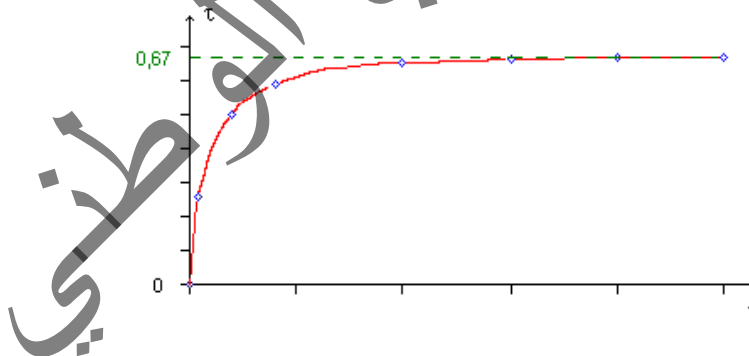
A l'équilibre, les 2 réactions se compensent, leurs vitesses sont les mêmes.

On a donc  $x = n_0 - n(\text{ac})$ . La quantité de matière d'acide à la date  $t$  est déterminée par dosage d'un échantillon du milieu réactionnel.

$$x_{\max} = n_0$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \Rightarrow \tau_f = \frac{x_f}{n_0}$$

L'allure de la courbe  $\tau = f(t)$  est donnée ci-dessous.



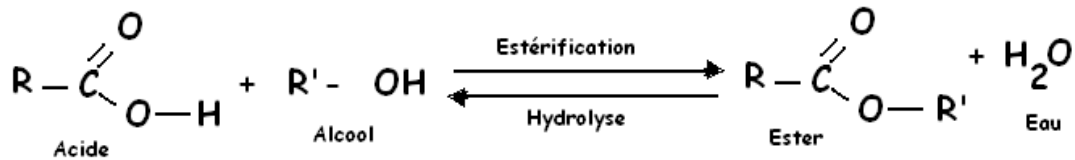
### D. L'équilibre d'estérification-hydrolyse.

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse d'un ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre

Ces deux réactions se limitent mutuellement puisque l'ester produit par la réaction d'estérification est détruit en partie par la réaction d'hydrolyse. Inversement, l'acide et l'alcool produits par la réaction d'hydrolyse sont consommés en partie par la réaction d'estérification.

Par conséquent, estérification et hydrolyse constituent une réaction réversible conduisant à un équilibre chimique où les quatre composés coexistent dans des proportions constantes (en fait il s'agit d'un équilibre dynamique durant lequel les deux réactions continuent d'avoir lieu mais avec des vitesses égales). L'équation s'écrit :





- **Estérification**

La constante d'équilibre K s'écrit:  $K = \frac{[\text{R-COO-R}]_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{R-COOH}]_{\text{éq}} [\text{R'OH}]_{\text{éq}}}$ , ou  $K = \frac{(n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}})}{(n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}})}$

- **Hydrolyse :**

$$K = \frac{[\text{R-COOH}]_{\text{éq}} [\text{R'OH}]_{\text{éq}}}{[\text{R-COO-R}]_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \frac{(n_{\text{acide.éq}} \cdot n_{\text{alcool.éq}})}{(n_{\text{ester.éq}} \cdot n_{\text{eau.éq}})}$$

Ici, l'eau ne joue pas le rôle de solvant. Par conséquent, elle intervient dans l'expression de K.

**Remarque :** si le mélange initial est équimolaire  $K = \frac{X_f^2}{(n^0 - X_f)^2}$

**Remarque :**  $K_{\text{hydrolyse}} = \frac{1}{K_{\text{estérification}}}$

### E. Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester

Ces deux réactions sont:

- **lentes**,
- **limitées** par leur réaction inverse (l'estérification est limitée par l'hydrolyse de l'ester formé),
- **athermiques**. Elles ne nécessitent pas d'apport d'énergie thermique (chaleur) pour se produire et ne dégagent pas d'énergie thermique. Ce qui ne signifie pas qu'un apport d'énergie thermique soit sans effet sur ces transformations comme nous le verrons plus loin.

### F. Influence de certains facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters

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

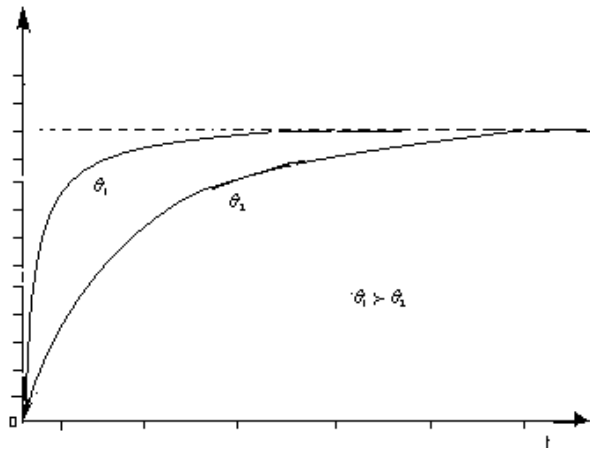
#### 1. Influence de la température

##### a. Sur le taux d'avancement final (composition à l'équilibre)

Une modification de la température du milieu réactionnel est sans influence sur le taux d'avancement final. Cela est dû au fait que ces réactions sont athermiques. Cela signifie aussi que la constante d'équilibre est indépendante de la température, contrairement à ce qui est observé pour la grande majorité des autres transformations.

##### b. Sur la cinétique des transformations

Qu'il s'agisse de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester, une élévation de la température du milieu réactionnel augmente la vitesse de réaction. Cela signifie que l'équilibre est atteint plus rapidement (sans que la composition à l'équilibre soit modifiée).



## 2. Influence d'un catalyseur

Les ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ou plus simplement  $\text{H}^+$ ) catalysent aussi bien la réaction d'estérification que la réaction inverse. Ils sont fréquemment introduits dans le milieu réactionnel par l'acide sulfurique.

Ce catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans changer la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

## 3. Influence de la concentration : (composition initiale)

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

Le taux d'avancement final (donc la composition du système à l'équilibre) dépend de la composition initiale du système. Le tableau de valeurs donné ci-contre, concernant un mélange d'acide éthanoïque et d'éthanol (alcool primaire) permet de comprendre cette influence. On observe que, par rapport au réactif limitant, plus la quantité de matière de l'autre réactif (en excès) est importante plus le taux d'avancement final est grand, donc plus il y a d'ester formé. La même remarque est valable (avec des valeurs numériques différentes) pour la réaction d'hydrolyse de l'ester.

## 4. Influence de la nature des réactifs

Le rendement de l'estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé mis en jeu. En revanche, il dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé.

Pour des mélanges initiaux équimolaire en acide carboxylique et alcool, le rendement de synthèse de l'ester est de :

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| $\eta = 67\% = 2/3$ | pour un alcool primaire   |
| $\eta = 60\% = 3/5$ | pour un alcool secondaire |
| $\eta = 5\% = 1/20$ | pour un alcool tertiaire  |

**Pour des mélanges initiaux équimolaire en ester et eau, le rendement d'hydrolyse est de :**

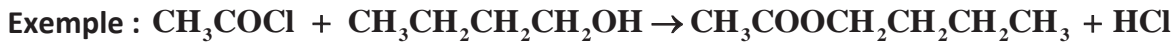
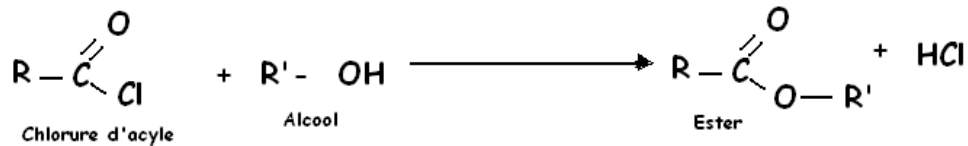
|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| $\eta = 1/3$   | pour un alcool primaire   |
| $\eta = 2/5$   | pour un alcool secondaire |
| $\eta = 19/20$ | pour un alcool tertiaire  |

## 5. Déplacement de l'équilibre chimique

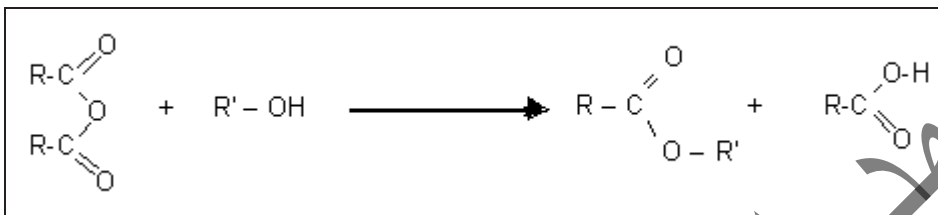
Pour déplacer l'équilibre chimique dans le sens d'un meilleur rendement en ester, on peut :

- Introduire l'un des réactifs en excès.
- Extraire l'ester ou l'eau au fur et à mesure de leur formation.
- Remplacer l'acide par l'un de ces dérivés : le chlorure d'acyle ou l'anhydride d'acide.
- **Estérification d'un alcool par un dérivé d'acide :**
- **Par un chlorure d'acyle :** Les chlorures d'acyle réagissent avec les alcools de façon

rapide, totale et très exothermique, pour donner un ester et du chlorure d'hydrogène



- **Par un anhydride d'acide** : Les anhydrides d'acide sont moins réactifs que les chlorures d'acyle, mais nettement plus que les acides ; en effet, ils réagissent à température modérée (50°) avec les alcools pour former un ester et l'acide dont ils dérivent, suivant la réaction totale d'équation



Exemple :



### III - Saponification

#### 1. sur un ester

La saponification d'un ester résulte de l'action des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  (base forte) sur cet ester ; elle donne un alcool et un ion carboxylate selon l'équation-bilan :



Exemple :



éthanoate d'éthyle

ion hydroxyde

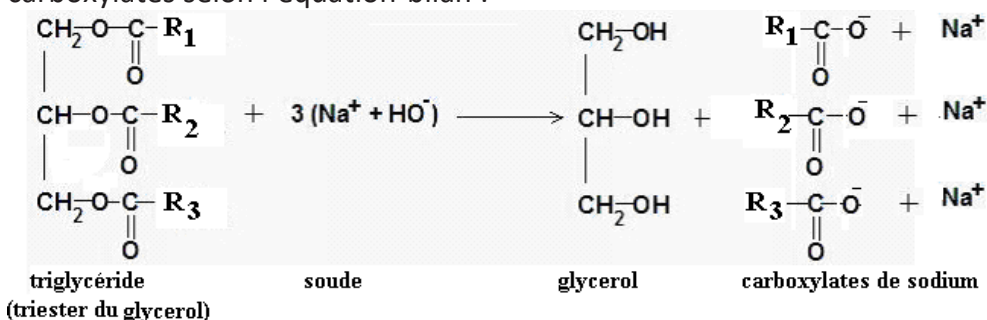
ion éthanoate

éthanol

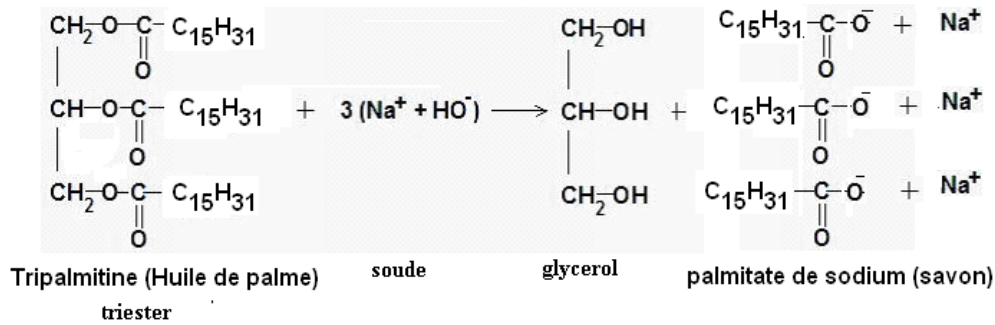
#### 2. sur un triester

Les corps gras liquides (huiles) ou solide (graisses) sont constitués essentiellement de triesters du glycol, aussi appelés triglycérides.

L'hydrolyse basique ou saponification d'un triester du glycol donne du glycérol et trois ions carboxylates selon l'équation-bilan :



Exemple :



### 3. Rendement de saponification

$$r = \frac{n(\text{savon})}{n^\circ(\text{Ester})} \quad \text{dans le cas d'un triester} \quad r = \frac{1}{3} \frac{n(\text{savon})}{n^\circ(\text{Triester})}$$

### 4. Caractéristiques

- Totale, lente et exothermique.

## Recette pour la synthèse du savon

### Matériel

- 30 ml d'huile d'olive (triester)
- 30 ml de soude ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) concentré
- 60ml d'éthanol
- Ballon en verre
- Chauffage à reflux avec réfrigèrent
- Grain de pierre ponce

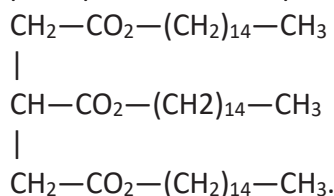
### Manipulation

- 1) Verser l'huile dans le ballon en verre
- 2) Ajouter la soude (attention il faut avoir des lunettes)
- 3) Ajouter l'alcool puis les pierres ponce
- 4) Chauffer pendant 20minutes
- 5) Refroidir
- 6) Verser le contenu du ballon dans une solution de  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  (Relargage)
- 7) Filtration

## Exercices d'application

### Exercice 1

On utilise de l'huile de palme pour fabriquer certains savons. Cette huile contient principalement de la palmitine de formule :



- 1) Ecrire l'équation de saponification de la palmitine et donner les caractéristiques intéressantes de cette réaction.
- 2) Comment le savon solide est-il obtenu ?
- 3) On introduit **80,6 g** de palmitine et de la soude en excès. Après divers traitements dont la purification, on obtient une masse sèche de savon de **69,5 g**. Calculer le rendement de la transformation. Commenter.

### Exercice 2

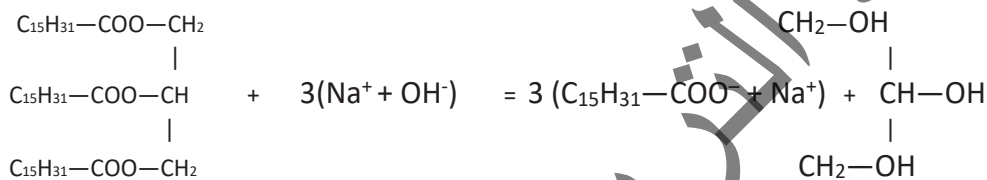
On réalise l'hydrolyse de l'éthanoate de butyle avec une mole de cet ester et une mole d'eau.

- 1) Donner la formule de l'ester.
- 2) Donner le nom et la formule de chaque produit puis écrire l'équation de la réaction.
- 3) La constante d'équilibre est  $K = 0,25$ . Déterminer l'avancement final et le taux d'avancement final.
- 4) Quelle est la constante d'équilibre de l'estérification et quel est son taux d'avancement final ?

## Corrigé

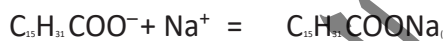
### Exercice 1

1)



Cette réaction est lente et totale.

2) Pour obtenir le savon solide, on procède au relargage en versant le milieu réactionnel dans une solution saturée en chlorure de sodium après l'hydrolyse basique de la palmitine.



3) du rendement

$$\text{Savon} : \begin{cases} m = 69,5\text{g} \\ M = 278\text{g/mol} \end{cases} \text{ donc } n_{\text{savon}} = \frac{m}{M} = \frac{69,5}{278} = 0,25\text{mol}$$

$$\text{Triester} : \begin{cases} m = 80,6\text{g} \\ M = 806\text{g/mol} \end{cases} \text{ donc } n_{\text{triester}} = \frac{m}{M} = \frac{80,6}{806} = 0,1\text{mol}$$

$$r = \frac{n_{\text{savon}}}{3 \cdot n_{\text{Triester}}} = 0,833 = 83,3\%$$

La réaction étant totale, ce qui baisse le rendement c'est la méthode d'extraction et de purification.

### Exercice 2 :

1) Formule de l'ester : **CH<sub>3</sub> - COO - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>**

2) Formules des produits obtenus :

Alcool : **CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH** et l'acide : **CH<sub>3</sub> - COOH**

3) Soit  $n$  la quantité initiale d'ester et d'eau alors lorsque la réaction est avancée à  $x$ , il reste  $n - x$  en ester et en eau et il y a  $x$  en acide carboxylique et en alcool. Donc on peut écrire :

$$K' = \frac{x^2}{(n-x_f)^2} \text{ soit } \sqrt{K} = \frac{x}{(n-x_f)} \Rightarrow x_f = \frac{n\sqrt{K}}{(1+\sqrt{K})} = 0,33 \text{ mol et}$$

$$x_{\max} = n = 1 \text{ mol et } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = 33\%$$

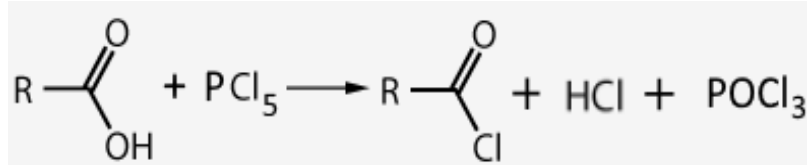
4) Soit  $K'$  la constante de l'estérification associée alors  $K' = \frac{1}{K} = 4$ . Soit  $\tau'_f$  le taux d'avancement final de l'estérification  $\tau'_f = 1 - \tau_f = 67\%$ .

المعهد  
التربوي  
الوطني

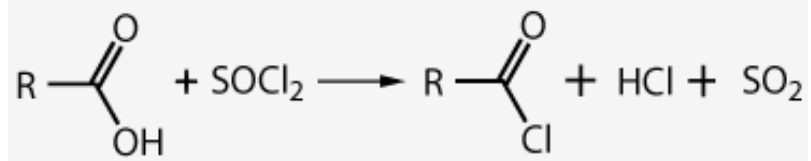
## Essentiel

### Obtention des chlorures d'acyle :

- à partir de l'action pentachlorure de phosphore sur un acide carboxylique



- à partir de l'action de chlorure de thionyle sur un acide carboxylique



### Obtention des anhydrides d'acide :

Les anhydrides symétriques peuvent être obtenus par déshydratation des acides carboxyliques en présence de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

- L'estérification est une transformation chimique entre un acide carboxylique RCOOH et un alcool R'OH pour obtenir un ester RCOOR' et de l'eau.

#### Acide + Alcool ⇌ Ester + Eau

- La réaction inverse de l'estérification s'appelle : Hydrolyse.

#### Ester + Eau ⇌ Acide + Alcool

- Les caractères de la réaction sont : lente, limitée et athermique.

- Le catalyseur de la réaction d'estérification est l'acide sulfurique concentré.

- Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue n<sub>ef</sub> et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale n<sub>t</sub>.

$$r = \frac{n_{ef}}{n_t}$$

## Exercices

### Exercice 1

Dans un récipient on introduit **7,2g** d'eau pure et **40,8g** d'éthanoate de méthyle :



Le mélange est porté à la température de  $100^\circ\text{C}$ .

1. Calculer le nombre de mole d'eau et d'ester utilisés.

2.1) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit entre l'eau et l'ester et nommer les produits obtenus.

2.1) L'augmentation de température favorise-t-elle l'hydrolyse, L'estérification, Justifier.

3.) A l'équilibre, la masse d'ester présent dans le mélange est de **24,48g**. Déterminer :

3.1) La composition du mélange à l'équilibre.

3.1) La constante d'équilibre **K**.

3.3) Le rendement de la réaction.

4.) On ajoute au mélange précédent, en état d'équilibre, une masse **m** d'eau. Dans quel sens se déplace l'équilibre ? On donne  $C=12\text{g/mol}$  ;  $H=1\text{g/mol}$  ;  $O=16\text{g/mol}$

### Exercice 2

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 **Liquor de Fehling**.

1.1 Qu'observe-t-on lors de la réaction entre **C** et la **D.N.P.H** ?

1.2 Quels renseignements sur **C** et **A** peut-on déduire de ces expériences ?

2. Le composé **A** réagit avec le composé **B** en donnant un ester **D** de masse molaire moléculaire **M = 130 g/mol** et de l'eau.

2.1 Quelle est la fonction du composé **B** ?

2.2 Montrer que la molécule de **A** contient **4** carbones et que celle de **B** en contient **3**.

2.3 Déterminer la formule semi-développée et le nom de chacun des composés **A**, **B** et **C**. En déduire la formule semi-développée de **D**.

3. Le composé **A** est obtenu par hydratation d'un alcène **A'**. Donner la formule semi-développée et dire le nom de l'alcène **A'**.

### Exercice 3

1. Donner les formules semi-développées des composés suivants et préciser leurs fonctions :

(A) : **3-méthyl-butanal** :

(B) : **Chlorure de propanoyle** :

(C) : **Acide-2- méthyl-butanoïque** :

(D) : **Anhydride éthanoïque** :

(E) : **Butan-2-ol** :

2. Parmi les molécules précédentes, y'a-t-il des molécules chirales ? Préciser lesquelles. Justifier. Donner les deux énantiomères de l'une de ces molécules si elles existent.

3. L'oxydation ménagée du composé **A** avec du dichromate de potassium ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{K}^+$ ) conduit à un corps organique qui jaunit avec le bleu de bromothymol. Ecrire les équations électroniques correspondantes, en déduire l'équation bilan et préciser le nom du composé organique obtenu. On donne :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .



4. On fait réagir une mole du composé **B** avec une mole d'un alcool **R-OH** pour obtenir un composé organique **F**.

4.1. Ecrire l'équation de cette réaction.

4.2. Cette réaction est limitée. L'affirmation précédente est-elle exacte ? Justifier.

4.3. Donner la formule semi-développée du composé **F** et son nom si sa masse obtenue est  $m_F = 102 \text{ g}$ . En déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool.

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

#### Exercice 4

Dans un ballon, on mélange **30 mL** d'éthanol pur, **40 mL** d'acide méthanoïque pur et 5 mL d'acide sulfurique concentré. On réalise un chauffage à reflux. Après trente minutes, on arrête le chauffage et on obtient dans le ballon 30 g d'ester.

Données : masse volumique de l'éthanol  $0,790 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ; masse volumique de l'acide méthanoïque  $1,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ; masse volumique de l'ester  $0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

- 1) Préciser pour chaque réactif son groupe caractéristique et sa formule.
- 3) Quel rôle joue l'acide sulfurique ? Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?
- 4) Donner le nom et la formule de l'ester obtenu.
- 5) Ecrire l'équation de la réaction.
- 6) Calculer les quantités initiales des réactifs.
- 7) Calculer le taux d'avancement final puis la constante d'équilibre sachant que l'on peut écrire son expression avec les quantités de matières.

#### Exercice 5

1. On mélange  $18,3 \text{ cm}^3$  d'acide éthanoïque,  $29,3 \text{ cm}^3$  de but-1-ol et une goutte d'acide sulfurique concentré. Le mélange est versé dans un tube scellé

A  $t = 0$  le tube est placé dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$ .

A  $t = 1\text{h}$ , le tube est sorti de l'étuve, puis placé pendant quelques minutes dans de l'eau glacée. Le tube est ouvert, le dosage par la soude de cette solution maintenue à  $0^\circ\text{C}$  montre qu'il reste  $0,12 \text{ mol}$  d'acide éthanoïque dans le tube

- a. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et le butan-1-ol
- b. Déterminer la quantité de matière d'acide éthanoïque et du butan-1-ol présente dans le tube à  $t=0$ .
- c. Déterminer la quantité de matière de chacun des composés présents dans le tube à  $t= 1\text{h}$ . En déduire le rendement de la réaction à cette date.
- d. Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré. Pourquoi le dosage est effectué à  $0^\circ\text{C}$  ?

2. Indiquer une autre réaction permettant de préparer l'éthanoate de butyle plus rapidement et avec un meilleur rendement. Ecrire l'équation correspondante et nommer les réactifs.

Données : masse volumique de l'acide éthanoïque =  $1049 \text{ kg/m}^3$ , sa masse molaire  $60 \text{ g/mol}$ .

masse volumique du butan-1-ol =  $809 \text{ kg/m}^3$ , sa masse molaire =  $74 \text{ g/mol}$

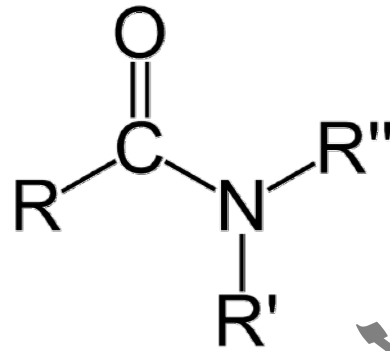
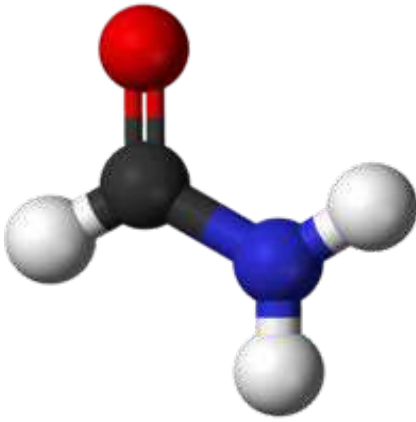
### Exercice 6

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 **Liquueur de Fehling**.

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

المركز الوطني للتدريب

## CHAPITRE III : Les amides



### Objectifs

- S'approprier les règles de nomenclatures des amides.
- Identifier les amides primaires.
- Savoir écrire les équations des réactions d'obtention des amides primaires à partir de l'action des amines sur un acide carboxylique ou sur l'un de ses dérivés (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide).

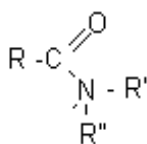
## I - Structure générale des amides

Un amide est un composé organique **dérivé d'un acide carboxylique**. Un amide possède un atome d'**azote** lié sur son **groupement carbonyle**. Les amides sont un groupe important dans la biochimie, parce qu'ils sont en partie responsable de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines.

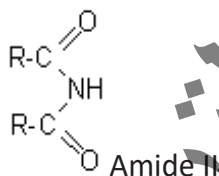
## II - Les classes d'amides

les amides peuvent être classés en trois familles, primaires, secondaires ou tertiaires, selon le nombre de groupement **R-C=O** lié à l'atome d'azote:

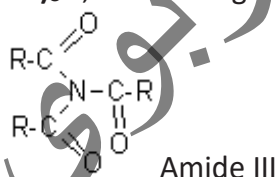
- Les amides primaires, de forme **RCNH<sub>2</sub>**, **RCNHR<sub>1</sub>** ou **RCNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>**, avec un seul groupement **R-C=O** lié à l'azote.



- Les amides secondaire de forme **(RCO)<sub>2</sub>NH** ou **(RCO)<sub>2</sub>NR'**, avec deux groupements **R-C=O** lié à l'azote.



- Les amides tertiaires, de forme **(RCO)<sub>3</sub>N**, avec trois groupements **R-C=O** lié à l'azote.



Attention, contrairement à ce qui est parfois rencontré dans la littérature, ce classement tient en compte uniquement le nombre de **groupement R-C=O** liés à l'atome d'**azote**, et pas des éventuels groupement **alkyles** qui pourraient y être liés.

### III. Etude des amides primaires:

| Formule brute                        | Formule développée  |
|--------------------------------------|---|
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ON}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}'' \\   \\ \text{R}' \end{array}$ |

Les amides primaires peuvent être:

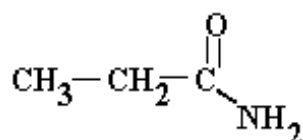
- non substitués à l'azote, et donc de la forme **RCNH<sub>2</sub>**
- monosubstitués (amides N-substitués), et donc de la forme **RCNHR<sub>1</sub>**
- disubstitués (amides N,N- disubstitués), et donc de la forme **RCNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>**

#### Nomenclature:

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

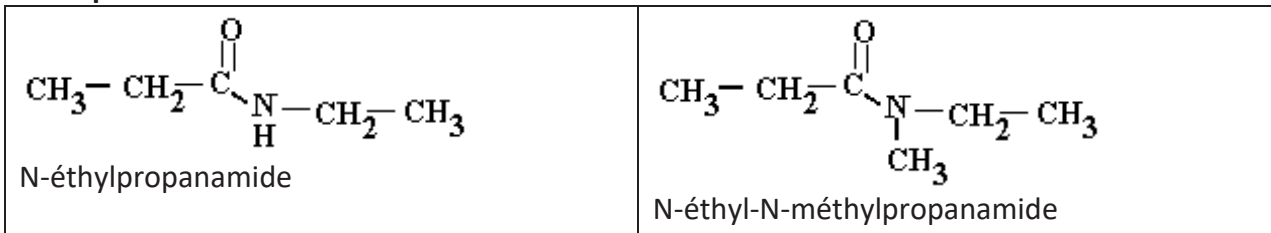
#### Exemple:

propanamide:



Les amides primaires substitués sur l'atome d'azote sont nommés en faisant précéder le nom de l'amide de la lettre N suivie du nom du groupe substituant. S'il y en a plusieurs, chacun est précédé de N et ils sont énoncés dans l'ordre **alphabétique**.

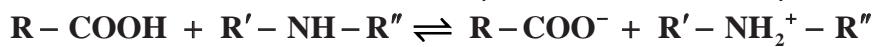
**Exemple:**



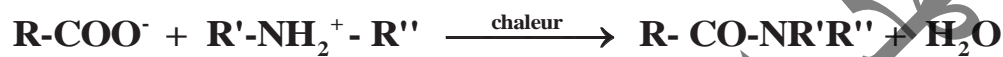
## VI. Obtention des amides

### 1. A partir d'acide

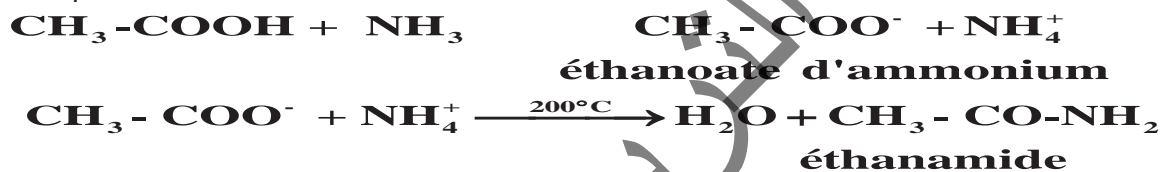
La réaction entre un acide carboxylique et l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire est une réaction acide – base classique donnant un carboxylate d'alkyl ammonium.



Mais le sel obtenu peut subir une déshydratation par chauffage:



Exemple:



### 2. A partir d'un chlorure d'acide:

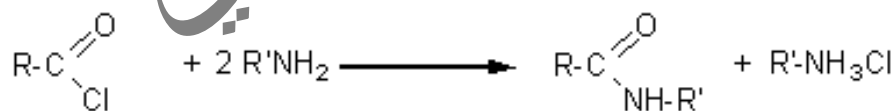
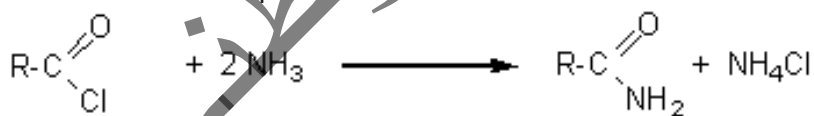


**Exemple**

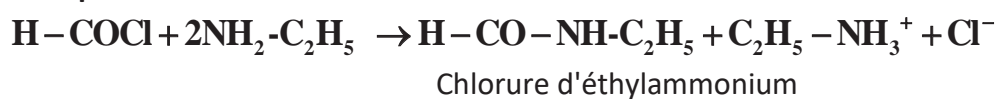


**Chlorure d'éthanoyle      éthanamide**

Si HCl ne se dégage pas, il réagit avec l'amine pour donner un sel de sorte qu'il faut deux molécules d'amine pour obtenir une molécule d'amide.



**Exemple:**



### 3. A partir d'un anhydride d'acide

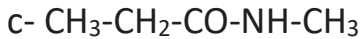
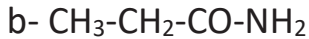
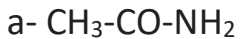


**Exemple :**

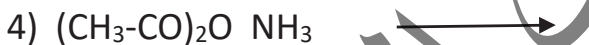
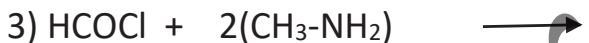
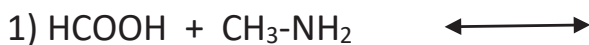


## Applications

**Application 1** Nommez les molécules suivantes :



**Application 2** : Compléter les équations des réactions ci-dessous



**Application 3** :

On fait réagir l'acide méthanoïque **A** avec une amine **E**. en chauffant fortement le corps **G** obtenu il se forme de l'eau et un amide **F** de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ .

1. Quelles sont les formules semi développées possibles de **E** ?

2. Sachant que **E** est une amine primaire, écrire la réaction de l'acide avec l'amine primaire **E** et donner le nom de l'amide **F** et du corps **G**.

## Corrigés

**Application 1** :

a- Ethanamide

b- Propanamide

c- N-méthylpropanamide

d- N-ethylpropanamide

## *PARTIE II : CINÉTIQUE CHIMIQUE :*

Chapitre IV : Evolution quantitative d'un système chimique

Chapitre V : Vitesses de réactions

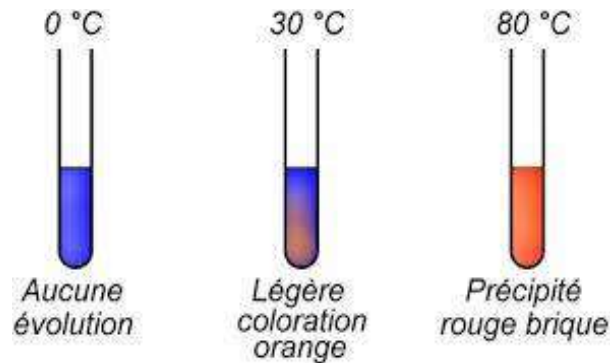
Chapitre VI : Facteurs cinétiques et catalyse

المصطفى  
الذبيبي  
الوطني

المعهد التكنولوجي الوطني  
الوطني



## CHAPITRE IV : Evolution quantitative d'un système chimique



### Objectifs

- Savoir classer les réactions chimiques suivant leurs natures et leurs vitesses.
- Savoir la différence entre une réaction totale et une réaction inverse.
- Savoir interpréter l'allure d'une courbe de formation et d'une courbe de disparition.
- Savoir la différence entre un avancement final et un avancement maximal.
- Savoir dresser un tableau descriptif de l'évolution d'une réaction chimique.
- Savoir définir un réactif limitant et le taux d'avancement d'une réaction.

## I - Evolution des systèmes chimiques:

### 1-Système chimique

On appelle système chimique, l'ensemble des espèces chimiques présentes lors de la transformation chimique.

Une transformation chimique a lieu chaque fois qu'une nouvelle espèce chimique est produite ou chaque fois qu'une espèce chimique disparaît. Une espèce chimique qui apparaît s'appelle produit. Une espèce chimique qui disparaît totalement ou partiellement s'appelle réactif.

### 2- Classification des réactions chimiques

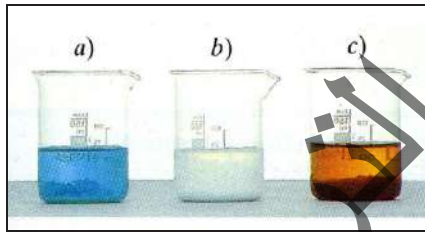
#### 2-1 Selon la vitesse

##### a. Réaction rapide :

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

**Exemple :** Action de la soude sur certains cations métalliques

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



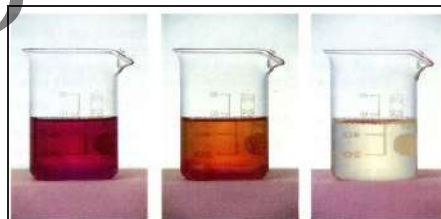
Doc 1

##### b. Réaction lente

Une réaction est dite lente lorsqu'elle dure un temps suffisamment long pour que nos sens nous permettent de suivre son évolution.

**Exemple :** Action des ions permanganate sur l'acide oxalique

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



Doc 2



##### c. Réaction très lente

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

**Exemple :** Estérification et hydrolyse des esters.

##### d. Réaction infiniment lente

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

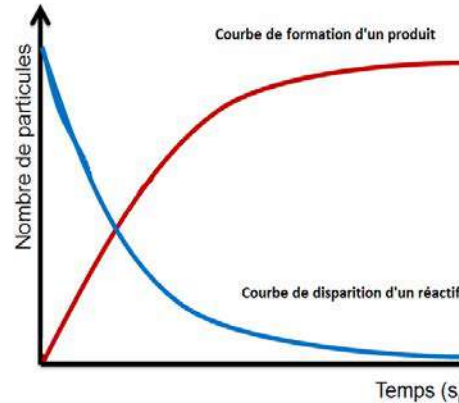
**Exemple :** Synthèse de l'ammoniac à partir des corps simples  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$

## 2-2 Selon la nature

On distingue deux types de réactions :

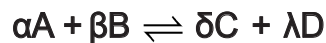
### a) Réaction totale (complète):

Dans ce type des réactions, un ou plusieurs réactifs disparaissent complètement du milieu réactionnel. L'allure des courbes de formation des produits et de disparition des réactifs de ce type de réactions est de la forme :



### b) Réactions réversibles :

Dans ce type des réactions les produits formés réagissent en donnant les réactifs de nouveau, les deux réactions  $\alpha A + \beta B \rightarrow \delta C + \lambda D$  et  $\delta C + \lambda D \rightarrow \alpha A + \beta B$  se déroulent simultanément ce qui produit un état final appelé équilibre chimique :

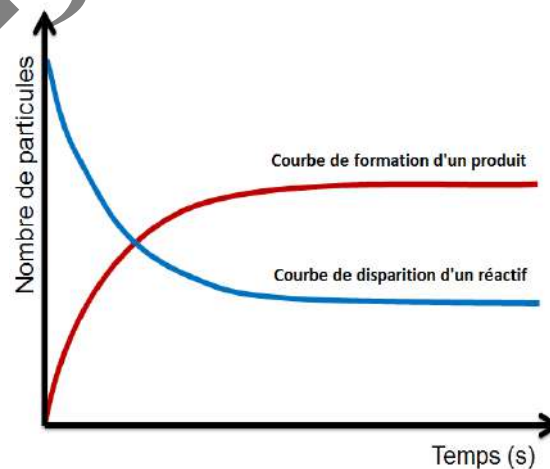


A l'équilibre les quantités des réactifs et celles des produits ne varient plus et vérifient la relation

$$K = \frac{[C]^\delta \cdot [D]^\lambda}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

K est une constante appelée constante d'équilibre chimique.

L'allure des courbes de formation des produits et de disparition des réactifs est de la forme ci-contre :



### Remarque :

Les courbes représentant l'évolution des quantités des réactifs et des produits au cours du temps se tracent expérimentalement.

### 3- Notion d'avancement

Chaque réaction chimique est symbolisée par une équation, écrite dans le sens d'évolution du système, du type :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Où : A et B : les réactifs C et D : les produits et a, b, c et d : les coefficients stœchiométriques respectivement de A, B, C et D et  $n^{\circ}(A)$  et  $n^{\circ}(B)$  nombre de mole de A et de B à  $t=0$

la disparition de  $a$  mole de A s'accompagne de la disparition de  $b$  moles de B et de la formation de  $c$  moles de C et  $d$  moles de D.

En conséquence, lorsque  $aX$  moles de A ont disparu,  $bX$  moles B ont été consommées, alors que  $cX$  moles de C et  $dX$  moles de D ont été produites.

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

L'avancement d'une réaction chimique est une valeur variable, notée  $x$ , qui permet de déterminer les quantités de matière de réactifs transformés et de produits formés.

L'avancement  $x$  d'une réaction chimique à l'instant de date t est la quantité de matière disparue (pour un réactif) ou apparue (pour un produit) divisée par le coefficient stœchiométrique correspondant. C'est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des entités chimiques présentes à chaque instant dans un système.

L'avancement maximal  $x_{\max}$  ou  $X_f$  d'une réaction est l'avancement de la réaction est l'avancement mesuré lorsqu'aucune évolution du système chimique n'est plus observée.

### 4- Tableau descriptif d'évolution d'un système :

Le tableau d'avancement décrit l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits de l'état initial à l'état final.

#### a) Cas d'une réaction totale

##### définition

On appelle transformation chimique totale une transformation dans laquelle au moins un réactif a disparu totalement à la fin de la réaction. Ce réactif est dit limitant ou réactif en défaut.

Soit l'équation chimique :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

avec  $n^{\circ}(A)$  et  $n^{\circ}(B)$  nombre de mole de A et de B à  $t=0$

| Etat  | Avancement | aA                    | bB                    | cC     | dD     |
|---|------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|
| Quantités de matière dans l'état initial ( $t=0$ )  | $X=0$      | $n^{\circ}(A)$        | $n^{\circ}(B)$        | 0      | 0      |
| Quantités de matière en cours de transformation (t) | $X$        | $n^{\circ}(A) - aX$   | $n^{\circ}(B) - bX$   | $cX$   | $dX$   |
| Quantités de matière dans l'état final ( $t_f$ )    | $X=X_f$    | $n^{\circ}(A) - aX_f$ | $n^{\circ}(B) - bX_f$ | $cX_f$ | $dX_f$ |

- Si on désigne par  $n(A)$ ,  $n(B)$ ,  $n(C)$  et  $n(D)$  respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t, l'avancement x est alors :

$$n(A) = n^{\circ}(A) - ax \Rightarrow x = \frac{n^{\circ}(A) - n(A)}{a}$$

$$n(B) = n^{\circ}(B) - bx \Rightarrow x = \frac{n^{\circ}(B) - n(B)}{b}$$

$$\bullet \quad n(C) = cx \Rightarrow x = \frac{n(C)}{c}$$

$$n(D) = cx \Rightarrow x = \frac{n(D)}{d} \quad \text{donc}$$

$$x = \frac{n^{\circ}(A) - n(A)}{a} = \frac{n^{\circ}(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

### Détermination de L'avancement maximal d'une réaction et du réactif limitant:

On définit l'avancement maximal noté  $X_f$  ou  $X_{max}$  comme l'avancement dans l'état final du système chimique, il est directement lié à la consommation totale de l'un au moins des réactifs.

#### • Réactif limitant

Un réactif est dit limitant, si à la fin de la réaction, il sera totalement disparu.

Si A est le réactif limitant, alors  $n_f(A) = 0$  ce qui donne  $X_{max} = \frac{n^{\circ}(A)}{a}$

Pour que B soit entièrement consommé, il faut que :  $X_{max} = \frac{n^{\circ}(B)}{b}$

Ou bien: Si  $\frac{n^{\circ}(A)}{a} < \frac{n^{\circ}(B)}{b}$     A réactif en défaut B réactif en excès

Si  $\frac{n^{\circ}(B)}{b} < \frac{n^{\circ}(A)}{a}$     A réactif en excès B réactif en défaut

- **Mélange en proportions stœchiométriques** : Il existe un état final du système particulier pour lequel les réactifs seront tous entièrement consommés dans l'état final. Le mélange initial est alors stœchiométrique : les quantités initiales des réactifs sont dans les proportions des nombres stœchiométriques de l'équation.  $\frac{n^{\circ}(B)}{b} = \frac{n^{\circ}(A)}{a}$

#### • Composition du mélange à l'état final :

$$n_r(A)_f = n^{\circ}(A) - ax_f$$

$$n_r(B)_f = n^{\circ}(B) - bx_f$$

$$n_{\text{formé}}(C)_f = cx_f$$

$$n_{\text{formé}}(D)_f = cx_f$$

#### b) Cas d'une réaction partielle :

On appelle transformation chimique non totale une transformation pour laquelle l'avancement  $X_f$  est différent de l'avancement maximal  $X_{max}$ . Elle conduit à un état d'équilibre où coexistent réactifs et produits. Cette équilibre est caractérisé par une constante  $K$ , appelé constante d'équilibre ; qui ne dépend que de la température et de la réaction chimique considérée.

Une réaction chimique peut donc être limitée, dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer. L'avancement final  $X_f$  (expérimental) est inférieur à l'avancement maximal  $X_{max}$  (théorique).  $X_f < X_{max}$

- L'avancement final  $X_f$  d'une réaction est l'avancement mesuré lorsque plus aucune évolution du système chimique n'est observée.
- L'avancement maximal  $X_{max}$  d'une réaction est l'avancement de la réaction lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.

Soit l'équation chimique :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

A  $t=0$  on a nombre de mole de A, noté  $n^{\circ}(A)$  et nombre de mole de B, noté  $n^{\circ}(B)$

| Etat  | Avancement  | aA                        | bB                        | cC         | dD         |
|---|-------------|---------------------------|---------------------------|------------|------------|
| Quantités de matière dans l'état initial ( $t=0$ )  | $X=0$       | $n^{\circ}(A)$            | $n^{\circ}(B)$            | 0          | 0          |
| Quantités de matière en cours de transformation (t) | X           | $n^{\circ}(A) - aX$       | $n^{\circ}(B) - bX$       | cX         | dX         |
| Quantités de matière dans l'état final ( $t_f$ )    | $X=X_f$     | $n^{\circ}(A) - aX_f$     | $n^{\circ}(B) - bX_f$     | $cX_f$     | $dX_f$     |
|   | $X=X_{max}$ | $n^{\circ}(A) - aX_{max}$ | $n^{\circ}(B) - bX_{max}$ | $cX_{max}$ | $dX_{max}$ |

- **Taux d'avancement**

C'est le rapport entre l'avancement X et l'avancement maximal

$$\tau = \frac{X}{X_{max}} \quad \text{avec } X \text{ l'avancement à instant quelconque et } X_{max} \text{ l'avancement maximal}$$

- **Taux d'avancement final**

C'est le rapport entre l'avancement  $X_f$  et l'avancement maximal  $X_{max}$

Le taux d'avancement final se note:  $\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$

$0 < X_f < X_{max}$ , donc  $\tau$  est compris entre 0 et 1

- Si  $\tau_f=0$ , la réaction n'a pas eu lieu
- Si  $0 < \tau_f < 1$ , la réaction est partiellement ( $\tau_f < 100\%$ ) aucun réactif ne disparaît totalement du milieu réactionnel.
- Si  $\tau_f=1$ , la réaction est totale ( $\tau_f = 100\%$ )  $X_f = X_{max}$

## 5. Relation de proportionnalité :

Lors d'une transformation chimique, les réactifs réagissent et les produits se forment dans des proportions fixées par les coefficients stœchiométriques de l'équation bilan.

Soit l'équation de la réaction :  $a.A + b.B = c.C + d.D$  avec a, b, c et d les coefficients stœchiométriques

**a) Relations à chaque instant**

La relation de proportionnalité entre les différents réactifs et produits peut s'écrire :

|   |   |
|---|---|
| Relation entre les quantités de matière | $\frac{n_A^d}{a} = \frac{n_B^d}{b} = \frac{n_C^f}{c} = \frac{n_D^f}{d}$ |
|---|---|

**b) Relation à la fin de la réaction :**

La fin d'une réaction est caractérisée par la disparition totale du réactif limitant. Si A est le réactif limitant on peut écrire :

|   |   |
|---|---|
| Relation entre les quantités de matière | $\frac{n_A^0}{a} = \frac{n_B^d}{b} = \frac{n_C^f}{c} = \frac{n_D^f}{d}$ |
|---|---|

## Exercices d'application

**Application 1:**

Soit l'équation:  $2A + B \rightarrow 3C + 2D$  et les données:  $n^0(A)=0,6\text{mol}$  et  $n^0(B)=0,3\text{mol}$   
le mélange initial est-il stoechiométrique

**Application 2:**

Soit l'équation:  $3A + B \rightarrow 3C + 2D$  et les données:  $n^0(A)=0,6\text{mol}$  et  $n^0(B)=0,3\text{mol}$   
le mélange initial est-il stoechiométrique et déterminer le réactif limitant et le réactif en excès.

**Application 3:**

**Equation:**  $2A + B \rightarrow 3C + 2D$  **Données:**  $n^0(A)=0,6\text{mol}$  et  $n^0(B)=0,4\text{mol}$

- Questions: Calculer  $n^d(B)$ ;  $n^f(C)$ ;  $n^f(D)$  si à un instant (t)  $n^d(A)=0,2\text{mol}$
- Questions: Déterminer la composition finale

**Application 4 :**

Soit la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée :  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

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

- Déterminer le réactif limitant
- Déterminer la composition finale du mélange.

**Application 5 :**

On fait réagir 2g de poudre de fer II (Fe) sur 20 ml de solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de concentration  $C = 2,5 \text{ mol/l}$ . On récupère le gaz formé. Une petite quantité de ce gaz présentée à la flamme produit une légère détonation.

- Ecrire les demi-équations et en déduire l'équation de la réaction.
- Calculer les quantités de matière des réactifs et en déduire le réactif limitant.
- Quelle est la composition finale du mélange?
- Quel volume de gaz récupère-t-on à la fin de la réaction dans les conditions de pression et de température où le volume molaire  $V_m = 24 \text{ L/mol}$  ?

5. Calculer la masse de fer restant à la fin de la réaction.
6. En utilisant le tableau d'avancement de la réaction du fer avec l'acide ; Déterminer :
  - a) le réactif limitant.
  - b) La composition finale du mélange.

On donne :  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g/mol}$ .  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

**Application 6 :**

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est formé par réaction entre le diazote et le dihydrogène selon l'équation chimique : suivante :  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  On mélange **8,4 mol** de diazote  $\text{N}_2$  et **21 mol** de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

- 1) Dresser le tableau d'avancement ?
- 2) A l'équilibre, un quart de la quantité initiale de diazote a disparu. Calculer l'avancement final  $X_f$  et donner la composition du système chimique.
- 3) Calculer l'avancement maximal  $X_{\text{max}}$ .
- 4) Calculer le taux d'avancement final.

**Application 7 :**

Les ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{3-}$  réagissent avec la diode  $\text{I}_2$  pour former des ions Tetrathionates  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  et des ions iodure  $\text{I}^-$  Selon l'équation :  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{3-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

La seule espèce colorée est le diode  $\text{I}_2$ . Initialement le système chimique contient 3,0 mol de diiode et 5,0 mol d'ions thiosulfate.

1. Construire le tableau d'avancement de la réaction.
2. Déterminer le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .
3. Quelle sera la composition du système à l'état final ?
4. Le mélange final sera-t-il coloré ? Justifier.
5. Calculer la concentration finale en ions  $\text{I}^-$  dans le mélange si le volume total à la fin de la réaction est de 50 mL.



## Corrigé

### Application 1 :

$$\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{n^{\circ}(B)}{1} = \frac{0,3}{1} = 0,3 \text{ mol}$$

donc  $\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{n^{\circ}(B)}{1}$  le mélange initial est stoechiométrique.

### Application 2 :

$$\frac{n^{\circ}(A)}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \quad \text{et} \quad \frac{n^{\circ}(B)}{1} = \frac{0,3}{1} = 0,3$$

donc  $\frac{n^{\circ}(A)}{3} < \frac{n^{\circ}(B)}{1}$  le mélange initial est non stoechiométrique donc A est le réactif limitant et B en excès

### Application 3 :

$$\frac{n^d(A)}{2} = \frac{n^d(B)}{1} \Rightarrow n^d(B) = \frac{n^d(A)}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\frac{n^d(A)}{2} = \frac{n^f(C)}{3} \Rightarrow n^f(C) = \frac{3 \cdot n^d(A)}{2} = \frac{3 \cdot 0,2}{2} = 0,3 \text{ mol}$$

$$\frac{n^d(A)}{2} = \frac{n^f(D)}{2} \Rightarrow n^f(D) = \frac{2 \cdot n^d(A)}{2} = \frac{2 \cdot 0,2}{2} = 0,2 \text{ mol}$$

- Déterminer le Réactif limitant :

$$\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{0,6}{2} = 0,3$$

$$\frac{n^{\circ}(B)}{1} = \frac{0,4}{1} = 0,4$$

$\frac{n^{\circ}(A)}{2} < \frac{n^{\circ}(B)}{1}$  donc le mélange est non stoechiométrique A est R. limitant et B est R en excès

$$\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{n^d(B)_f}{1} \Rightarrow n^d(B)_f = \frac{n^{\circ}(A)}{2} = 0,3 \text{ mol}$$

$$\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{n^f(C)_f}{3} \Rightarrow n^f(C)_f = \frac{3 \cdot n^{\circ}(A)}{2} = 0,9 \text{ mol}$$

$$\frac{n^{\circ}(A)}{2} = \frac{n^f(D)_f}{2} \Rightarrow n^f(D)_f = n^{\circ}(A) = 0,6 \text{ mol}$$

**Composition du mélange à la fin de la réaction :**

$$n^r(A) = 0 \text{ mol}$$

$$n^r(B) = n^{\circ}(B) - n^d(B)_f = 0,4 - 0,3 = 0,1 \text{ mol}$$

$$n^f(C) = 0,9 \text{ mol}$$

$$n^f(D) = 0,6 \text{ mol}$$

## Application 4 :

1) Détermination le réactif limitant :

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} = \frac{0,28}{1} = 0,28\text{mmol}$$

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}^+)}{2} = \frac{0,60}{2} = 0,30\text{mmol}$$

$$\frac{n^{\circ}(\text{I}^-)}{2} = \frac{1}{2} = 0,50\text{mmol}$$

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} < \frac{n^{\circ}(\text{H}^+)}{2} < \frac{n^{\circ}(\text{I}^-)}{2} \text{ donc } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ est le réactif limitant}$$

2°) Composition finale du mélange :

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} = \frac{n^{\text{d}}(\text{H}^+)}{2} \Rightarrow n^{\text{d}}(\text{H}^+) = 2 \cdot n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \cdot 0,28 = 0,56\text{mmol}$$

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} = \frac{n^{\text{d}}(\text{I}^-)}{2} \Rightarrow n^{\text{d}}(\text{I}^-) = 2 \cdot n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \cdot 0,28 = 0,56\text{mmol}$$

$$\frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} = \frac{n^{\text{f}}(\text{I}_2)}{1} \Rightarrow n^{\text{f}}(\text{I}_2) = n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,28\text{mmol}$$

Composition finale :

$$n^{\text{r}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$$

$$n^{\text{r}}(\text{H}^+) = n^{\circ}(\text{H}^+) - n^{\text{d}}(\text{H}^+) = 0,60 - 0,56 = 0,04\text{mmol}$$

$$n^{\text{r}}(\text{I}^-) = n^{\circ}(\text{I}^-) - n^{\text{d}}(\text{I}^-) = 1 - 0,56 = 0,44\text{mmol}$$

$$n^{\text{f}}(\text{I}_2) = 0,28\text{mmol}$$

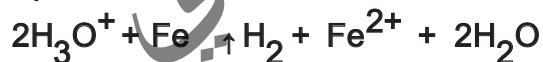
## Application 5 :

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

$\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Fe}$  sont les deux réactifs oxydant et réducteur donc les demi-équation sont:



Equation-bilan :



2.

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

$$n(\text{Fe}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_{(\text{solution})} = 2,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet \text{ Dans les proportions stoechiométriques : } \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = \frac{n(\text{Fe})}{1}$$

$$\text{or } \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. On constate que } n(\text{Fe}) > \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2}$$

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

3.

$$\frac{n(\text{H}_2)_{\text{formés}}}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}}}{2} \text{ car } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ est le réactif limitant soit : } n(\text{H}_2)_{\text{formés}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{formés}}}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}}}{2} \Rightarrow n(\text{Fe}^{2+})_{\text{formés}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{Fe})_{\text{disparue}}}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}}}{2} \Rightarrow n(\text{Fe}^{2+})_{\text{disparue}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Composition finale} \begin{cases} n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{r}} = 0 \\ n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} = n^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{disparue}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ n(\text{Fe}^{2+})_{\text{formés}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ n(\text{H}_2)_{\text{formés}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases}$$

4. Le volume de dihydrogène récupéré est :

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

5. La masse de fer restant à la fin de la réaction.

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} \cdot M = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 56 = 0,56 \text{ g}$$

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

| Equation                | Fe +   | 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> →                | H <sub>2</sub> +           | Fe <sup>2+</sup>           |
|-------------------------|--|---|----------------------------|----------------------------|
| Etat initial(mol)       | 3,5 · 10 <sup>-2</sup> mol   | 5 · 10 <sup>-2</sup> mol                        | 0                          | 0                          |
| Au cours de la réaction | 3,5 · 10 <sup>-2</sup> - X   | 5 · 10 <sup>-2</sup> - 2X                       | X                          | X                          |
| Etat final (mol)        | 3,5 · 10 <sup>-2</sup> - X <sub>max</sub>                                  | 5 · 10 <sup>-2</sup> - 2 X <sub>max</sub>       | X <sub>max</sub>           | X <sub>max</sub>           |
|                         | 3,5 · 10 <sup>-2</sup> - 2,5 · 10 <sup>-2</sup> = 1 · 10 <sup>-2</sup> mol | 5 · 10 <sup>-2</sup> - 5 · 10 <sup>-2</sup> = 0 | 2,5 · 10 <sup>-2</sup> mol | 2,5 · 10 <sup>-2</sup> mol |

a. Détermination du réactif limitant :

- Si Fe est le réactif limitant :  $3,5 \cdot 10^{-2} - X_{\text{max}} = 0$  avec  $X_{\text{max}1} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ - Si H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est le réactif limitant :  $5 \cdot 10^{-2} - 2 X_{\text{max}} = 0$  avec  $X_{\text{max}2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  $X_{\text{max}2} < X_{\text{max}1}$  donc  $X_{\text{max}} = X_{\text{max}2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est le réactif limitant.b. Composition finale : on remplace dans le tableau X<sub>max</sub> par sa valeur (voir tableau)**Application 6 :**

1)

| Etat   | Avancement       | N <sub>2</sub>       | 3 H <sub>2</sub>      | 2 NH <sub>3</sub> |
|--|------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| Quantités de matière dans l'état initial (t=0)           | X=0              | 8,4                  | 21                    | 0                 |
| Quantités de matière en cours de transformation (t)      | X                | 8,4-X                | 21- 3X                | 2X                |
| Quantités de matière dans l'état final (t <sub>f</sub> ) | X <sub>f</sub>   | 8,4-X <sub>f</sub>   | 21- 3X <sub>f</sub>   | 2X <sub>f</sub>   |
|  | X <sub>max</sub> | 8,4-X <sub>max</sub> | 21- 3X <sub>max</sub> | 2X <sub>max</sub> |

**2) Calcul de  $X_f$  :**

$$t=t_f : n^d(N_2) = \frac{n^o(N_2)}{4} = \frac{8.4}{4} = 2.1 \text{ mol}$$

$$\text{donc } n^r(N_2) = n^o(N_2) - n^d(N_2) = 8.4 - 2.1 = 6.3 \text{ mol}$$

$$\text{D'après le tableau } 8,4 - X_f = 6,3 \text{ donc } X_f = 8,4 - 6,3 = 2,1 \text{ mol}$$

**Composition du mélange  $t=t_f$  :** On remplace dans le tableau  $X_f$  par sa valeur

$$n^r(N_2) = 8,4 - X_f = 8,4 - 2,1 = 6,3 \text{ mol}$$

$$n^r(H_2) = 21 - 3 X_f = 21 - 3 \cdot 2,1 = 14,7 \text{ mol}$$

$$n^f(NH_3) = 2 X_f = 2 \cdot 2,1 = 4,2 \text{ mol}$$

3) Calculer l'avancement maximal  $X_{\max}$ .

$$8,4 - X_{\max} = 0 \text{ donc } X_{\max} = 8,4 \text{ mol et } 21 - 3 X_{\max} = 0 \text{ donc } X_{\max} = 21/3 = 7 \text{ mol}$$

4) Calculer le taux d'avancement final.

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}} = \frac{2,1}{7} = 0,3 = 30\%$$

**Application 7 :**

1. tableau d'avancement de la réaction.

| Etat               | Avancement | $I_2$                | $2S_2O_3^{2-}$                | $2I^-$      | $S_4O_6^{2-}$ |
|--------------------|------------|----------------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| Etat initial       | $X=0$      | $ni(I_2)$            | $ni(S_2O_3^{2-})$             | 0           | 0             |
| Etat intermédiaire | $X$        | $ni(I_2) - X$        | $ni(S_2O_3^{2-}) - 2X$        | $2X$        | $X$           |
| Etat final         | $X_{\max}$ | $ni(I_2) - X_{\max}$ | $ni(S_2O_3^{2-}) - 2X_{\max}$ | $2X_{\max}$ | $X_{\max}$    |

2. Détermination du réactif limitant et de la valeur de l'avancement maximal  $x_{\max}$

$$I_2 \text{ réactif limitant : } ni(I_2) - X_{\max} = 0 \quad 3 - X_{\max} = 0 \text{ donc } X_{\max} = 3 \text{ mol}$$

$$S_2O_3^{2-} \text{ réactif limitant : } ni(S_2O_3^{2-}) - 2X_{\max} = 0 \quad 5 - 2X_{\max} = 0 \text{ donc } X_{\max} = 2,5 \text{ mol.}$$

Donc le réactif limitant correspond à la plus petite valeur de  $X_{\max}$ . Le réactif limitant est l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  et  $X_{\max} = 2,5 \text{ mol}$ .

3. Composition du système à l'état final :

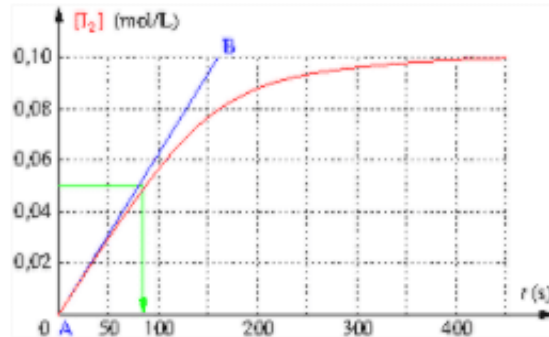
$$\text{A l'état final : } nf(I_2) = 0,5 \text{ mol, } nf(S_2O_3^{2-}) = 0 \text{ mol } nf(I^-) = 5 \text{ mol } nf(S_4O_6^{2-}) = 2,5 \text{ mol}$$

4. Oui, le mélange final sera coloré car il reste encore du diode à l'état final.

5. Concentration finale en ions  $I^-$  dans le mélange si le volume total à la fin de la réaction est de 50 mL

$$[I^-] = \frac{nf(I^-)}{V} = \frac{5}{0,05} = 1 \times 10^2 \text{ mol/L.}$$

# CHAPITRE V : Vitesses de réactions



## Objectifs

- Définir les différentes sortes de vitesses moyennes : vitesse de réaction chimique, vitesse de formation et de disparition.
- Définir les différentes sortes de vitesses instantanées : vitesse de réaction chimique, vitesse de formation et de disparition.
- Savoir différencier entre une vitesse molaire et une vitesse volumique.
- Savoir calculer graphiquement les deux types de vitesses moyenne et instantanée.
- Définir le temps de demi-réaction et savoir le calculer graphiquement.
- Utiliser ces outils pour prédire l'évolution d'un système chimique.

## I - Notion de vitesse:

La vitesse d'une réaction est une valeur positive qui correspond à la quantité de réactifs transformés par unité de temps au cours d'une réaction chimique, ou encore à la quantité de produits formés par unité de temps au cours de cette même réaction.

Une réaction chimique se déroule de manière progressive. Au début, il n'y a que des particules de réactifs. Par la suite, à mesure que le temps passe, les particules de produits apparaissent au fur et à mesure que les réactifs entrent en collision. Une illustration graphique du déroulement d'une réaction montre bien que la vitesse n'est pas constante tout au long de la réaction. En effet, le rythme d'apparition des produits est rapide en début de réaction (la pente de la courbe est prononcée) alors qu'il diminue par la suite (la pente de la courbe tend vers l'horizontale). Il en est de même pour le rythme de transformation des réactifs.

On peut exprimer la vitesse d'une réaction en fonction des produits formés ou encore en fonction des réactifs transformés. Les expressions mathématiques qui décrivent la vitesse d'une réaction s'exprime généralement de la façon suivante:

Vitesse de réaction en fonction des produits: 
$$\text{Vitesse} = \frac{\text{Quantité de produits formés}}{\text{intervalle de temps}} = \frac{Q}{\Delta t}$$

Vitesse de réaction en fonction des réactifs :

$$\text{Vitesse} = - \frac{\text{Quantité de réactifs transformés}}{\text{intervalle de temps}} = - \frac{Q}{\Delta t}$$

La vitesse peut s'exprimer en mol/s ou mol/L/s.

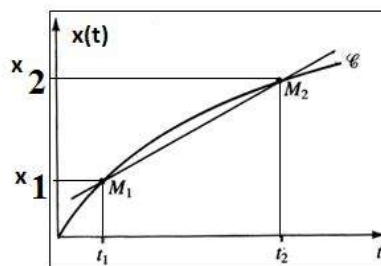
## II - Les vitesses molaires

### 1- Les vitesses moyennes molaires

La vitesse moyenne d'une réaction est représentée dans un graphique par la pente de la sécante (droite qui coupe une courbe en deux points). Elle représente le changement moyen de la quantité (nombre de mole, concentration, avancement) du réactif ou du produit par unité de temps.

#### a) Vitesse moyenne de la réaction

Soit la courbe  $X=f(t)$  l'avancement  $X$  de la réaction en fonction du temps



#### Définition :

La vitesse moyenne de la réaction d'un corps entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale au quotient de la variation de l'avancement de matière et la variation du temps. 
$$V_m = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

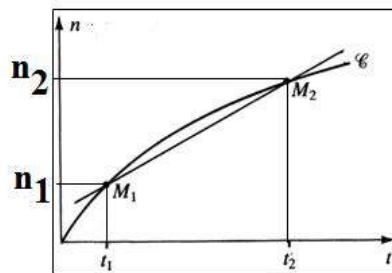
Calcul de la vitesse moyenne entre les états  $t_1$  et  $t_2$  
$$V_m = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

Elle s'exprime en mol/s.

**Remarque :** cette vitesse moyenne est égale au coefficient directeur de la sécante passant par les deux points de la courbe  $x=f(t)$  d'abscisse  $t_2$  et  $t_1$

**b) Vitesse moyenne de formation des produits**

Soit la courbe  $n_p=f(t)$  le nombre de mole du produit P en fonction du temps



• **Définition**

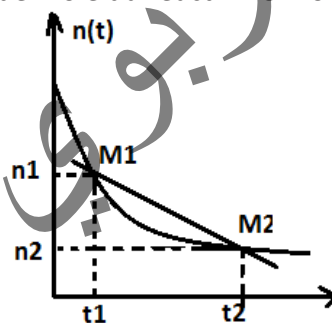
La vitesse moyenne de formation d'un corps entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale au quotient de la variation de la quantité de matière et la variation du temps.  $V_m = \frac{\Delta n}{\Delta t}$

**Calcul de la vitesse moyenne entre les états  $t_1$  et  $t_2$**   $V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$

**Remarque :** cette vitesse moyenne est égale au coefficient directeur de la sécante passant par les deux points de la courbe  $n=f(t)$  d'abscisse  $t_2$  et  $t_1$

**c) Vitesse moyenne de disparition des réactifs**

Soit la courbe  $n_R=f(t)$  le nombre de mole du réactif R en fonction du temps.



• **Définition**

La vitesse moyenne de disparition d'un corps entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale à l'opposé du quotient de la variation de la quantité de matière et la variation du temps.  $V_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$

**Calcul de la vitesse moyenne entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :**  $V_m = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$

**Remarque :** cette vitesse moyenne est égale à l'opposé du coefficient directeur de la sécante passant par les deux points de la courbe  $n=f(t)$  d'abscisse  $t_2$  et  $t_1$

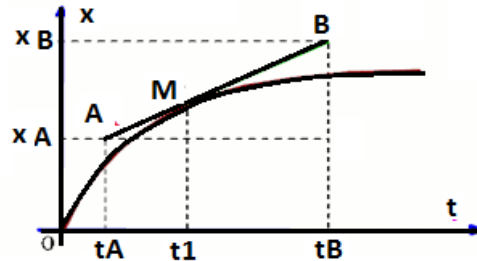
• La relation entre ces vitesses est :  $V_m(t) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = -\frac{\Delta n(A)}{a\Delta t} = -\frac{\Delta n(B)}{b\Delta t} = \frac{\Delta n(C)}{c\Delta t} = \frac{\Delta n(D)}{d\Delta t}$

## 2°) Les vitesses molaires instantanées

La vitesse instantanée est représentée dans un graphique par la pente de la tangente (droite qui coupe la courbe qu'en un seul point). Elle représente la vitesse de la réaction en un temps précis.

### a) Vitesse instantanée de la réaction

Soit la courbe  $X=f(t)$  l'avancement  $X$  de la réaction en fonction du temps.



- **Définition**

- La vitesse instantanée de la réaction d'un corps à l'instant  $t$  est égale à la dérivée de

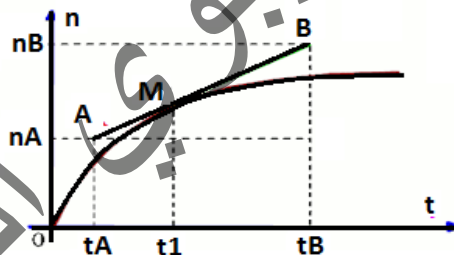
l'avancement par rapport au temps.  $V_{\text{inst}}(\text{Reat}) = \frac{dx}{dt}$  avec

**Calcul** de la vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{\text{inst}}(\text{Reat}) = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$

**Remarque** : cette vitesse instantanée est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe d'avancement  $x$  au point d'abscisse  $t$  considéré

### b) Vitesse instantanée de formation des produits

Soit la courbe  $n_p=f(t)$  le nombre de mole du produit  $P$  en fonction du temps



- **Définition**

- La vitesse instantanée de formation d'un corps à l'instant  $t$  est égale à la dérivée de la quantité

de matière de matière par rapport au temps  $V_{\text{in}}(\text{for}) = \frac{dn}{dt}$  avec

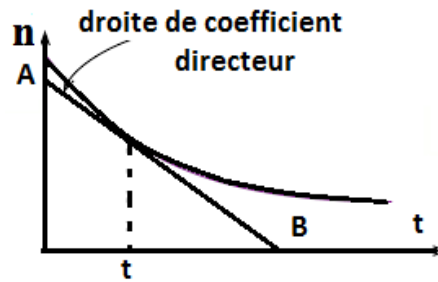
**Calcul** de la vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{\text{inst}}(\text{Form}) = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A}$

**Remarque** : cette vitesse instantanée est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe de formation au point d'abscisse  $t$  considéré

### c) Vitesse instantanée de disparition des réactifs

Soit la courbe  $n_R=f(t)$  le nombre de mole du réactif  $R$  en fonction du temps.





- **Définition**

- La vitesse instantanée de disparition d'un corps à l'instant  $t$  est égale à l'opposé de la dérivée de la quantité de matière de matière par rapport au temps.  $V_{in}(d) = - \frac{dn}{dt}$  avec Calcul de la

vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{inst}(dis) = - \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A}$

**Remarque** : cette vitesse instantanée est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe de disparition au point d'abscisse  $t$  considéré

La relation entre ces différentes vitesses est :  $V(t) = \frac{dx}{dt} = - \frac{dn(A)}{adt} = \frac{dn(B)}{bdt} = \frac{dn(C)}{cdt} = \frac{dn(D)}{ddt}$

### III - Les vitesses volumiques

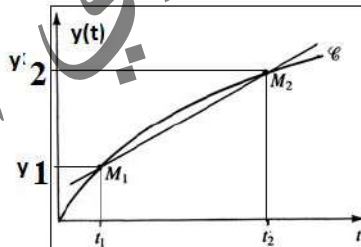
Si les constituants du système forment une phase de volume constant, on définit

L'avancement volumique  $y = \frac{x}{V}$  (en  $mol.L^{-1}$ )

#### 1-Vitesse moyenne volumique

##### a) Vitesse moyenne volumique de réaction

Soit la courbe  $Y=f(t)$  l'avancement  $Y$  de la réaction en fonction du temps.



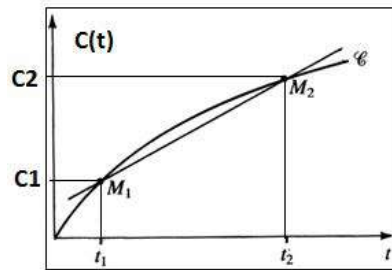
**Définition** : La vitesse moyenne volumique de réaction est égale au quotient de la variation de l'avancement  $y$  par la variation du temps.

$$V_{mvol}(R) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

Calcul de la vitesse moyenne entre les états  $t_1$  et  $t_2$ :  $V_{mvol}(R) = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1}$

##### b) Vitesse moyenne volumique de formation

Soit  $[P]=f(t)$  la concentration du produit  $P$  en fonction du temps

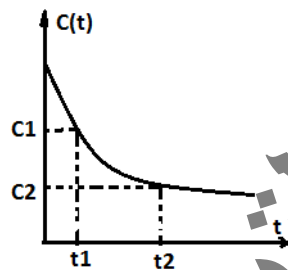


**Définition :** La vitesse moyenne volumique de formation **entre les états t1 et t2** est égale au quotient de la variation de la concentration C par la variation du temps.

$$V_{m\text{vol}}(f) = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \text{Calcul de la vitesse moyenne entre les états } t_1 \text{ et } t_2: V_{m\text{vol}}(f) = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

### c) Vitesse moyenne volumique de disparition

Soit la courbe  $[R]=f(t)$  la concentration du réactif R en fonction du temps.



**Définition :** La vitesse moyenne volumique de disparition **moyenne entre les états t1 et t2** est égale à l'opposé du quotient de la variation de la concentration par la variation du temps.

$$V_{m\text{vol}}(d) = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

**Calcul de la vitesse moyenne entre les états t1 et t2 :**  $V_{m\text{vol}}(d) = -\left(\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}\right)$

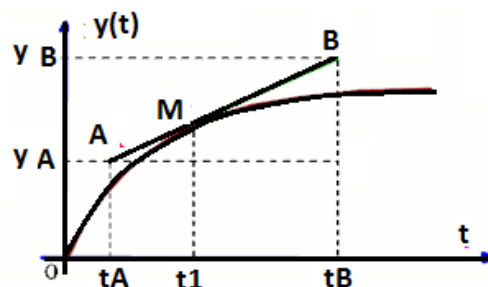
La relation entre ces vitesses est :

$$V_{m\text{vol}}(t) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{\Delta x}{V \Delta t} = \frac{\Delta C(A)}{a \Delta t} = -\frac{\Delta C(B)}{b \Delta t} = \frac{\Delta C(C)}{c \Delta t} = \frac{\Delta C(D)}{d \Delta t}$$

## 2-Vitesses instantanées volumiques

### a) Vitesse instantanée volumique de la réaction:

Soit la courbe  $Y=f(t)$  l'avancement Y de la réaction en fonction du temps.



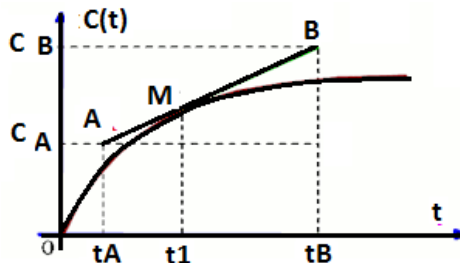
**Définition :** la vitesse instantanée volumique de la réaction à l'instant de date t est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe d'avancement volumique  $y(t)$  au point d'abscisse t.

$$V_{\text{vol}}(\mathbf{R}) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt}$$

**Calcul** de la vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{\text{vol}}(\mathbf{R}) = \frac{y_B - y_A}{t_2 - t_1}$

### b) Vitesse instantanée volumique de formation:

Soit  $[P]=f(t)$  la concentration du produit P en fonction du temps



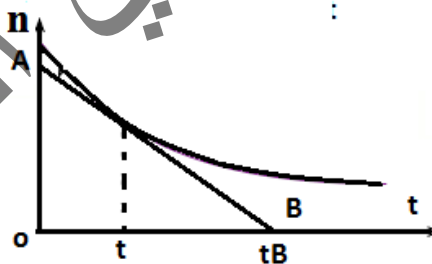
- **Définition** : la vitesse instantanée volumique de la réaction à l'instant de date  $t$  est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe d'avancement volumique  $y(t)$  au point d'abscisse  $t$ .

$$V_{\text{vol}}(\mathbf{f}) = \frac{dC}{dt}$$

**Calcul** de la vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{\text{mvol}}(\mathbf{f}) = \frac{C_B - C_A}{t_2 - t_1}$

### c) Vitesse instantanée volumique de disparition:

Soit la courbe  $[R]=f(t)$  la concentration du réactif R en fonction du temps.



- **Définition** : la vitesse instantanée volumique de la réaction à l'instant de date  $t$  est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe d'avancement volumique  $y(t)$  au point d'abscisse  $t$ .

$$V_{\text{vol}}(\mathbf{d}) = - \frac{dC}{dt}$$

**Calcul** de la vitesse instantanée entre les états  $t_1$  et  $t_2$  :  $V_{\text{mvol}}(\mathbf{d}) = - \left( \frac{C_B - C_A}{t_2 - t_1} \right)$

La relation entre ces vitesses est :

$$V_{\text{in.vol}}(t) = \frac{dy}{dt} = \frac{dx}{Vdt} = - \frac{dC(A)}{adt} = - \frac{dC(B)}{bdt} = \frac{dC(C)}{cdt} = \frac{dC(D)}{ddt}$$

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

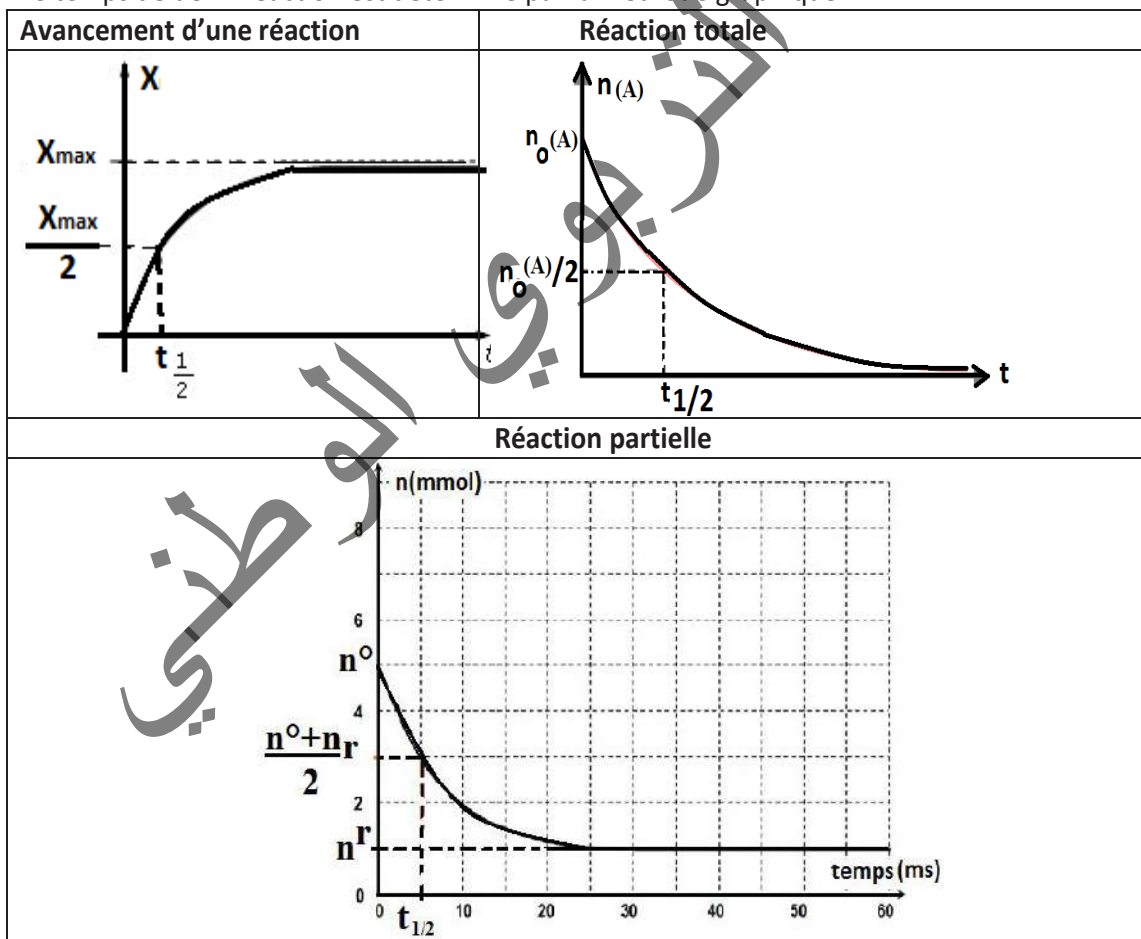
## IV – Temps de demi-réaction

### 1) Définition

- On appelle **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , la durée au bout de laquelle l'avancement  $X$  est égal à la moitié de l'avancement maximal  $X_{\max}$ . Le **temps de demi-réaction** s'exprime en secondes (s).
- On appelle **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la partie disparue d'un réactif ou à la formation de la moitié de la partie formée d'un produit à l'état final.

### 2) Détermination de $t_{1/2}$ :

Le temps de demi-réaction est déterminé par la méthode graphique.



## Exercices d'application

### Application 1

On admet que l'expression de l'avancement en fonction du temps soit connue de façon théorique pour une transformation particulière. On donne  $x = \frac{\alpha.t}{1+\beta.t}$

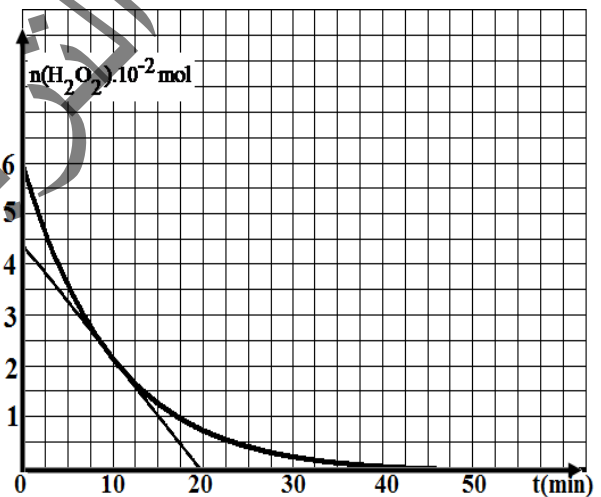
1. Déterminer l'avancement final.
2. Déterminer le temps de demi-réaction.
3. Etablir l'expression de la vitesse de réaction puis en déduire la vitesse initiale  $V_0$ .
4. Réexprimer  $x$  en fonction de  $t$  avec  $t_{1/2}$  et  $V_0$ .

### Application 2

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 :  $2\text{IO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

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

- 1) Donner la valeur de la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2$  initialement présent dans le mélange.
- 2) Déterminer la valeur de  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3) Donner la composition du mélange réactionnel à  $t = 22,5 \text{ min}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{I}_2$
- 4) Ecrire les demi-équations électroniques en précisant les couples redox mis en jeu.
- 5) Définir la vitesse moyenne de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et calculer sa valeur entre  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 10 \text{ min}$ .



- 6) 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  $t = 10 \text{ min}$  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.

- 7°) Définir puis déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

## Corrigé :

**Application 1 :****1. Avancement final :**

$$x_f = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\alpha t}{1 + \beta t} = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\alpha t}{t \left( \frac{1}{t} + \beta \right)} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$x_f = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\text{2. Temps de demi-réaction: } t_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{x_f}{2} = \frac{\alpha}{2\beta} = \frac{\alpha t_{\frac{1}{2}}}{1 + \beta t_{\frac{1}{2}}} \Leftrightarrow 1 + \beta t_{\frac{1}{2}} = 2\alpha t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Leftrightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\beta}$$

$$\text{3. Expression de } V : V = \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha(1 + \beta t) - \alpha\beta t}{(1 + \beta t)^2} = \frac{\alpha}{(1 + \beta t)^2} \Rightarrow V_0 = \frac{\alpha}{1} = \alpha$$

4.

$$x = \frac{V_0 t}{1 + \frac{t}{t_{\frac{1}{2}}}} = \frac{V_0 t t_{\frac{1}{2}}}{t + t_{\frac{1}{2}}}$$

**Application 2 :**1) d'après la courbe :  $n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = 6,10^{-2} \text{ mol}$ .

2) mélange stœchiométrique

$$\text{Donc : } \frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n^{\circ}(\text{IO}_3^-)}{2} \Leftrightarrow \frac{C_1 V_1}{5} = \frac{C_2 V_2}{2} \text{ or } C_2 = 2C_1$$

$$\frac{C_1 V_1}{5} = \frac{2C_1 V_2}{2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1}{5} \text{ or } V_1 + V_2 = V \Rightarrow V_1 + \frac{V_1}{5} = V \Leftrightarrow \frac{6V_1}{5} = V$$

$$V_1 = \frac{6V}{5} \quad \text{AN : } V_1 = 250 \text{ ml et } V_2 = 50 \text{ ml}$$

$$\text{Calcul de } C_1 : n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 V_1 \Rightarrow C_1 = \frac{n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_1} \Rightarrow C_1 = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{250 \cdot 10^{-3}} = 0,24 \text{ mol/L}$$

$$C_1 = 0,24 \text{ mol/L}$$

$$\text{Donc : } C_2 = 2C_1 = 0,48 \text{ mol/L} \quad C_2 = 0,45 \text{ mol/L}$$

3) Composition à  $t = 25 \text{ min}$  :

$$\text{Mélange stœchiométrique : } n^{\circ}(\text{IO}_3^-) = \frac{2}{5} n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

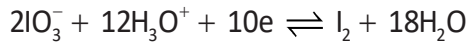
| Etat   | $2\text{IO}_3^-$         | $5\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{I}_2$ | $8\text{H}_2\text{O}$ |
|--------|--------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|
| $t=0$  | $2,4 \cdot 10^{-2}$      | $6 \cdot 10^{-2}$       |              |                       |
| $t=25$ | $2,4 \cdot 10^{-2} - 2x$ | $6 \cdot 10^{-2} - 5x$  |              |                       |

$$\text{à } t = 22,5 \text{ min : } n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow 6 \cdot 10^{-2} - 5x = 0,5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$$

$$X = \frac{6 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-2}}{5} = 0,9 \cdot 10^{-2} \quad \text{AN : } X = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{composition, } \begin{cases} n^r(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,4 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 9 \cdot 10^{-2} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ n^r(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ n^f(\text{I}_2) = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases}$$

couples :  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$  et  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$



4) Définition :  $V_m(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$

Définition : la vitesse moyenne de la disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'opposée du rapport entre la variation du nombre de mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la variation du temps.

$$V_m(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{(2 - 6) \cdot 10^{-2}}{10 - 0} \quad V_m(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

5) a) Definition:  $V_R = \frac{dx}{dt}$

$n^R(\text{H}_2\text{O}_2) = 6 \cdot 10^{-2} - 5X$  En dérivant par rapport au temps :

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

Calcul à t = 10 min :

$$V_R = -\frac{1}{5} \frac{(n_b - n_A)}{(t_b - t_A)} \frac{1}{5} = -\frac{1}{5} \frac{(0 - 4,25 \cdot 10^{-2})}{(20 - 0)} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

$$V(\text{IO}_3^-) = 2V_R = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

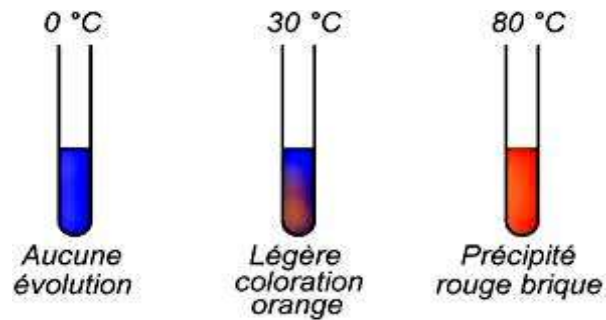
b) La pente diminue au cours du temps à cause de la diminution de la concentration des réactifs.

6) Définition  $t_{1/2}$ : On appelle temps de demi-réaction, noté  $t_{1/2}$ , la durée au bout de laquelle l'avancement  $X$  est égal à la moitié de l'avancement maximal  $X_{\text{max}}$ .  $t_{1/2} = 7 \text{ min}$ .

المعلم التربوي الوطني



## CHAPITRE VI : Facteurs cinétiques et catalyse



### Objectifs

- Définir les facteurs cinétiques.
- Définir la catalyse et différencier les deux phases de catalyse (catalyse homogène et hétérogène).
- Définir la catalyse enzymatique.
- Etudier l'influence de trois facteurs cinétiques (température, concentration et catalyseur) sur les vitesses.

## I – Facteurs cinétiques

### I. Facteurs cinétiques

#### 1. Définition :

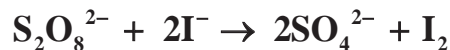
Les facteurs cinétiques sont les paramètres physiques ou chimiques qui ont une influence sur l'évolution d'une réaction. Les plus importants sont au nombre de trois : Concentration, température et Catalyseur.

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

#### 2. Influence des concentrations des réactifs :

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

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



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

#### Expérience :

Préparons, à partir d'une solution d'iodure de potassium à 1 mol/l, trois solutions plus diluées contenues dans les béchers  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  (Doc 1). A l'instant pris pour instant origine, ajoutons dans chacun de ces trois béchers 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,2 mol/l.

| Bécher   | $\alpha$ | $\beta$ | $\delta$ |
|--|----------|---------|----------|
| Volume de solution d'iodure (cm <sup>3</sup> )         | 10       | 20      | 40       |
| Volume d'eau (cm <sup>3</sup> )                        | 30       | 20      | 0        |
| Volume de solution de $S_2O_8^{2-}$ (cm <sup>3</sup> ) | 10       | 10      | 10       |
| $[I^-]_0$ (mol/l)                                      | 0,2      | 0,4     | 0,8      |
| $[S_2O_8^{2-}]_0$ mol/l                                | 0,04     | 0,04    | 0,04     |

Doc 1.



Doc 2

#### • Observation :

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

#### • Interprétation :

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

$$\text{est : } v_f(I_2)(0,t) = \frac{[I_2]_t - [I_2]_0}{t - 0} = \frac{[I_2]_t}{t}$$

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

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

#### b) Explication :

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

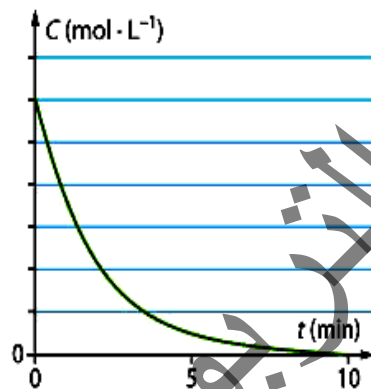
La vitesse de formation des produits de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de ces rencontres est grand.

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

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

- **Cas d'une réaction totale :**

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



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

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

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



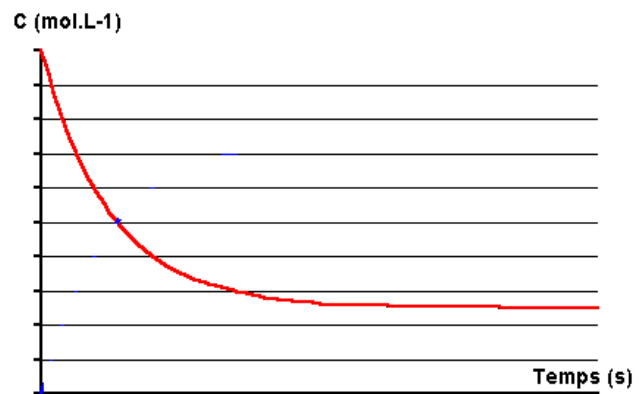
Supposons qu'au moment où on observe le milieu, la réaction ① se déroule plus vite que la réaction ②.

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

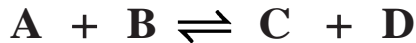
- La [C] augmente puisqu'il se forme plus vite (réaction ①) qu'il disparaît (réaction ②). La réaction ② (lente) voit sa vitesse augmenter (puisque C est un réactif de cette réaction et que sa concentration augmente).

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

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

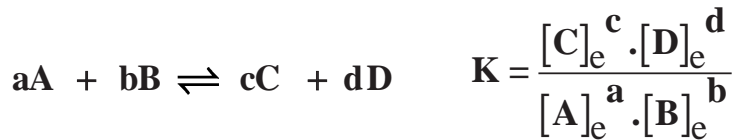


La composition globale du milieu n'évolue plus, on a un équilibre chimique. On écrit :



**Constante d'équilibre :**

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



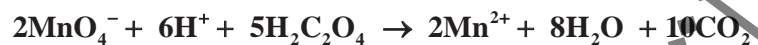
si  $a = b = c = d = 1$  on a :  $K = \frac{n_e(C) \cdot n_e(D)}{n_e(A) \cdot n_e(B)}$

**K** : appelé constante d'équilibre qui ne dépend que de la température et de la réaction chimique considérée.

**3). Influence de la température :**

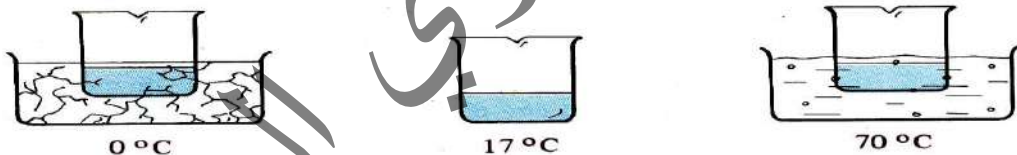
- **Expérience : Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium.**

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



- **Manipulation :**

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



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

- **Observation :**

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

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

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

- **Conclusion et Interprétation :**

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

## II – Catalyse:

### II. Catalyse :

#### 1. Définition :

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

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

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

- catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide) ;
- catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide) ;
- catalyse enzymatique, si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

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

#### 2. Catalyse Homogène :

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

###### • Manipulation :

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

- 1 cm<sup>3</sup> de solution  $I^-$ , 1M
- 5 cm<sup>3</sup> de solution  $S_2O_3^{2-}$ , 0,16 mol/l
- 1 cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon.

A  $t = 0$  :

- on ajoute 4 cm<sup>3</sup> de solution  $S_2O_8^{2-}$ , 1mol/l dans le tube 1
  - on ajoute 4 cm<sup>3</sup> de solution  $S_2O_8^{2-}$ , 1mol/l dans le tube 2
- Puis également 3 gouttes d'une solution d'ions  $Fe^{2+}$   $10^{-2}$  mol/l.

###### • Observation :

- Dans le tube 1, le diode n'apparaissait qu'au bout de 134 secondes.
- Dans le tube 2, le diode apparaissait au bout de 10 secondes.

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

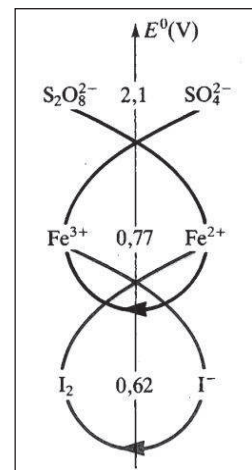
- **Conclusion :** Les ions  $Fe^{2+}$  sont des catalyseurs de la réaction entre les ions iodure  $I^-$  et les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ .

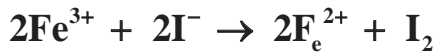
#### Remarque :

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

#### b. Interprétation de la catalyse :

Les ions  $S_2O_8^{2-}$  réagissent rapidement sur les ions  $Fe^{2+}$  pour donner des ions  $Fe^{3+}$  et des ions sulfates  $SO_4^{2-}$ . Les ions  $Fe^{3+}$  formés sont instantanément réduits par les ions  $I^-$ , pour donner des molécules de diode  $I_2$ , tandis que les ions  $Fe^{2+}$  sont régénérés.



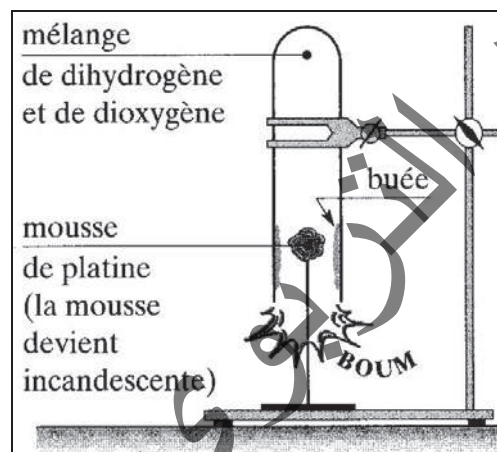


Un catalyseur décompose une réaction lente en plusieurs réactions rapides. Le catalyseur est consommé dans une étape et régénéré dans une autre.

### 3) Catalyse Hétérogène :

#### a. Réaction du dihydrogène sur le dioxygène :

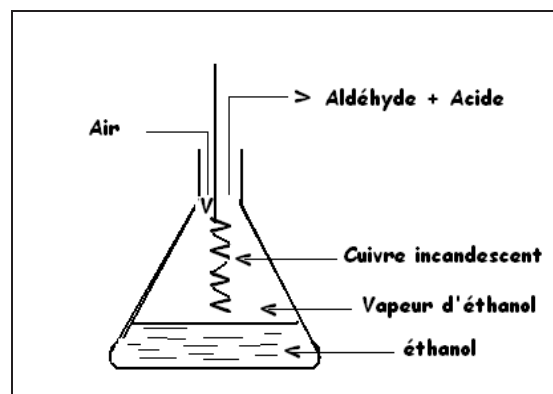
**Expérience :** Mélangeons, dans une éprouvette, deux volumes de dihydrogène et un volume de dioxygène et température ordinaire, aucune réaction ne se produit. Introduisons dans le mélange un peu de mousse de platine, c'est-à-dire du platine à l'état très divisé et d'aspect spongieux. Nous observons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



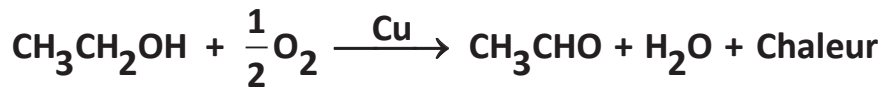
#### b. Oxydation de l'éthanol :

##### Expérience :

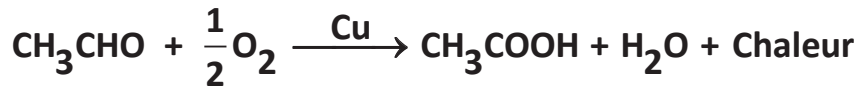
Mettre un peu d'éthanol dans le fond d'un Erlen-Meyer. Placer la spirale incandescente dans l'Erlen-Meyer au dessus de l'alcool. Chauffer légèrement l'alcool par en dessous. L'odeur (rappelant la pomme) qui se dégage suffit à mettre en évidence la formation de l'éthanol.



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



suivi de



La chaleur dégagée maintient l'incandescence du filament de cuivre

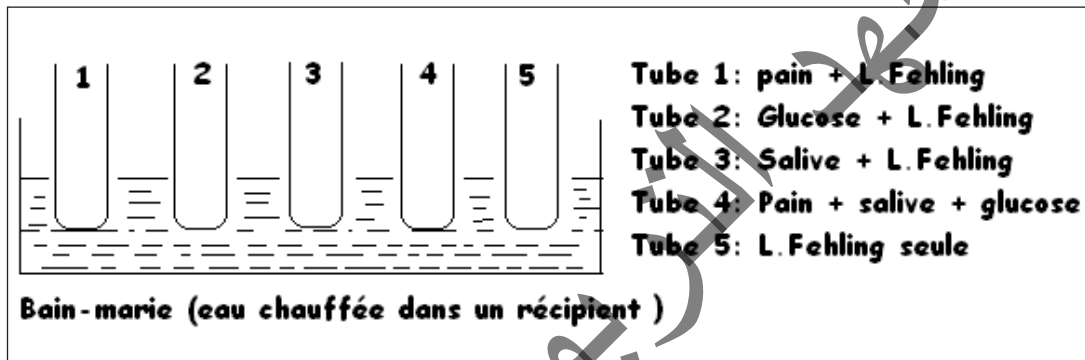
#### 4). Catalyse enzymatique

##### a. Définition

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

##### b. Hydrolyse de l'amidon du pain

- **Expérience :**



##### c. Test du glucose :

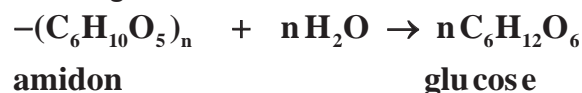
En présence du glucose, les ions cuivre (II) bleus contenus dans la liqueur de Fehling sont réduits en ions cuivre (I) et apparaissent sous forme d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre (I) :  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

##### d. Résultat :

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

##### e. Interprétation :

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



#### **Remarque :** La température et la lumière ne sont pas des catalyseurs.

La température, bien qu'elle augmente la vitesse de réaction. Le catalyseur est une espèce chimique, ce que n'est pas la température.

La lumière peut initier certaines réactions photochimiques, mais ce n'est pas un catalyseur pour autant car la lumière n'est pas une espèce chimique.

## Exercices Application

### Application 1

1. A la date  $t = 0$ , on mélange  $3 \cdot 10^{-3}$  mol de diiode  $I_2$  et  $40 \text{ cm}^3$  d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ) de concentration  $0,1 \text{ mol/L}$ . On donne :  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} E = 0,08 \text{ V}$  et  $I_2 / I^- E = 0,54 \text{ V}$ .

1.1. Ecrire les demi équations et l'équation bilan de la réaction qui se produit. Déterminer le réactif limitant.

1.2 Le volume total de la solution étant  $V_s = 100 \text{ cm}^3$ , quelle est la concentration initiale des réactifs ?

1.3 Quelle est la concentration des ions iodures  $I^-$  en fin de réaction ?

1.4 La courbe C représente l'évolution de la variation de la concentration des ions iodure formés en fonction

du temps. Calculer la concentration des réactifs  $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$  à l'instant  $t = 75 \text{ s}$ .

1.5 Déterminer le temps de demi -réaction pour cette expérience.

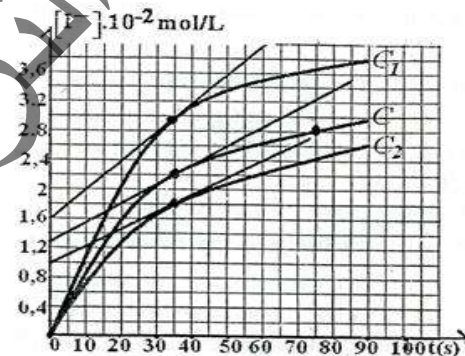
2. Dans le but de mettre en évidence l'effet de certains facteurs cinétiques sur la vitesse de formation, on réalise en plus l'expérience précédente deux autres expériences en y apportant chaque fois une seule modification. Les conditions initiales de ces expériences sont consignées dans le tableau suivant :

| Expérience                              | a                               | b                               | c                               |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Concentration initiale de $S_2O_3^{2-}$ | $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ | $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ | $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ |
| Température                             | $T_1$                           | $T_1$                           | $T_2 > T_1$                     |

On a représenté sur la même figure avec C les courbes C1 et C2 traduisant les résultats de ces expériences.

2.1 Déterminer la vitesse de formation de  $I^-$  à la date  $t = 35 \text{ s}$  pour les trois expériences.

2.2 Préciser la courbe correspondante à chaque expérience. Justifier la réponse



### Application 2

On réalise la réaction de l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ .

Pour cela on mélange à l'instant  $t=0$ , un volume  $V_1=500 \text{ mL}$  d'une solution de peroxodisulfate de potassium ( $2K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration molaire  $C_1 = 0,02 \text{ mol/L}$  et un volume  $V_2=500 \text{ mL}$  d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) 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 :

$$[I_2] = a - \frac{a}{1 + a \cdot b \cdot t} \quad \text{où (a) et (b) sont des constantes et (t) le temps mesuré en minute.}$$

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  $[K^+]$  dans la solution.

3. Calculer les concentrations initiales des ions iodure  $I^-$  et peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ . En déduire le réactif limitant.

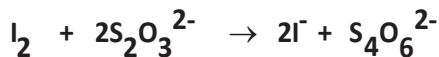
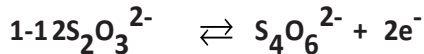
4. Sachant que la réaction est totale, calculer la valeur de la constante (a) et préciser son unité et esquisser l'allure de  $[I_2]$  en fonction du temps.



5. Etablir 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).
6. Montrer que la vitesse est décroissante et préciser le facteur cinétique responsable de cette décroissance.
7. Sachant que la vitesse maximale de formation du diiode est égale  $10^{-2}$  mol/L/min. Calculer (b) et préciser son unité.

## Corrigé

### Application 1 :



$$1-2 [I_2]_0 = \frac{n^\circ(I_2)}{Vt} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C \cdot V}{Vt} = \frac{0,140 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$1-3 \frac{[I_2]_0}{1} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2} < \frac{[I_2]_0}{1} \quad \text{donc } S_2O_3^{2-} \text{ est le réactif limitant ; on peut écrire :}$$

$$\frac{[I^-]_{\max}}{2} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2} \Rightarrow [I^-]_{\max} = \frac{2 \cdot [S_2O_3^{2-}]_0}{2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

1-4

à  $t = 75s$   $[I^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  donc :

$$\bullet \frac{[I_2]_d}{1} = \frac{[I^-]_t}{2} \Rightarrow [I_2]_d = \frac{[I^-]_t}{2} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\bullet \frac{[S_2O_3^{2-}]_d}{2} = \frac{[I^-]_t}{2} \Rightarrow [S_2O_3^{2-}]_d = \frac{2 \cdot [I^-]_t}{2} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\bullet [I_2]_r = [I_2]_0 - [I_2]_d = 3 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\bullet [S_2O_3^{2-}]_r = [S_2O_3^{2-}]_0 - [S_2O_3^{2-}]_d = 4 \cdot 10^{-2} - 2,8 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

1-5 Temps de demi-réaction :

C'est le temps correspondant à la formation de  $\frac{[I^-]_{\max}}{2}$  :  $\tau_{1/2} = 30s$

2. 1

$$\bullet V_{C1}(I^-) = \frac{(3,6 - 1,6) \cdot 10^{-2}}{50 - 0} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\bullet V_C(I^-) = \frac{(3 - 1,3) \cdot 10^{-2}}{65 - 0} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\bullet \quad V_{C2}(I^-) = \frac{(2,6 - 1) \cdot 10^{-2}}{70 - 0} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

### 2-2 Comparaison

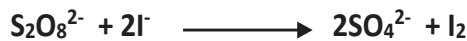
- **Expérience a et c** : On a la même concentration mais la température  $T_c$  est supérieure à  $T_a$  donc  $V_c > V_a$ .
- **Expérience a et b** : On a la même température mais la concentration  $C_a$  est supérieure à  $C_b$  donc  $V_a > V_b$ .

**Conclusion** :  $V_c > V_a > V_b$  et comme  $V_{C1} > V_C > V_{C2}$  On a :

| Expériences | a  | b | c  |
|-------------|----|---|----|
| Courbes     | C2 | C | C1 |

### Application 2 :

1. Couple rédox :  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$



$$2. [K^+]_0 = \frac{2C_1V_1 + C_2V_2}{V_f}$$

$$3. [I^-]_0 = \frac{C_2V_2}{V_f} \text{ et } [S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1V_1}{V_f}$$

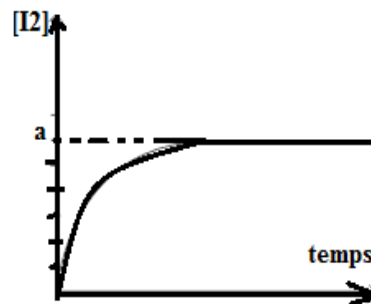
$$= \frac{0,03 \cdot 500}{1000} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ et } = \frac{0,02 \cdot 500}{1000} = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{[I^-]_0}{2} < \frac{[S_2O_8^{2-}]}{1} \Rightarrow I^- : \text{réactif limitant.}$$

4. Calcul de a :

$$a = [I_2]_\infty \text{ et } a = \frac{[I^-]_0}{2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'allure de la courbe  $[I_2]$



$$5. V = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{a^2b}{(1+abt)^2} \quad V_0 = a^2b$$

6.  $V_0 > V(t)$  le facteur cinétique est la concentration du réactif.

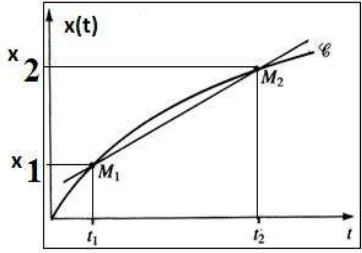
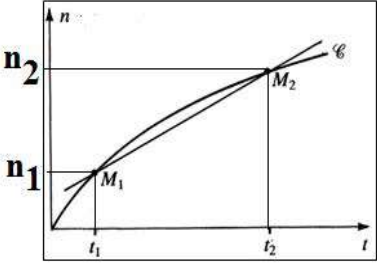
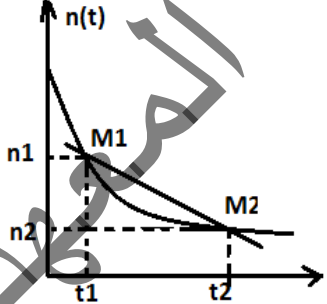
$$7. V_0 = a^2b \Rightarrow b = \frac{V_0}{a^2} = \frac{10^{-2}}{(0,75 \cdot 10^{-2})^2} = \frac{100}{(0,75)^2}$$

$$\text{Unité de } b : \quad b = \frac{\text{mol/L/min}}{(\text{mol}^2/\text{L}^2)^2} = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

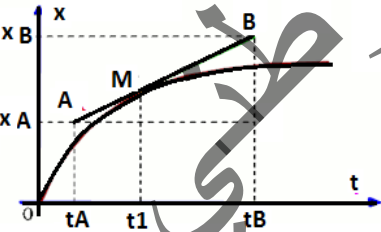
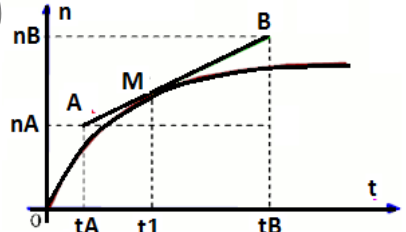
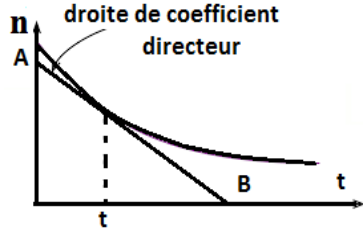
# Essentiel

## 1. Vitesses molaires

### a. Vitesse moyenne molaire

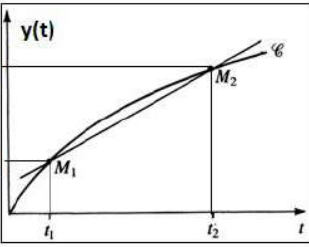
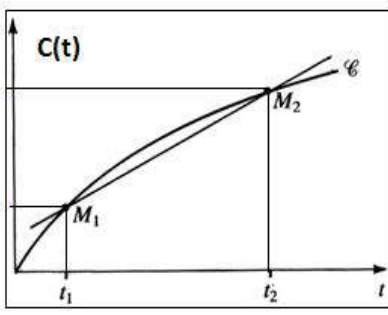
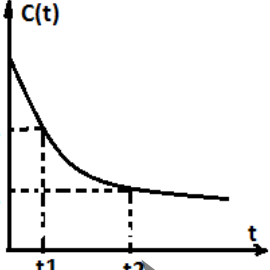
| Vitesse moyenne de la réaction  | Vitesse moyenne de formation des produits  | Vitesse moyenne de disparition des réactifs   |
|---|--|---|
| $V_m = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$                   | $\text{temps. } V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$     | $V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta n}{\Delta t}$                   |
|  |  |  |

### b. Vitesses instantanées molaires

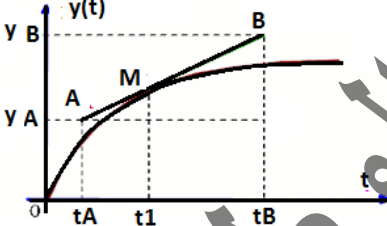
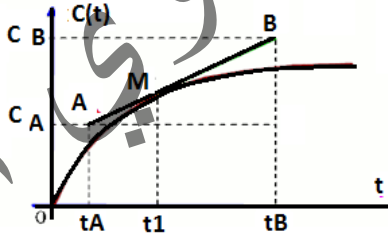
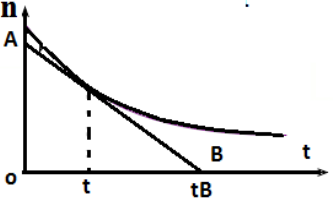
| Vitesse instantanée de la réaction  | Vitesse instantanée de formation des produits  | Vitesse instantanée de disparition des réactifs                                       |
|---|--|---|
| $V_{\text{inst}}(\text{Reat}) = \frac{dx}{dt}$                                      | $V_{\text{in}}(\text{for}) = \frac{dn}{dt}$  | $V_{\text{in}}(d) = - \frac{dn}{dt}$  |
|  |  |  |

## Les vitesses volumiques

### a-Vitesse moyenne volumique

| Vitesse moyenne volumique de réaction  | Vitesse moyenne volumique de formation   | Vitesse moyenne volumique de disparition   |
|--|--|--|
|  $V_{m\text{vol}}(\text{R}) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta X}{\Delta t}$ <p>Calcul de la vitesse moyenne entre les états t1 et t2</p> $V_{m\text{vol}}(\text{R}) = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1}$ |  $V_{m\text{vol}}(\text{f}) = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ $V_{m\text{vol}}(\text{f}) = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ <p>-Calcul :</p> |  $V_{m\text{vol}}(\text{d}) = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$ $V_{m\text{vol}}(\text{d}) = -\left(\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}\right)$ <p>Calcul :</p> |

### b-Vitesse instantanée

| Vitesse instantanée volumique de la réaction:   | Vitesse instantanée volumique de formation:   | Vitesse instantanée volumique de disparition:   |
|---|---|---|
| $V_{\text{vol}}(\text{R}) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt}$  $V_{m\text{vol}}(\text{R}) = \frac{y_B - y_A}{t_2 - t_1}$ <p>Calcule :</p> | $V_{\text{vol}}(\text{f}) = \frac{dC}{dt}$  $V_{m\text{vol}}(\text{f}) = \frac{C_B - C_A}{t_2 - t_1}$ | $V_{\text{vol}}(\text{d}) = -\frac{dC}{dt}$  $V_{m\text{vol}}(\text{d}) = -\left(\frac{C_B - C_A}{t_2 - t_1}\right)$ |

## Exercices

### Exercice : 1

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

à  $t=0$ , on a dans la solution 0,06 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le volume est 1 L. On mesure le volume  $V$  de dioxygène formé.

1. Exprimer la quantité de matière de dioxygène formé à la date  $t$  en fonction de  $V$  et du volume molaire  $V_m$ .

2. En déduire à la même date la quantité en moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparue puis la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante notée  $c$ .

### Exercice2:

Dans un excès d'acide, on mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse d'ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  de concentration  $C_2$ . Avec le temps, un dégagement gazeux prend naissance et le système est le siège d'une réaction chimique totale.

1. Ecrire les demi-équation et en déduire l'équation bilan relative à cette réaction.

La courbe **A** de la figure (2) représente le nombre de mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours du temps.

2. En exploitant la courbe **A** :

2.1. Calculer  $C_1$ .

2.2. Justifier que l'ion bichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est le réactif limitant.

2.3. Déterminer l'avancement final de cette réaction.

2.4. Déduire la valeur de  $C_2$ .

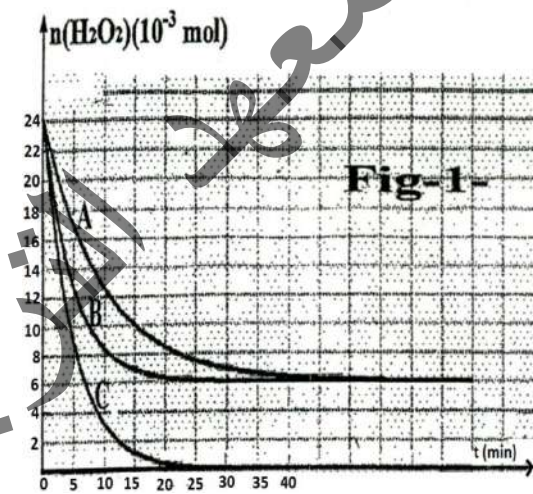
3. Les courbes **B** et **C** de la figure (1) représentent l'évolution de la quantité de matière d'eau oxygénée au cours du temps pour deux expériences :

Expérience 1 : On ajoute un catalyseur au mélange de la courbe A.

Expérience 2 : On ajoute une quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  au mélange de la courbe A.

3.1. Définir un catalyseur.

3.2. Identifier en le justifiant la courbe correspondante à l'expérience 1.



### Exercice 3:

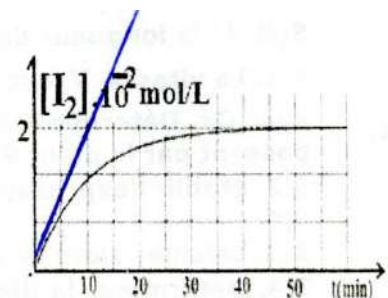
On réalise l'oxydation des ions iodures  $\text{I}^-$  par l'ion peroxodisulfate selon une réaction totale qui fait intervenir deux couples :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ .

A une date  $t=0$  on mélange une solution  $S_1$  de peroxodisulfate de potassium de concentration  $C_1$  et de volume  $V_1=50\text{ml}$  et une solution d'iodure de potassium de concentration  $C_2=0,1 \text{ mol/l}$  de volume  $V_2=50\text{ml}$ .

1. Ecrire les demi-équations et en déduire l'équation-bilan.

2. Calculer la concentration initiale de  $[\text{I}^-]_0$  dans le mélange et exprimer  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  en fonction de  $C_1, V_1, V_2$ .

3. Pour suivre la formation du diiode, on opère sur des prélèvements de même volume  $V_0$  qu'on dose aux dates  $t$  avec



une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C=0,02\text{mol/l}$ .  
Les résultats expérimentaux permettent de tracer la courbe  $[\text{I}_2]=f(t)$  représentée sur la figure.

3.1. Ecrire les demi-équations et en déduire l'équation-bilan du dosage.

$\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

3.2. Montrer que  $[\text{I}_2] = \frac{C \cdot V_{\text{éq}}}{2 \cdot V_0}$  avec  $V_{\text{éq}}$  le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

3.3. En utilisant la courbe, Déterminer la concentration de  $\text{I}_2$  à la fin de la réaction et montrer que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est le réactif limitant dans le mélange.

3.4. En déduire la concentration initiale  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  dans le mélange ainsi que la valeur de  $C_1$ .

4.1. Recopier et compléter le tableau d'avancement volumique du système chimique.

| Etat de la réaction | Avancement volumique | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | $2\text{I}^-$ | $\text{I}_2$ | $2\text{SO}_4^{2-}$ |
|---------------------|----------------------|-----------------------------|---------------|--------------|---------------------|
| Etat initial        |                      |                             |               |              |                     |
| Etat en cours       |                      |                             |               |              |                     |
| Etat final          |                      |                             |               |              |                     |

4.2. Donner l'expression de la concentration restante de  $\text{I}^-$  à une date  $t$  en fonction de  $[\text{I}^-]_0$  et l'avancement volumique  $Y$ .

4.3. Montrer que la vitesse volumique de la réaction à une date  $t$  donnée s'exprime par la

relation :  $V(t) = -\frac{d[\text{I}^-]}{2dt}$ . Déterminer sa valeur initiale.

#### Exercice 4:

1. les ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxydent lentement les ions iodures  $\text{I}^-$ . Etablir l'équation bilan de cette réaction. On donne :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$

2. A la date  $t = 0$ , et à une température constante on mélange :

- Un volume  $V_1 = 50 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) de peroxodisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration molaire  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Un volume  $V_2 = 50 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $\text{KI}$  de concentration molaire  $C_2 = 16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

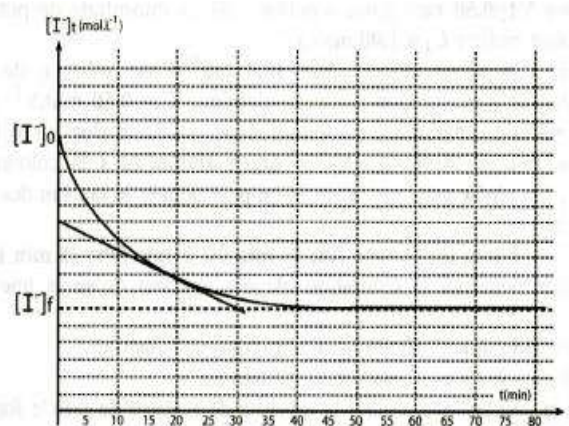
- Quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon fraîchement préparé (on rappelle que l'empois d'amidon colore en bleu nuit une solution contenant du diiode  $\text{I}_2$  même en faible quantité).

A une date  $t$ , on prélève, du mélange réactionnel, un volume  $V = 10 \text{ ml}$  qu'on lui ajoute de l'eau glacée et on dose la quantité de diiode  $\text{I}_2$  formé par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  selon la réaction rapide et totale d'équation :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

2.1. Préciser comment peut-on reconnaître expérimentalement le point d'équivalence.

2.2. Calculer la concentration molaire initiale des ions iodure  $[\text{I}^-]_0$  et des ions peroxodisulfate  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  dans le mélange réactionnel.

2.3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit.



3. On définit l'avancement volumique  $y$  par le rapport de l'avancement  $x$  par le volume  $V$  du milieu réactionnel  $y = \frac{x}{V}$  (Les constituants du système chimique constituent la même phase et le volume du milieu réactionnel est constant). Montrer qu'on a à la date  $t$ :

$$[I^-]_t = [I^-]_0 - 2y$$

4. Les résultats des dosages ont permis de tracer la courbe régissant les variations de la concentration des ions iodures au cours du temps. Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.

5. En utilisant le tableau d'avancement, déterminer la concentration finale en ions iodures  $[I^-]_f$ .

6.1. Définir la vitesse volumique de  $I^-$ . Montrer qu'elle s'écrit sous la forme  $v = -\frac{dn(I^-)}{v \cdot dt}$

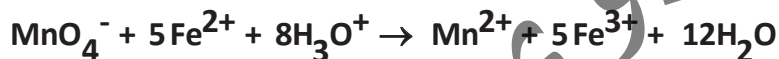
$v$  : volume de la solution.

6.2. Déterminer graphiquement sa valeur à la date  $t = 20$  min.

7. On refait l'expérience précédente mais avec une solution d'iodure de potassium de volume  $v_2 = 50$  ml et de concentration molaire  $C'_2 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , représente, sur le même graphe de la figure 1, l'allure de la courbe représentant  $[I^-] = f(t)$ .

### Exercice 5:

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions Fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium acidifié. On obtient ainsi une solution  $S$  de volume  $V = 200$  ml. Avec cette solution on remplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à  $37^\circ\text{C}$ . Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan :



A des dates données, on dose les ions Manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

|  |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t(\text{mn})$   | 0 | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   | 12   | 14   | 16   | 20   | 22   |
| $[\text{Mn}^{2+}] \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0 | 0,80 | 1,43 | 1,68 | 1,85 | 2,25 | 2,40 | 2,67 | 2,76 | 2,84 | 2,84 |

- À partir de l'équation-bilan, dégager les couples oxydants/réducteur.
- Calculer la concentration initiale des ions Fer (II) dans la solution  $S$ . En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré. A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ? On donne :  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$ .
- Montrer qu'à tout instant  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 - 5[\text{Mn}^{2+}]$  puis calculer la concentration restante des ions Fer (II) à la date  $t = 10$  mn.

### Exercice : 6

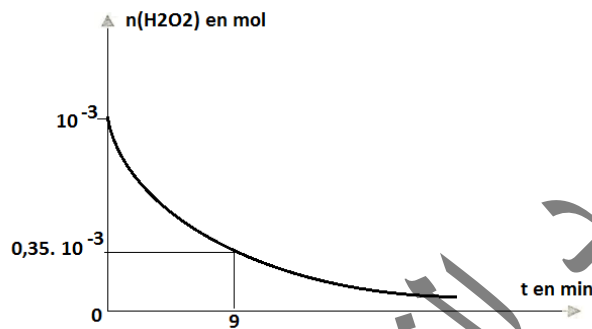
L'eau oxygénée intervient dans deux couples oxydo-réducteurs :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1,77\text{V}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$   $E^\circ = 0,68\text{V}$

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

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

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

Pour chaque bécher on dose la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restant en le faisant oxyder par une solution (S<sub>2</sub>) de permanganate de potassium de concentration C<sub>2</sub>= 2.10<sup>-3</sup>mol/l. soit V<sub>2</sub> le volume de la solution ajoutée jusqu'à l'équivalence. Ceci a permis de tracer la courbe n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)restant = f(t) correspondant à la cinétique de la réaction de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contenu dans la solution S<sub>1</sub>.



3-1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage Sachant que le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$   $E^\circ=1,51 \text{ V}$

3-2) Montrer que l'expression du volume V<sub>2</sub> nécessaire au dosage ayant lieu à une date t s'écrit :

$$V_2 = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{restant}}}{25 \cdot C_2} ; \quad ((n\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{restant}} \text{ étant le nombre de moles de H}_2\text{O}_2 \text{ restant dans}$$

S<sub>1</sub> à la date t). Calculer V<sub>2</sub> à la date t=9min.

4) Etablir l'expression du volume de O<sub>2</sub> dégagé par la réaction de dismutation entre t=0 et une date t quelconque en fonction de C, V et le nombre de moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restant dans S<sub>1</sub> à la date t. Calculer ce volume entre t=0 et t= 9min. V<sub>m</sub>=24l/mol

### exercice : 7

Etude de la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques Fe<sup>3+</sup>.

| Couple  | E°     |
|---|--------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | 1,77 V |
| O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 0,69 V |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup> | 1,51 V |
| Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>              | 0,77 V |

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant du couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et le réducteur du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

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

1. Ecrire la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

2. En écrivant les équations, indiquer pourquoi les ions Fe<sup>3+</sup> catalysent la dismutation du peroxyde d'hydrogène.



3. Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , se comportant comme un réducteur, peut être oxydé par l'ion permanganate  $MnO_4^-$ . Ecrire l'équation -bilan. Cette réaction est rapide aux températures ordinaires.

#### Etude expérimentale :

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

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

Le volume de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir une coloration persistante dans chaque essai sera noté  $V(MnO_4^-)$ .

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

| $t$ en min         | 0    | 5    | 10   | 15   | 20  | 25  | 35  | 40  | 50  | 60  |
|--------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V(MnO_4^-)$ en mL | 17,9 | 14,8 | 12,6 | 10,8 | 9,2 | 7,8 | 6,2 | 5,4 | 4,5 | 3,6 |
| $[H_2O_2]$         |      |      |      |      |     |     |     |     |     |     |

#### Questions :

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

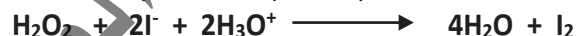
2. Justifier que la concentration en peroxyde d'hydroxyde  $[H_2O_2]$  dans le milieu réactionnel peut s'écrire sous la forme :

$$[H_2O_2] = \frac{5 \cdot [MnO_4^-] \cdot V(MnO_4^-)}{2 \cdot V_{(H_2O_2)}}$$

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

#### Exercice 8:

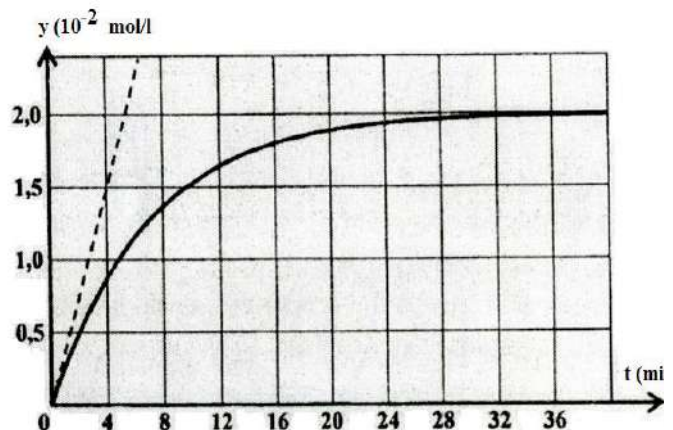
L'oxydation des ions  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 100 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration  $C_1$ , avec un volume  $V_2 = 100 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $KI$  de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$  et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume. Par une méthode expérimentale convenable, on suit l'évolution de l'avancement volumique  $y$  de la réaction en fonction du temps. On obtient la courbe  $y = f(t)$  de la figure

- Les concentrations initiales des réactifs  $H_2O_2$  et  $I^-$  dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement  $[H_2O_2]_0$  et  $[I^-]_0$ .
  - Calculer  $[I^-]_0$
  - Exprimer  $[H_2O_2]_0$  en fonction de  $C_1$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
  - Dresser le tableau descriptif, en  $y$ , de l'évolution de la réaction chimique relatif à la réaction étudiée.

- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales  $[I_2]_f$  et  $[I^-]_f$



- b. Justifier que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant de la réaction.
  - c. En déduire la valeur de la concentration  $\text{C}_1$ .
3. Déterminer graphiquement, à l'instant  $t = 0$ , la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.
  4. On refait l'expérience précédente mais, en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $\text{C}'_1 = 0,05 \text{ mol/L}$ . Préciser en le justifiant :
    - a. Si l'avancement volumique final  $y_f$  est modifié ou non. Dans l'affirmative, calculer sa nouvelle valeur ;
    - b. Si la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction, à l'instant  $t = 0$ , augmente ou diminue.

### Exercice 9:

On mélange dans un bécher  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration molaire  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) et  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration molaire  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de peroxydisulfate de potassium ( $2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (réaction 1). La solution devient jaunâtre par suite de l'apparition progressive d'iode.

On se propose d'étudier la vitesse de formation du diiode en fonction du temps. Pour cela, on opère des prélèvements de volume  $V_0 = 10 \text{ cm}^3$  du milieu réactionnel aux différents temps  $t$ . La réaction de formation du diiode dans les prélèvements est arrêtée par dilution dans de l'eau distillée glacée. On dose alors le diiode présent dans les prélèvements au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , cette réaction de dosage étant supposée instantanée (réaction 2). On mesure le volume  $V_{\text{eq}}$  de solution de thiosulfate de sodium versé dans chacun des prélèvements du milieu réactionnel.

Données :  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ .

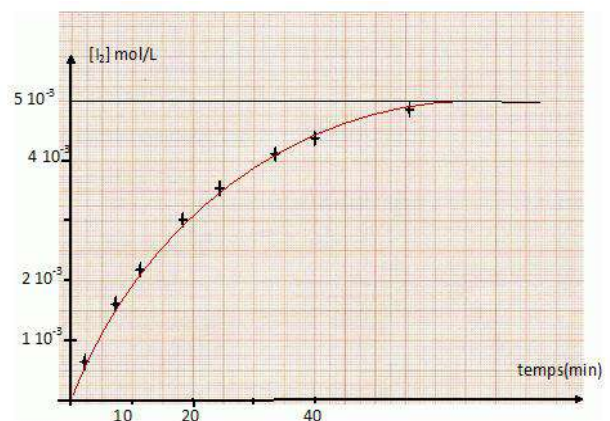
1. Calculer les concentrations initiales  $[\text{I}^-]_0$  et  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  dans le mélange initial.
2. Calculer les nombres de mole de  $\text{I}^-$  et de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  initialement présents dans l'échantillon de volume  $V_0$
3. Ecrire les équations-bilan des réactions 1 et 2.
4. Etablir la relation liant la concentration molaire du diiode  $[\text{I}_2]$  formé en fonction du volume

$$V_{\text{eq}} \quad ([\text{I}_2]) = \frac{C \cdot V_{\text{eq}}}{2V_0}$$

5. Compléter la 3<sup>e</sup> ligne du tableau suivant.

|                      |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t(min)               | 2,7 | 7,5 | 12  | 18  | 25  | 33  | 40  | 56  |
| $V_{\text{eq}}$ (mL) | 1,1 | 3,2 | 4,6 | 6,2 | 7,4 | 8,4 | 9,0 | 9,7 |
| $[\text{I}_2]$ mol/L |     |     |     |     |     |     |     |     |

6. A partir de la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$ ; Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation du diiode à volume constant, aux temps  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 20 \text{ min}$ .  
Comment varie-t-elle au cours du temps ?  
Pourquoi ?
7. Calculer la concentration molaire du diiode à la fin de la réaction.
8. D'après l'allure de la courbe, quelle sera la concentration molaire du diiode obtenu au bout d'un temps infini ?



**Exercice 10:**

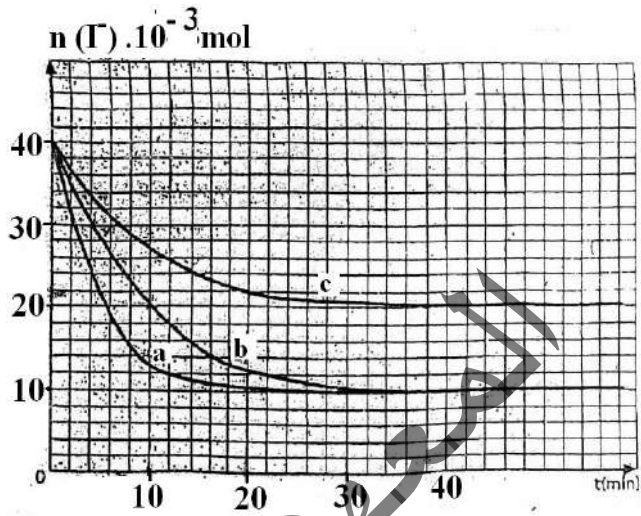
On réalise l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Trois expériences sont réalisées à volume constant du milieu réactionnel et dans les conditions expérimentales indiquées dans le tableau suivant.

1°) Préciser les couples redox mis en jeu, et écrire l'équation de la réaction qui se produit sachant qu'elle est totale.

| Expérience N°  | 1              | 2              | 3              |
|--|----------------|----------------|----------------|
| no(I <sup>-</sup> ) en 10 <sup>-3</sup> mol                              | 40             | 40             | 40             |
| no(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) en 10 <sup>-3</sup> mol | n <sub>1</sub> | n <sub>2</sub> | n <sub>2</sub> |
| Θ (°C)   | 20             | 40             | 20             |

2°) On suit l'évolution du nombre de mole d'ions iodure restant en fonction du temps dans les trois expériences, les résultats ont donnés les courbes a,b,c du graphe.

- a) Associer, en justifiant la réponse, à chaque expérience la courbe correspondante.



Préciser le réactif limitant et en déduire les valeurs de n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>.

3°) On s'intéresse à la réaction correspondant à la courbe (a).

- a) Définir la vitesse de disparition des iodure puis déterminer sa valeur à l'instant t=10mn.  
 b) Donner la composition, en mol, du système à l'instant t=4mn.  
 c) Tracer les allures des courbes n(I<sub>2</sub>)=f(t) pour les trois expériences.

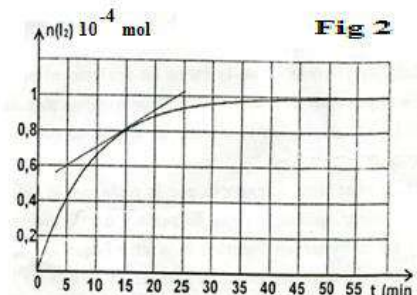
**Exercice 11:**

On se propose d'étudier la cinétique d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Dans un bécher, on mélange à l'instant t=0, un volume V<sub>1</sub>=20ml d'une solution aqueuse (S<sub>1</sub>) d'iodure de potassium de concentration C<sub>1</sub>=0,01 mol/L, avec un volume V<sub>2</sub>=20mL d'une solution aqueuse (S<sub>2</sub>) de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire C<sub>2</sub>=0,02mol/L.

- Ecrire les demi-équations et en déduire l'équation-bilan de la réaction.
- Déterminer les quantités initiales des ions I<sup>-</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> dans le mélange.
- a). Préciser en le justifiant, le réactif limitant.  
 b). En déduire la concentration théorique du diiode en fin de réaction notée [I<sub>2</sub>]<sub>max</sub>.
- Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe d'évolution de la quantité de diiode I<sub>2</sub> en fonction du temps. On obtient la courbe n(I<sub>2</sub>)=f(t) de la figure. Déterminer la valeur expérimentale de la concentration du diiode en fin de réaction notée [I<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>. En déduire que la réaction est totale.

5. Pour déterminer la quantité de matière de diiode formé, notée n(I<sub>2</sub>)<sub>t<sub>1</sub></sub>, on dose à l'instant de date t<sub>1</sub>, un volume V<sub>p</sub>=4mL du mélange par une solution (S) de thiosulfate de sodium de concentration molaire C<sub>0</sub>=0,01mol/L. A l'équivalence le volume de thiosulfate versé est V<sub>0</sub>=1,6mL

- a). Ecrire l'équation du dosage.



- b). Etablir l'expression de la quantité de matière de diiode suivante :  $n(I_2)_{\text{éq}} = \frac{Co.Vo}{2}$
- c). Etablir l'expression dans le mélange (Bécher) :  $n(I_2)_{t1} = 5.Co.Vo$
- d). En déduire la valeur de l'instant  $t_1$ .
6. Définir la vitesse instantanée de  $I_2$  et calculer sa valeur à la date  $t_1$ . On donne les couples :  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ;  $I_2/I^-$   $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

### Exercice N°12 :

On veut étudier la cinétique de la réaction lente entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate (réaction 1). Les potentiels des couples mis en jeu sont :  $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})=2V$  et  $E^\circ(I_2/I^-)=0,54V$

- Etablir l'équation bilan de la réaction 1.
- Pour cela, on détermine la quantité de diiodoforme à l'instant, en dosant le diiode par des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (réaction 2); on donne  $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})=0,08V$  et  $E^\circ(I_2/I^-)=0,54V$   
Etablir l'équation du dosage de la réaction 2

3. A la date  $t=0$ , on mélange  $V_1=100mL$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_1=2,8mmol/L$  et  $V_2=100mL$  d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire  $C_2=2mmol/L$ . A l'instant  $t$ , on prélève un volume  $V$  du mélange réactionnel obtenu. On ajoute au prélèvement quelques gouttes d'empois d'amidon, qui donne une coloration bleue en présence de diiode. On effectue alors le dosage du diiode contenu dans la solution aqueuse obtenue à l'aide d'une solution de thiosulfate de potassium, de concentration molaire  $C_3$ . On note  $V_3$  le volume versé à l'équivalence.

- Comment constate-t-on que le dosage du diiode est terminé?
- On note :
  - $n(I_2)$  la quantité; en mole de diiode dans l'échantillon dosé (le volume  $V$ ).
  - $n'(I_2)$  la quantité; en mole de diiode dans le mélange réactionnel (le volume  $V_1+V_2$ ).

3.2.1. Trouver la relation entre  $n(I_2)$ ,  $C_3$  et  $V_3$

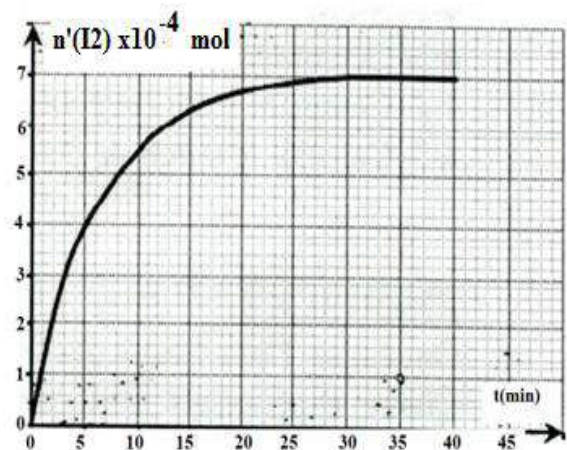
3.2.2. Etablir la relation  $n'(I_2) = \frac{C_3 \cdot V_3 (V_1 + V_2)}{2 \cdot V}$

3.3 La courbe ci-contre donne  $n'(I_2) = f(t)$

3.3.1. Déterminer en mol/s, la vitesse de formation de diiode aux instants  $t_1=5min$  et  $t_2=15min$ . Comment varie la vitesse de  $I_2$  au cours du temps. Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation.

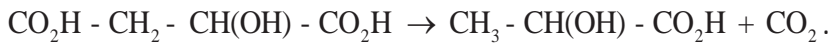
3.3.2. Déterminer en mol/s la vitesse de disparition de l'ion iodure à la date  $t=15min$ .

3.3.3. Définir le temps de demi-réaction et le déterminer.



**Exercice 13**

L'équation de la transformation de l'acide malique en acide lactique s'écrit :



La concentration massique restante d'acide malique dans le mélange réactionnel est déterminée à différents instants par un dosage enzymatique. Les résultats des mesures figurent dans le tableau suivant :

|   |     |     |     |     |     |      |    |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|
| <b>t ( jours)</b>                       | 0   | 4   | 8   | 12  | 16  | 20   | 28 |
| <b>C<sub>m</sub> (g.L<sup>-1</sup>)</b> | 3,5 | 2,3 | 1,6 | 0,8 | 0,5 | 0,27 | 0  |
| <b>C(AH) (mol.L<sup>-1</sup>)</b>       |     |     |     |     |     |      |    |
| <b>x (mol)</b>                          |     |     |     |     |     |      |    |

Durant cette transformation la température est maintenue constante.

1-1) Montrer que la concentration molaire d'acide malique restant dans le mélange réactionnel à l'instant **t** peut s'exprimer par la relation :  $C(\text{AH}) = \frac{C_m}{134}$

1-2) En déduire la quantité initiale **n<sub>0</sub>(AH)** d'acide malique présente dans un litre de mélange réactionnel.

2-1) A l'aide d'un tableau d'avancement, montrer que l'avancement à l'instant **t** de cette réaction pour un litre de mélange réactionnel, peut se mettre sous la forme :

$$x = 2,6 \cdot 10^{-2} - n(\text{AH})_t.$$

2-2) Recopier et compléter le tableau précédent.

3-1) Représenter graphiquement **x(t)=f(t)**.

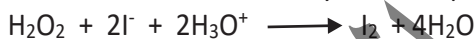
3-2) Déterminer la vitesse volumique maximale de la réaction.

3-3) Définir et déterminer le temps de demi-réaction ; Le Comparer à la durée de la réaction.

Données : Masses molaires atomiques en **g.mol<sup>-1</sup>** : **H=1 ; C=12 ; O=16**

**Exercice 14:**

L'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en milieu acide, est une réaction lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 100 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_1$ , avec un volume  $V_2 = 100 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $\text{KI}$  de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$  et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume. La courbe ci-contre représente l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps  $x = f(t)$ .

1. Compléter le tableau décrivant l'évolution du système

2.1 déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction

2.2 Justifier que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant de la réaction et en déduire la valeur de  $C_1$ .

2.3 Définir la vitesse instantanée de la réaction chimique. Déterminer sa valeur à  $t = 0$ .

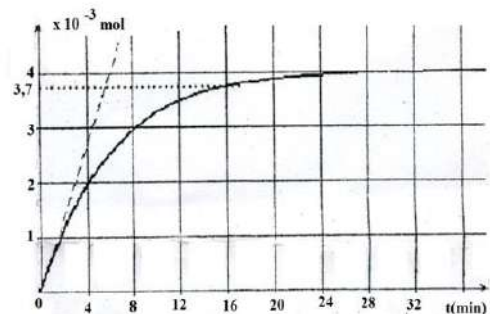
2.4 Définir le temps de demi réaction et déterminer sa valeur.

3. On refait l'expérience précédente mais, en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $C_1 = 0,05 \text{ mol/L}$ .

Préciser en le justifiant :

3.1 Si l'avancement  $x_f$  est modifiée ou non. Dans l'affirmative, calculer sa valeur.

3.2 Si la valeur du temps de demi-réaction, augmente ou diminue.



|                         |                    |   |  |          |                     |
|-------------------------|--------------------|---|--|----------|---------------------|
| Equation de la réaction |                    | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ |  |          |                     |
| Etat du système         | Avancement x (mol) | Quantité de matière (en mol)  |  |          |                     |
| $t_0$ (initial)         |                    | $C_1.V_1$   |  | En excès | Solvant<br>En excès |
| t(en cours)             |                    |   |  | En excès |                     |
| t(final)                |                    |   |  | En excès |                     |

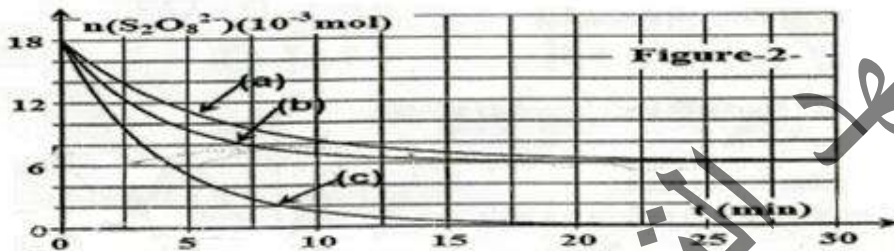
**Exercice 15:**

Les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxydent les ions iodure  $\text{I}^-$  selon une réaction lente et totale d'équation :



A la date  $t = 0$  min et à la température  $\theta_1$ , on mélange un volume  $V_1 = 50$  ml d'une solution peroxydisulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) de concentration  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 50$  ml d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire  $C_2$ .

La courbe (a) de la figure 2 représente l'évolution de la quantité de matière des ions peroxydisulfate au cours du temps.



1. En exploitant la courbe (a) :

- Calculer  $C_1$ .
- Justifier que l'ion iodure  $\text{I}^-$  est le réactif limitant.
- Déterminer l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
- Déduire la valeur de  $C_2$ .

2. Les courbes (b) et (c) de la figure 2 de la page annexe représentent l'évolution de la quantité des matières des ions peroxydisulfate au cours du temps pour les deux expériences suivantes :

**Expérience 1 :** On ajoute un catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}$ ) au mélange initial donnant la courbe (a).

**Expérience 2 :** On ajoute une quantité des ions iodure  $\text{I}^-$  au mélange initial donnant la courbe (a).

- La catalyse ainsi réalisée est elle homogène ou hétérogène ? Justifier.
- Attribuer à chaque courbe l'expérience correspondante. Justifier la réponse.
- Calculer la quantité de matière minimale des ions iodures  $\text{I}^-$  ajoutés dans l'expérience 2

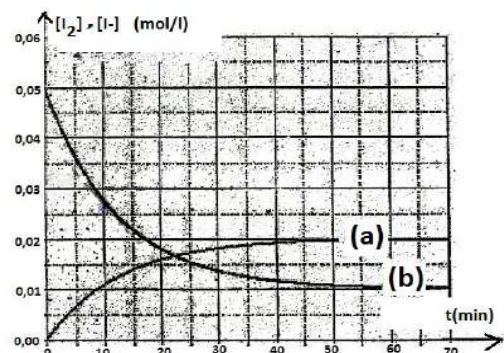
**Exercice 16:**

On étudie l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydation des ions iodure ( $\text{I}^-$ ) par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (eau oxygénée) en milieu acide.

L'équation chimique qui symbolise la réaction associée à la transformation chimique étudiée est :



A la date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 100$  ml d'une solution ( $S_1$ ) d'eau oxygénée de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 100$  ml d'une solution ( $S_2$ ) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire  $C_2$  et quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée.



Le suivi temporel de cette transformation chimique a permis de tracer, sur le graphe ci-dessous, les courbes représentant les variations de la molarité des ions iodure  $I^-$  et celles des molécules de diiode  $I_2$  en fonction du temps.

1. Associer, en le justifiant, chacune des courbes **(a)** et **(b)** à la grandeur qu'elle représente.
2. a- l'ion iodure ( $I^-$ ) est-il le réactif limitant ? Justifier la réponse.  
b- En exploitant le graphe, trouver les molarités initiales  $[I^-]_0$  et finale  $[I^-]_f$  des ions dans le mélange.  
c- Calculer la molarité initiale  $[H_2O_2]_0$  de l'eau oxygénée dans le mélange.  
d- Montrer alors que la concentration molaire de la solution ( $S_1$ ) est  $C_1 = 0,04 \text{ mol/L}$  et celle de la solution ( $S_2$ ) est  $C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$ .
3. a- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse volumique de  $I^-$  à l'instant  $t = 10 \text{ min}$  en déduire celle de  $I_2$  à cet instant.  
b- Comment varie la vitesse au cours du temps ? Interpréter cette variation.
4. a- Quelle est la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  ?  
b- Dire, en le justifiant, comment varie  $t_{1/2}$  si :  
-on abaisse la température du milieu réactionnel ?  
-on procède en présence d'ions  $Fe^{2+}$  comme catalyseur ?

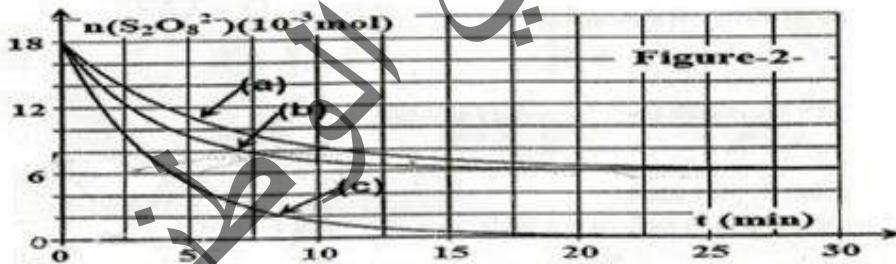
### Exercice 15:

Les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  oxydent les ions iodure  $I^-$  selon une réaction lente et totale d'équation :



A la date  $t = 0 \text{ min}$  et à la température  $\theta_1$ , on mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ ml}$  d'une solution peroxodisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) de concentration  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ ml}$  d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire  $C_2$ .

La courbe (a) de la figure 2 représente l'évolution de la quantité de matière des ions peroxodisulfate au cours du temps.



1. En exploitant la courbe (a) :
  - e) Calculer  $C_1$ .
  - f) Justifier que l'ion iodure  $I^-$  est le réactif limitant.
  - g) Déterminer l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
  - h) Déduire la valeur de  $C_2$ .
2. Les courbes (b) et (c) de la figure 2 de la page annexe représentent l'évolution de la quantité des matières des ions peroxodisulfate au cours du temps pour les deux expériences suivantes :
 

Expérience 1 : On ajoute un catalyseur ( $Fe^{2+}$ ) au mélange initial donnant la courbe (a).

Expérience 2 : On ajoute une quantité des ions iodure  $I^-$  au mélange initial donnant la courbe (a).

  - d- La catalyse ainsi réalisée est-elle homogène ou hétérogène ? Justifier.
  - e- Attribuer à chaque courbe l'expérience correspondante. Justifier la réponse.
  - f- Calculer la quantité de matière minimale des ions iodures  $I^-$  ajoutés dans l'expérience 2

**Exercice 16:**

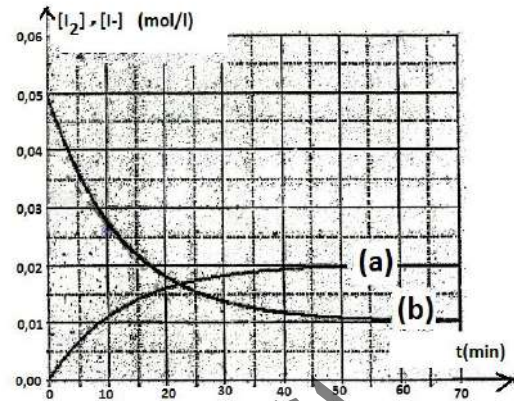
On étudie l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydation des ions iodure ( $I^-$ ) par le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (eau oxygénée) en milieu acide.

L'équation chimique qui symbolise la réaction associée à la transformation chimique étudiée est :



A la date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 100 \text{ ml}$  d'une solution ( $S_1$ ) d'eau oxygénée de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 100 \text{ ml}$  d'une solution ( $S_2$ ) d'iodure de potassium ( $KI$ ) de concentration molaire  $C_2$  et quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée.

Le suivi temporel de cette transformation chimique a permis de tracer, sur le graphe ci-dessous, les courbes représentant les variations de la molarité des ions iodure  $I^-$  et celles des molécules de diiode  $I_2$  en fonction du temps.



1. Associer, en le justifiant, chacune des courbes **(a)** et **(b)** à la grandeur qu'elle représente.

2. a- l'ion iodure ( $I^-$ ) est-il le réactif limitant ? Justifier la réponse.

b- En exploitant le graphe, trouver les molarités initiales  $[I^-]_0$  et finale  $[I^-]_f$  des ions dans le mélange.

c- Calculer la molarité initiale  $[H_2O_2]_0$  de l'eau oxygénée dans le mélange.

d- Montrer alors que la concentration molaire de la solution ( $S_1$ ) est  $C_1 = 0,04 \text{ mol/L}$  et celle de la solution ( $S_2$ ) est  $C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$ .

3.a- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse volumique de  $I^-$  à l'instant  $t = 10 \text{ min}$  en déduire celle de  $I_2$  à cet instant.

b- Comment varie la vitesse au cours du temps ? Interpréter cette variation.

4. a- Quelle est la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  ?

b- Dire, en le justifiant, comment varie  $t_{1/2}$  si :

-on abaisse la température du milieu réactionnel ?

-on procède en présence d'ions  $Fe^{2+}$  comme catalyseur ?



## *PARTIE III : CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES*

Chapitre VII : Solution Acide et Solution basique

Chapitre VIII : Couples acide/ base

Chapitre IX : Dosage Acide – Base

المجلة  
الكيميائية  
الوطنية

المعلا التريجوي الوطني

## CHAPITRE VII : Solution Acide et Solution basique



### Objectifs

- Mettre en évidence le caractère conducteur de l'eau.
- Mettre en évidence la présence d'ions en solution.
- Définir le pH d'une solution aqueuse ; définir un acide et une base.
- Définir un acide fort et une base forte.
- Donner les propriétés d'un acide fort et d'une base forte.
- Etre capable :
  - De calculer le pH d'un acide fort et d'une base forte.
  - De calculer le pH d'un mélange de deux acides forts, d'un mélange de deux bases fortes et d'un mélange acide fort et base forte.

## I - Solutions Acides et Solutions basiques

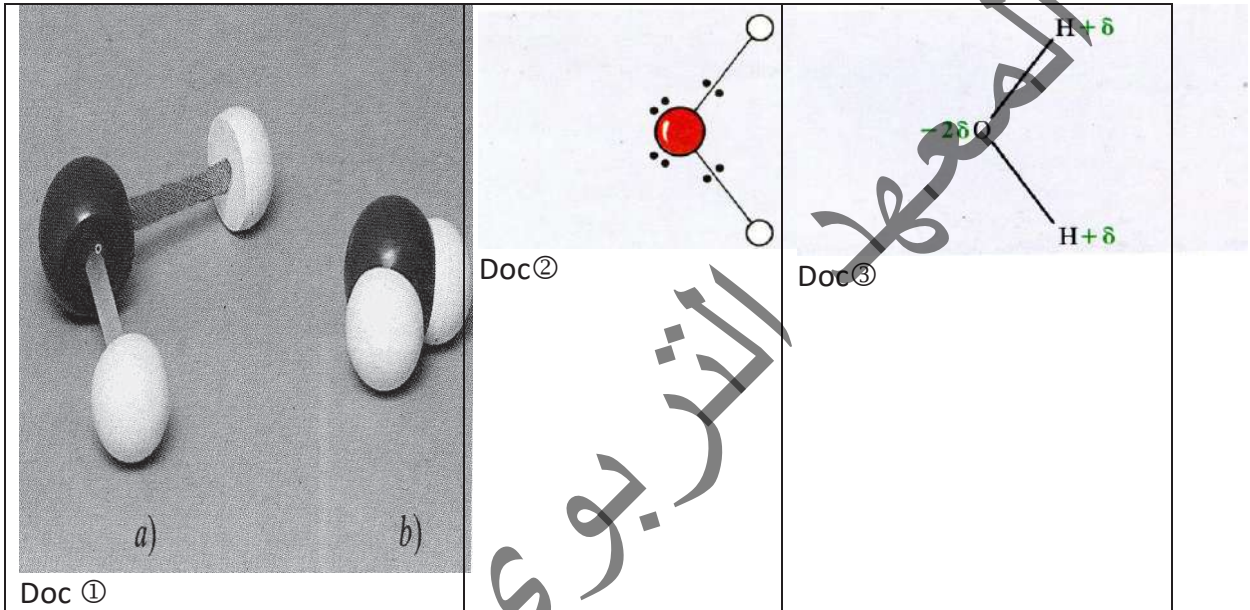
### 1. Structure de la molécule d'eau :

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

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

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

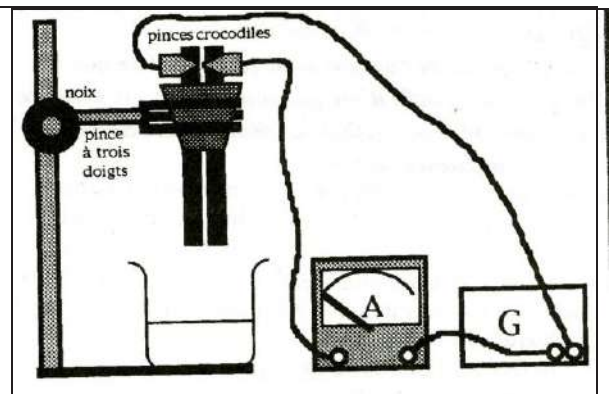
La liaison O-H est dite polarisée. Les molécules d'eau sont polaires. L'eau est un solvant polaire.



### 2. L'autoprotolyse de l'eau :

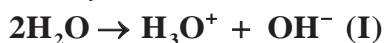
#### a) Expérience :

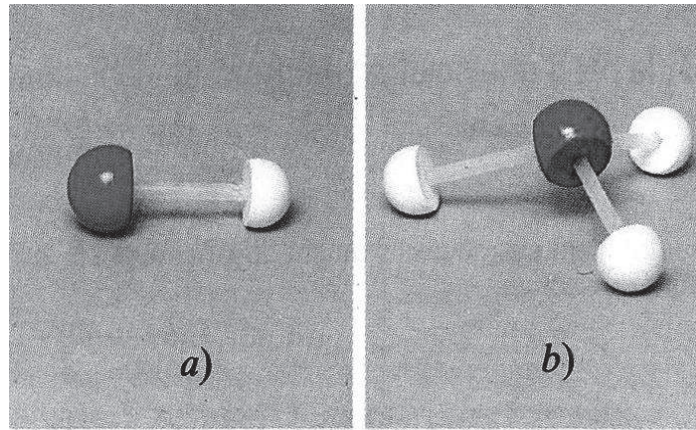
Introduire de l'eau dans un bécher. Plonger les deux électrodes de graphite (ou de platine) dans le bécher. Réaliser un circuit série générateur / interrupteur / électrode / eau / électrode / multimètre numérique (utilisé en ampèremètre) / générateur. Quand on ferme le circuit un courant très faible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



#### b. Interprétation :

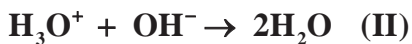
L'eau, même pure, n'est pas constituée uniquement de molécules. Les chocs entre molécules d'eau produisent des ions. L'eau pure est donc faiblement conductrice d'électricité.





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

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



Les réactions I) et II) se produisent simultanément : des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  disparaissent pour former des molécules d'eau et pendant le même temps des molécules d'eau s'ionisent pour reformer les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

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



Cette réaction connue sous le nom d'autoprotolyse de l'eau, fournit autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$ .

### 3. Produit ionique de l'eau :

La réaction d'autoprotolyse d'eau fournit autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$ .

A  $25^\circ\text{C}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.10^{-7} \text{ mol/l}$ .

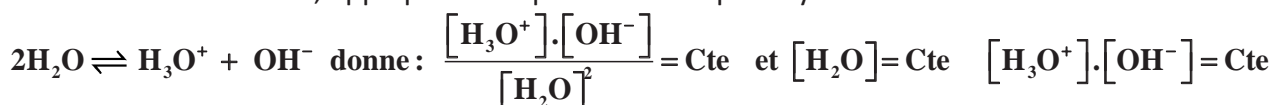
- Si on ajoute à l'eau pure des ions hydronium venant de l'extérieur, le nombre d'ions hydronium augmente mais les ions hydroxyde trouvant autour d'eux d'avantage d'ions hydronium réagissent et donc disparaissent plus vite. Le nombre d'ions hydroxyde présent à chaque instant diminue.

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1.10^{-7} \text{ mol/l}$  alors :  $[\text{OH}^-] < 1.10^{-7} \text{ mol/l}$

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

Si  $[\text{OH}^-] > 1.10^{-7} \text{ mol/l}$  alors  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.10^{-7} \text{ mol/l}$

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



Dans toute solution aqueuse, à une température donnée, le produit des concentrations des ions hydroniums  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  est constant. Ce produit appelé produit ionique de l'eau, est noté :  $K_e$ .  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  à  $25^\circ\text{C}$   $K_e = 1.10^{-14}$

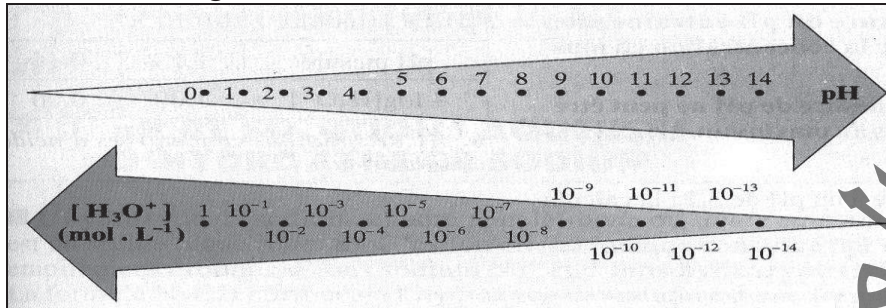
$\text{p}K_e = -\log K_e$  ou  $K_e = 1.10^{-\text{p}K_e}$  donc  $\text{p}K_e = 14$

#### 4. Le pH:

##### a). Définition:

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

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



##### b). Evaluation du pH:

- Le papier pH

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

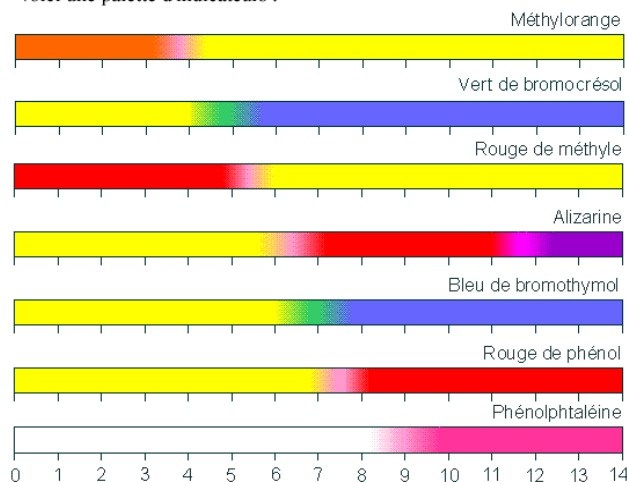


- Les indicateurs colorés

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

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

Voici une palette d'indicateurs :



- **pH-mètre**

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

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



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

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

Dans le cas des solutions très concentrées, il se produit d'importantes interactions entre les ions. Ces interactions font que la relation  $pH = -\log [H_3O^+]$  n'est plus applicable. Cette année, nous limiterons notre étude aux solutions diluées et nous admettrons que la relation  $pH = -\log [H_3O^+]$  peut toujours s'appliquer.

**Exemple :**

- $[H_3O^+] = 10^{-3} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-3} = 3$

- $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 2,67 \approx 2,7$

- $[OH^-] = 10^{-5} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} \Rightarrow pH = -\frac{\log K_e}{[OH^-]} = -\log K_e + \log [OH^-]$

$$pH = pK_e + \log [OH^-] = 9$$

**5. pH des solutions aqueuses :**

**a. Solution neutre :**

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

**b. Solution acide:**

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

**c. Solution basique :**

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

Alors  $[H_3O^+] < [OH^-]$  or  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$  d'où  $[H_3O^+]^2 < K_e$  Soit  $2 \cdot \log [H_3O^+] < \log K_e$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] > -\frac{1}{2} \cdot \log K_e \text{ soit, enfin } pH > \frac{1}{2} pK_e \text{ à } 25^\circ C \text{ } pH > 7$$

## 6. Loi de Le Chatelier

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

- La réaction  $C + D \rightarrow A + B$  est possible dans les mêmes conditions que  $A + B \rightarrow C + D$
- Lorsque les concentrations sont stables :
  - Aucun des composés en présence n'a totalement disparu.
  - Si on modifie la quantité de l'un des composés, les concentrations des autres varient
- Enfin  $\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = Cte$

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

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

### Loi de Le Chatelier :

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

## 7. Les Lois de Conservation :

### a. Electroneutralité :

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

**Exemple :** Solution de chlorure de sodium :

- Réactions :  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$      $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- Espèces chimiques:  $H_2O$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  et  $H_3O^+$
- Electroneutralité:

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

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

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

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

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

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

### b. Conservation de la matière :

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

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

**Exemple :**

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

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

$$\frac{2}{V} = \frac{n}{V} + \frac{n'}{V} \quad \text{Soit } C_{\text{total}} = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$



## Exercices d'application:

### Application :1

1°) A 25°C, une solution d'hydroxyde de sodium à un pH égal 11,8. En déduire les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

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

**Corrigé :**

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

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

La concentration en ion  $\text{OH}^-$  se calcule en utilisant la relation établie :

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

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

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

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

الجامعة الوطنية  
التربوي

## II - Acides forts et Bases fortes:

### 1. Acide fort : L'acide chlorhydrique

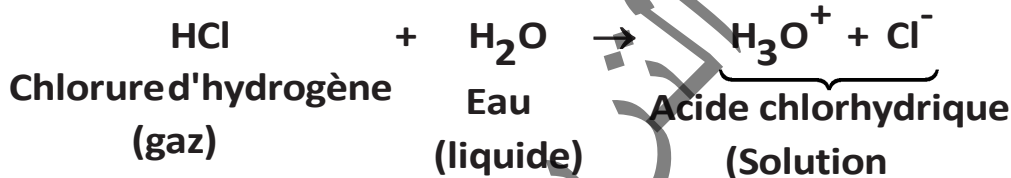
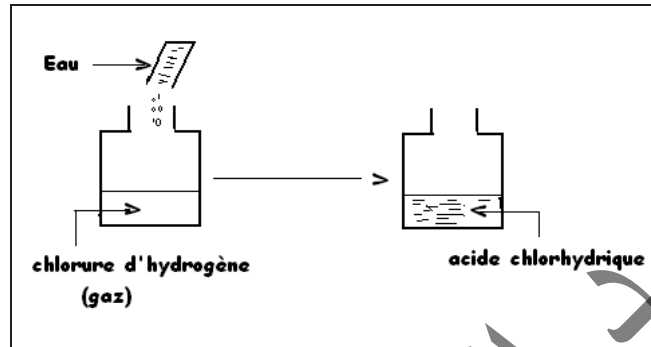
#### a. Rappels :

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

#### b. Nature de la solution obtenue : Etude qualitative :

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

#### Expérience :

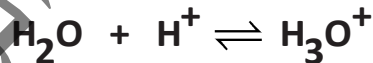


Cette réaction s'interprète bien à partir de la structure des molécules HCl et H<sub>2</sub>O, toutes deux sont polaires.

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



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



#### • Identification des ions de la solution :

- La solution obtenue colore en rouge l'hélianthine initialement jaune : Elle est donc acide (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)
- La solution obtenue donne un précipité blanc en présence d'ions Argent (Ag<sup>+</sup>) : Elle contient donc les ions chlorure (Cl<sup>-</sup>).

#### c. Etude quantitative de la solution d'acide chlorhydrique :

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

#### Exploisons cette mesure :

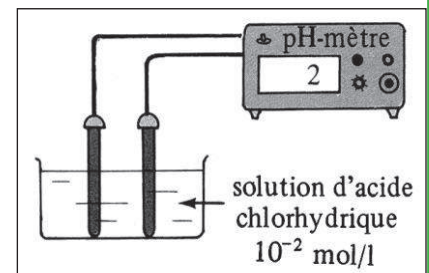
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité permet d'écrire:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \text{ d'où } [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]; [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ soit } [\text{Cl}^-] \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière:

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



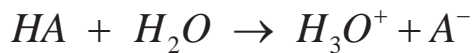
En divisant par le volume :

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

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

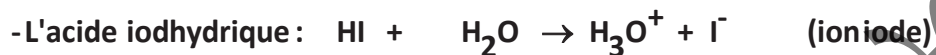
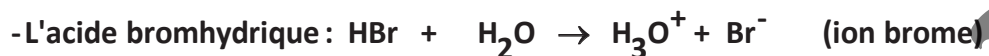
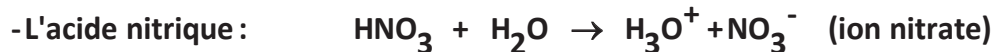
#### d. Généralisation :

- Un acide fort est toute espèce chimique capable de donner un ou plusieurs protons  $\text{H}^+$  et réagit totalement avec l'eau en donnant des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- L'équation de la réaction s'écrit :



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

Exemple :



- Une solution aqueuse d'acide fort est une solution dans laquelle les seuls acides présents sont l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'eau.
- Si la solution est suffisamment acide ( $\text{pH} < 6$ ) on peut considérer que les ions hydroniums fournis par l'eau sont négligeables devant ceux produits par l'acide.  
 $\text{pH} = -\log \text{Ca}$  avec  $\text{Ca}$  la concentration de l'acide fort.

**NB : On se limitera Seulement aux monoacides dans les exercices.**

## 2. Base forte : L'hydroxyde de sodium (soude).

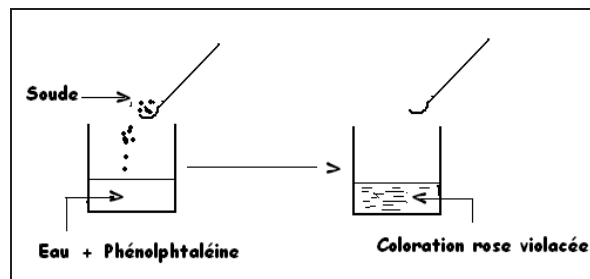
### a. Rappel :

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

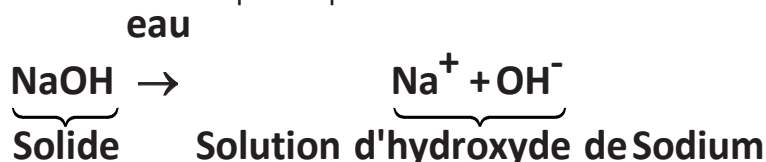
### b. Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium :

L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau : à  $25^\circ\text{C}$  un litre d'eau peut en dissoudre 27 moles, soit 1080g. Lors de la dissolution, l'édifice cristallin est détruit, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  étant hydraté et dispersé.

Expérience :



Le bilan de la dissolution est donné par l'équation

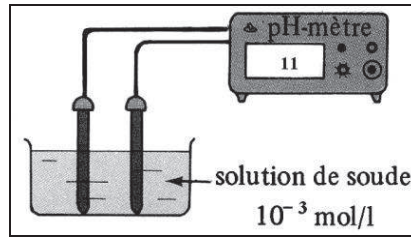


### Identification des ions $\text{Na}^+$ et $\text{OH}^-$

- Un fil de platine préalablement trempé dans une solution d'hydroxyde de sodium colore en jaune la flamme du bec bunsen : la solution contient des ions  $\text{Na}^+$ .
- Par addition de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium, à une solution de sulfate de cuivre (II), on fait apparaître un précipité d'hydroxyde de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  : la solution ajoutée contient des ions  $\text{OH}^-$ .

### c. Etude quantitative de la solution :

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



Exploitions cette mesure :

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

- Equation de l'électroneutralité:

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

- Conservation de la matière:

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

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

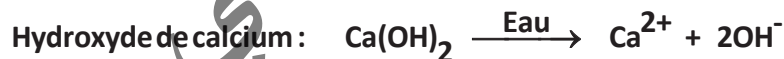
$$C_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+] + [\text{NaOH}] \text{ d'où } [\text{NaOH}] = C_{\text{NaOH}} - [\text{Na}^+] = 10^{-3} - 10^{-3} = 0.$$

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

### d. Généralisation :

- Une base forte est toute espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons  $\text{H}^+$  et réagit totalement dans l'eau en donnant des ions hydroxyde  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Exemple :



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

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

$$\text{pH} = 14 + \log C_b \text{ avec } C_b \text{ la concentration de la base forte.}$$

**NB : On se limitera Seulement aux monobases dans les exercices.**

## Exercices D'application

### Application 1 :

On dissout un volume  $V = 1,2$  L de chlorure d'hydrogène dans un volume  $V = 0,5$  L d'eau. (pas de variation de volume pendant la dissolution) . Calculer le pH de la solution.  $V_m = 24$  l/mol.

### Application 2 :

On mélange 100 ml d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 3$ , et 200 ml d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 5$ . Quel est la valeur du pH final.

### Application 3 :

1) Calculer le pH d'une base forte de concentration  $C = 10^{-5}$  mol/L

2) On mélange  $V_1 = 100$  ml de soude NaOH ( $C_1 = 10^{-3}$  mol/L) et  $V_2 = 50$  ml de potasse KOH ( $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Sachant que la potasse est une base forte, calculer le pH final ?

### Application 4 :

On mélange un volume  $V_a = 50$  mL de la solution acide à  $C_a = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> et un volume  $V_b = 100$  mL d'une solution de soude de concentration  $C_b = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Calculer le pH de la solution finale.

## Corrigé

### Application 1 :

$$(\text{gaz}) \rightarrow S \begin{cases} V = 0,5\text{l} \\ C = ? \\ \text{pH} = ? \end{cases}$$

Le nombre de mole dans le volume gazeux est  $n^\circ = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_m}$  et

le nombre de mole obtenu est  $n = C \cdot V$  et comme  $n^\circ = n$  on a :  $\frac{V_{\text{gaz}}}{V_m} = C \cdot V$

ce qui donne  $C = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_m \cdot V} = 0,1$  mol/l et  $\text{pH} = -\text{Log}C = 1$

### Application 2 :

$$S(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-) \begin{cases} V_1 = 100\text{ml} \\ \text{pH}_1 = 3 \end{cases} + S(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-) \begin{cases} V_2 = 200\text{ml} \\ \text{pH}_2 = 5 \end{cases}$$

Calculons  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  dans le mélange réalisé :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-\text{pH}_1} V_1 + 10^{-\text{pH}_2} V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 10^{-5} \cdot 200 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}(3,4 \cdot 10^{-4}) = 3,46$$

### Application 3 :

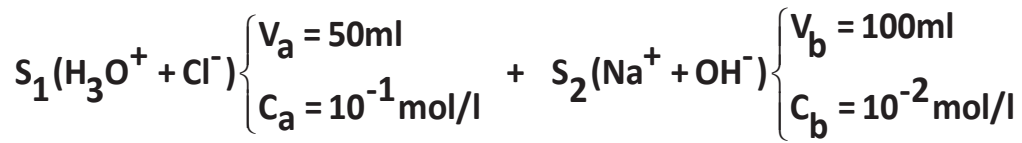
1)  $\text{pH} = 14 + \text{Log}C = 9$

$$2) S(\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \begin{cases} V_1 = 100\text{ml} \\ C_1 = 10^{-3} \text{ mol/l} \end{cases} + S(\text{K}^+ + \text{OH}^-) \begin{cases} V_2 = 50\text{ml} \\ C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \end{cases}$$

Calculons  $[\text{OH}^-]$  dans le mélange réalisé :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 + \text{Log}([\text{OH}^-]) = 11,12$$

**Application 4 :**

Calculons le nombre de mole  $n_a$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans  $S_1$  :  $n_a = C_a V_a = 5 \cdot 10^{-3}$  mol.

Calculons le nombre de mole  $n_b$  de  $\text{OH}^-$  dans  $S_2$  :  $n_b = C_b V_b = 1 \cdot 10^{-3}$  mol.

et comme  $n_a > n_b$  le milieu est acide donc la concentration restante est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} = 2,66 \cdot 10^{-2} \text{mol/l} \quad \text{donc } \text{pH} = -\text{Log}\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}\right) = 1,57$$

الجمهورية العربية السورية  
اللوطني

## Essentiel

### Préparation des solutions

- Loi de la dilution :  $C_0V_0 = C.V.$
- Loi de dissolution d'un gaz :  $\frac{V_{\text{gaz}}}{V_m} = C.V.$
- Loi de dissolution d'un solide :  $\frac{m}{M} = C.V.$
- Solution commerciale :  $C = \frac{d_{\text{eau}} \cdot P}{100.M}$  avec  $d_{\text{eau}} = 1000 \text{g/l}$
- Coefficient de dilution :

$$\beta = \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} = \frac{C_{\text{initiale}}}{C_{\text{finale}}}$$

### Solutions acide – Basique

- $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
- $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$

| Solution            | Acide fort   | Base forte  |
|---------------------|--|---|
| Définition          | Réaction totale en donnant les $\text{H}_3\text{O}^+$ ; $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$   | Réaction totale en donnant $\text{OH}^-$ ; $[\text{OH}^-] = C$  |
| Exemple             | HCl ; HBr ; HI   | NaOH ; KOH  |
| Réaction avec l'eau | $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$   | $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  |
| pH                  | $\text{pH} = -\text{Log}C_A \Rightarrow C_A = 10^{-\text{pH}}$   | $\text{pH} = 14 + \text{Log}C_B \Rightarrow C_B = 10^{\text{pH}-14}$  |
| Dilution            | Acide fort dilué :<br>$n^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = n^f(\text{H}_3\text{O}^+)$<br>$\text{pH}_f = \text{pH}_o + \text{log}n$<br>(n=10 dilué 10 fois)<br>(n=100 dilué 100 fois) | Base forte diluée :<br>$n^\circ(\text{OH}^-) = n^f(\text{OH}^-)$<br>$\text{pH}_f = \text{pH}_o - \text{log}n$<br>(n=10 diluée 10 fois)<br>(n=100 diluée 100 fois) |

## Exercices

### Exercice 1 :

On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique de  $\text{pH}=2,1$  obtenue en dissolvant un volume gazeux  $V$  de chlorure d'hydrogène.

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.
2. Déterminer la quantité  $n$ , d'ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) présents dans 1 L de solution.
3. Calculer le volume  $V$  de gaz dissout. Volume molaire  $V_m = 24 \text{ L/mol}$ .

### Exercice 2 :

L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  est un acide fort ;

- 1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de l'acide nitrique dans l'eau.
- 1.2 Un flacon commercial de 1L d'acide nitrique de densité 1,2 contient en masse 76% de  $\text{HNO}_3$ . Quelle est la concentration  $C$  de l'acide nitrique ?
- 1.3 On veut préparer 2L de solutions de  $\text{HNO}_3$  de  $\text{pH}=1,5$  Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

Données : H : 1g/mol ; O : 16g/mol ; N : 14g/mol Na : 23g/mol  $\rho(\text{eau}) = 1\text{g/cm}^3$

### Exercice 3 :

On dissout une masse  $m = 0,2 \text{ g}$  d'hydroxyde de sodium dans un volume  $V = 200 \text{ cm}^3$  d'eau pure.

1. Ecrire l'équation bilan de la dissolution.
2. Calculer le  $\text{pH}$  de la solution.
3. Quel volume d'eau faut-il ajouter à  $V_0 = 20 \text{ mL}$  de la solution précédente pour obtenir une solution à  $\text{pH} = 11$  ? Na=23g/mol O=16g/mol H=1g/mol

### Exercice 4 :

1. Rappeler la définition d'une base forte. Donner des exemples.
2. On prépare une solution aqueuse  $S_1$  en dissolvant  $16 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  de NaOH dans 1 litre d'eau pure.
  - 2-1 Ecrire l'équation de la dissolution dans l'eau
  - 2-2 Calculer la concentration  $C_1$  de cette solution.

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

- 2-3. En déduire la valeur du  $\text{pH}_1$  de cette solution.
4. On prend un volume  $V_1 = 20 \text{ ml}$  de la solution précédente et on lui ajoute un volume  $V_e$  d'eau pure pour obtenir une nouvelle solution  $S_2$  de  $\text{pH} = 11$ 
  - 4.1 Donner le nom de cette opération.
  - 4.2 Calculer le volume  $V_e$ .

### Exercice 5 :

Une solution A d'acide chlorhydrique à un  $\text{pH}$  égal à 1,3 à  $25^\circ\text{C}$

1. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution.
2. Calculer les concentrations molaires de ces espèces.
3. Quel volume  $V_e$  d'acide chlorhydrique gazeux, mesuré dans les conditions normales, faut-il dissoudre pour obtenir un volume  $V_A = 500\text{ml}$  de cette solution A, (Le volume molaire dans les conditions normales est  $22,4 \text{ l/mol}$ )
4. On veut préparer une solution B de  $\text{pH}=2$  et de volume  $V_B$ ; Quel volume d'eau  $V_e$  faut-il ajouter à  $V_A$  de la solution A pour obtenir  $V_B=1\text{L}$  de solution B ?

5. Montrer que le  $\text{pH}$  de la solution B peut s'écrire :  $\text{pH}_B = \text{pH}_A + \text{Log}\left(1 + \frac{V_e}{V_A}\right)$



**Exercice 6 :**

1. Rappeler ce qu'est un acide fort ; donner un exemple.
2. On dissout **3 L** de chlorure d'hydrogène dans **10 L** d'eau. Quel est le volume de la solution  
Quelle est la concentration en ion hydronium ? Quel est le pH ?
3. Rappeler ce qu'est une base forte et donner un exemple.
4. On dispose de **50 mL** de soude notée **S<sub>0</sub>** de concentration **0,01 mol L<sup>-1</sup>**. On ajoute **3 L** d'eau, soit **S** la solution obtenue. Quels sont les ions présents dans **S** ? Déterminer leurs concentrations et en déduire le pH de **S** et **S<sub>0</sub>**
5. On mélange **20 mL** d'acide chlorhydrique de concentration **0,01 mol L<sup>-1</sup>** avec **8 mL** de soude de concentration **5 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>**. Quel est le pH du mélange ?
6. On fait réagir **20 mL** d'acide chlorhydrique à **0,01 mol L<sup>-1</sup>** avec un volume **V<sub>b</sub> mL** de soude à **5 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>** pour obtenir un mélange de **pH=7**. Quelle est la valeur de **V<sub>b</sub>**.

المصطفى  
التربوي  
الوطني

المعلا التريبوي الوطني

## CHAPITRE VIII : Couples acide/ base



### Objectifs

- Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide-base.
- Déterminer le pKa d'un couple acido-basique.
- Savoir calculer la concentration molaire d'une espèce chimique en solution.
- Savoir calculer la concentration molaire d'une espèce chimique en solution.
- Savoir la force d'un acide ou d'une base.
- Etre capable :
  - De comparer les forces de différents acides et de différentes bases faibles et les classer, à partir de la table des  $K_a$ .
  - De définir le coefficient d'ionisation  $\alpha$  d'un acide ou d'une base faible.
  - D'expliquer l'influence de la dilution sur le degrés d'ionisation  $\alpha$  d'un acide ou d'une base faible.
- Représenter et interpréter le domaine de prédominance d'un couple acide/base.

## I - L'acide faible

### 1. L'acide éthanóïque :

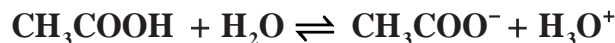
Au dessus de 17°C l'acide éthanóïque pure est un liquide incolore non conducteur d'électricité et très caustique. Il est, en effet, uniquement constitué de molécules.

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

### 2. La solution aqueuse d'acide éthanóïque :

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

Versons à présent quelques gouttes de B.B.T. dans une solution diluée d'acide éthanóïque. L'indicateur vire du vert au jaune. La solution est donc acide : elle contient plus d'ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  que l'eau pure.



Des molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  réagissent avec des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner des ions hydroniums  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

### 3. Coefficient d'ionisation :

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

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

### 4. Etude quantitative de la solution d'acide éthanóïque :

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

- Exploitation de la mesure du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \approx 4.10^{-4} \text{ mol/l}$$

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

$$\text{D'où à } 25^\circ\text{C} \quad [\text{OH}^-] = 2,5.10^{-11} \text{ mol/l} \quad [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Equation d'électroneutralité:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{or} \quad [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{donc} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.10^{-4} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière:

$$C = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad \text{soit} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-2} - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 9,6.10^{-3} \text{ mol/l}$$

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4.10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 9,6.10^{-3} \text{ mol/l}$$

- Coefficient d'ionisation:

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} = \frac{4.10^{-4}}{10^{-2}} = 4.10^{-2} \quad \alpha = 4\%$$

Conclusion:

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

## 5. Le couple acide éthanoïque-ion éthanoate

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



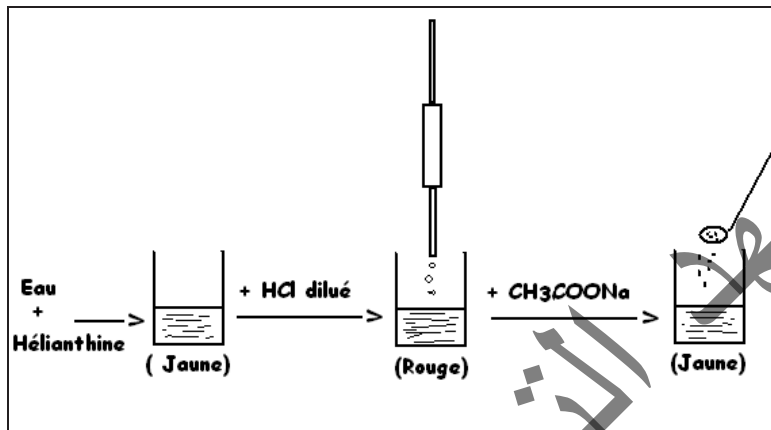
L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate forment un couple acide-base. Les deux espèces sont dites acide et base "conjugués"



## 6. Mise en évidence de l'équilibre chimique :

### a. Réaction Inverse :

- Expérience :

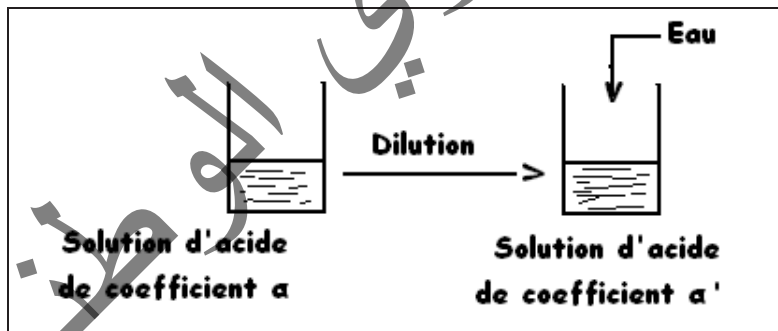


L'addition d'éthanoate de sodium fait disparaître l'excès d'ions hydronium. Les ions sodium étant spectateurs, il s'agit d'une réaction des ions éthanoate.



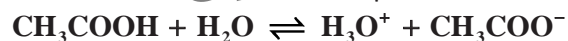
### b. Déplacement de l'équilibre :

- Expérience:



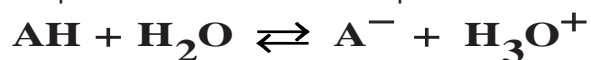
Quand on ajoute de l'eau (dilution), le coefficient d'ionisation augmente : la réaction donnant les ions devient plus importante.

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



## 7) Tableau d'avancement

Soit l'équation de la réaction chimique d'un acide faible avec l'eau :



| Etat   | Avancement         | AH                     | H <sub>2</sub> O | A <sup>-</sup>   | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> |
|--|--------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| Quantités de matière dans l'état initial (t=0)           | X=0                | C.V                    | solvant          | 0                | 0                             |
| Quantités de matière en cours de transformation (t)      | X                  | C.V - X                | solvant          | X                | X                             |
| Quantités de matière dans l'état final (t <sub>f</sub> ) | X=X <sub>f</sub>   | C.V - X <sub>f</sub>   | solvant          | X <sub>f</sub>   | X <sub>f</sub>                |
|  | X=X <sub>max</sub> | C.V - X <sub>max</sub> | solvant          | X <sub>max</sub> | X <sub>max</sub>              |

- L'avancement final  $X_f$  d'une réaction est l'avancement mesuré lorsque plus aucune évolution du système chimique n'est observée :  $X_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot v = 10^{-\text{pH}} \cdot v$
- L'avancement maximal  $X_{\text{max}}$  d'une réaction est l'avancement de la réaction lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.
- L'avancement maximal  $X_{\text{max}}$  est l'avancement pour lequel le réactif limitant a totalement disparu au cours de la transformation :  $C.V - X_{\text{max}} = 0 \Rightarrow X_{\text{max}} = C.V$
- Taux d'avancement final : Le taux d'avancement final se note:

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot v}{C.V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$$

### Exercices d'application :

#### Application 1 :

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

#### Application 2 :

Montrer que le pH d'un acide faible AH de concentration C, faiblement dissocié ( $[A^-] \ll [AH]$ ) peut s'écrire :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \text{Log}C)$ .

#### Application 3 :

Montrer que la variation de pH d'un acide faible AH de concentration C, faiblement dissocié peut s'écrire :  $\Delta\text{pH} = \frac{1}{2}\text{Log}(n)$

#### Application 4 :

Une solution aqueuse  $S_1$  d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , de concentration massique  $C_m = 1,22 \text{ g.L}^{-1}$  a un pH égal à 3,1.

- 1) Calculer la concentration molaire volumique  $C_1$  en soluté apporté de la solution  $S_1$ .
- 2) Dans la suite on prendra  $C_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a) Ecrire l'équation de la réaction associée à la mise en solution de l'acide benzoïque.

b) En raisonnant sur un volume  $V = 200$  mL de la solution  $S_1$  calculer l'avancement maximal  $X_{\max}$  qui serait obtenu si la réaction était totale et calculer l'avancement final  $X_f$  réellement observé.

c) Compléter numériquement le tableau descriptif de l'évolution du système ci-dessous et calculer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction. Conclure.

3) A partir de la solution  $S_1$ , on prépare un volume  $V = 200$  mL d'une solution  $S_1'$  d'acide benzoïque de concentration molaire volumique  $C_1' = 1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en soluté apporté. Le pH prend la valeur  $\text{pH}_1' = 3,6$ .

a) Quelle volume  $V_0$  de solution  $S_1$  faut-il prélever pour préparer la solution  $S_1'$ . Avec quel instrument faut-il effectuer ce prélèvement et dans quel récipient va-t-on préparer la solution  $S_1'$  ?

b) Calculer le nouveau taux d'avancement final  $\tau_1'$  de la réaction entre l'acide et l'eau dans la solution  $S_1'$ . Conclure sur l'influence de la dilution.

4) Si on ajoute un peu de benzoate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) dans la solution  $S_1$ , le pH augmente. Interpréter cette variation du point de vue microscopique.

5) a) Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide benzoïque/ion benzoate.

b) Démontrer que  $K_a = \frac{C_1 \tau_1^2}{1 - \tau_1}$ . Cette formule confirme-t-elle la conclusion de la question 3.b ?

| Date       | Avancement (mmol) | Quantités (mmol)                     |                         |                                       |                           |
|------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
|            |                   | $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ | $n(\text{H}_2\text{O})$ | $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$ | $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ |
| t=0        | 0                 |                                      | Excès                   |                                       |                           |
| T          | x                 |                                      | Excès                   |                                       |                           |
| t $\infty$ | $X_{\max}$        |                                      | Excès                   |                                       |                           |
|            | $X_f$             |                                      | Excès                   |                                       |                           |

### Application 5

1) On prélève  $V_0$  d'une solution d'acide carboxylique AH de concentration  $C_0$ . On lui ajoute un volume  $V$ (ml) d'eau. Soit  $C$  la concentration de la nouvelle solution. Etablir la relation entre  $C$ ;  $C_0$ ;  $V$  et  $V_0$

2) L'acide carboxylique est très particulièrement dissocié dans le domaine d'étude.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  de son équilibre d'ionisation.

b) -En faisant des approximations nécessaires, montrer que  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$ .

c) Etablir la relation entre le pH, le pKa et C.

3) Soit  $\alpha_0$  le coefficient d'ionisation avant dilution et  $\alpha$  le coefficient d'ionisation après dilution.

Montrer que  $\alpha = \alpha_0 \sqrt{1 + \frac{V}{V_0}}$

## Corrigé

### Application 1 :

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

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

- Equation d'électroneutralité:

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

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

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

- Conservation de la matière:

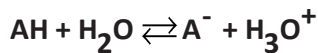
$$C = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ soit } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 1,33 \text{ mol/L}$$

- Coefficient d'ionisation:

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

### Application 2 :

Soit la réaction de l'acide faible AH avec l'eau :



- Bilan qualitatif :  $\{\text{H}_3\text{O}^+; \text{A}^-; \text{AH}; \text{OH}^-; \text{H}_2\text{O}\}$

- Loi de l'électroneutralité :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \text{ or } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$

- Loi de conservation de la matière :  $C = [\text{A}^-] + [\text{AH}] \text{ or } [\text{A}^-] \ll [\text{AH}] \Rightarrow [\text{AH}] = C \quad (2)$

- En remplaçant (1) et (2) dans la relation  $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log}\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$  on trouve:  $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}\right)$

ce qui donne  $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Log}C \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{log}C)$

### Application 3 :

$$\text{AH} \begin{cases} C_0 \\ \text{pH}_0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C \\ \text{pH} \end{cases} \text{ comme la solution est diluée } n \text{ fois } C = \frac{C_0}{n}$$

et comme l'acide est faiblement dissocié on a  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{Log}C) \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{Log}\frac{C_0}{n})$

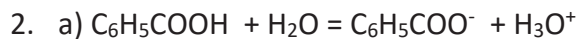
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{Log}C_0 + \text{Log}n) \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{Log}C_0) + \frac{1}{2}\text{Log}n \text{ ce qui donne: } \text{pH} = \text{pH}_0 + \frac{1}{2}\text{Log}n$$

$$\Delta\text{pH} = \frac{1}{2}\text{Log}n$$



**Application 4**

$$1. C_1 = \frac{C_m}{M} = \frac{1,22}{122} = 1.10^{-2} \text{ mol/l}$$



$$b) \text{ Calcul de } x_{\max} : 2,00 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,00 \text{ mmol.}$$

$$\text{calcul de } x_f : x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+] \cdot V$$

$$\text{or : } [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow x_f = 10^{-pH} \cdot V$$

$$\text{soit : } x_f = 10^{-3,1} \times 2,00 \times 10^{-1} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol ou } 1,6 \times 10^{-1} \text{ mmol.}$$

c)

| Date       | Avancement (mmol)          | Quantités (mmol)           |           |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
|            |                            | $n(C_6H_5COOH_{(aq)})$     | $n(H_2O)$ | $n(C_6H_5COO_{(aq)})$      | $n(H_3O^+)$                |
| t=0        | 0                          | $n_0 = C_1 \cdot V = 2,00$ | Excès     | 0                          | 0                          |
| t          | x                          | $2,00 - x$                 | Excès     | x                          | x                          |
| t $\infty$ | $x_{\max} = 2,00$          | 0                          | Excès     | $x_{\max} = 2,00$          | $x_{\max} = 2,00$          |
|            | $x_f = 1,6 \times 10^{-1}$ | $2,00 - x_f = 1,84$        | Excès     | $x_f = 1,6 \times 10^{-1}$ | $x_f = 1,6 \times 10^{-1}$ |

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n(H_3O^+)_f}{n^{\circ}} = \frac{[H_3O^+] \cdot V}{C_1 \cdot V} = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3,1}}{1.10^{-2}} = 8.10^{-2} = 8\%$$

Le taux d'avancement final est inférieur à 1 : la réaction est limitée.

$$3.a) \text{ Une dilution ne modifie pas les quantités de matière : } C_1 \cdot V_0 = C_1' \cdot V \Rightarrow V_0 = \frac{C_1' \cdot V}{C_1} = 20 \text{ ml}$$

- on prélève avec une pipette

- on prépare la solution dans une fiole jaugée.

3.b) Par un raisonnement analogue à celui de la question 2.d, on trouve

$$\tau_1' = \frac{10^{-pH_1'}}{C_1'} = \frac{10^{-3,6}}{1.10^{-3}} = 25.10^{-2} = 25\% \quad \tau_1' > \tau_1 : \text{ la dilution favorise la dissociation de l'acide.}$$

4. Une augmentation de pH signifie une diminution de la concentration et donc de la quantité d'ion hydronium : la réaction dont l'équation se trouve en 2.a a donc évolué dans le sens inverse. Le fait de rajouter un peu de benzoate de sodium augmente la probabilité de chocs efficaces entre les ions hydronium et les ions benzoate : la réaction évolue dans le sens inverse.

5.a) la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide benzoïque/ion benzoate est la constante d'équilibre associée à la mise en solution de l'acide dans l'eau.

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$b) K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[C_6H_5COOH]} \quad \text{et } \tau_1 = \frac{[H_3O^+]}{C_1} \Rightarrow [H_3O^+] = \tau_1 \cdot C_1$$

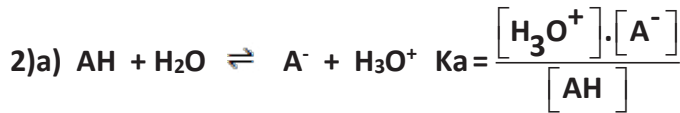
la concentration de la matière permet d'écrire :

$$[C_6H_5COOH] = C_1 - [H_3O^+] = C_1 - C_1 \tau_1 = C_1 (1 - \tau_1) \Rightarrow K_a = \frac{C_1 \cdot \tau_1^2}{1 - \tau_1}$$

L'examen de la formule précédente montre que, pour un acide donné ( $K_a$  constant),  $\tau$  est une fonction décroissante de  $C$  : la dilution favorise la dissociation de l'acide.

### Application 5 :

$$1) \begin{cases} C_0 \\ V_0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C \\ V_0 + V_e \end{cases} \quad C_0 \cdot V_0 = C(V_0 + V)$$



b) Bilan qualitatif:  $\{\text{H}_3\text{O}^+, \text{A}^-, \text{AH}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}\}$

E.E.N:  $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$   $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$  milieu suffisamment acide

CM:  $C = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$   $[\text{AH}] = C - [\text{A}^-]$   $\rightarrow [\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$  Acide faiblement dissocié

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$$

$$c) K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \Rightarrow \log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \log C$$

$$\log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - \log C$$

$$-\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log C$$

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

3)

$$\alpha_0 = \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{\sqrt{K_a C_0}}{C_0} = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C} = \frac{\sqrt{K_a C}}{C} = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (2)$$

$$(1) \frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\sqrt{\frac{K_a}{C}}}{\sqrt{\frac{K_a}{C_0}}} = \sqrt{\frac{C_0}{C}}$$

$$\text{et } C_0 V_0 = C(V + V_0) \text{ ce qui donne } \frac{\alpha}{\alpha_0} = \sqrt{\frac{C(V + V_0)}{C V_0}} = \sqrt{1 + \frac{V}{V_0}} \Rightarrow \alpha = \alpha_0 \sqrt{1 + \frac{V}{V_0}}$$

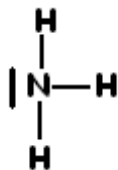
## II. Base faible:

### 1. Ammoniac:

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

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

- FB :  $\text{NH}_3$
- FD :



Réaction de l'ammoniac avec l'eau :

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



Ammoniac                  ion ammonium

### 3. Coefficient d'ionisation:

Le coefficient d'ionisation  $\alpha$  est le rapport de la quantité des molécules d'ammoniac dissociées à la concentration initiale de l'ammoniac :  $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C}$

### 4. Etude quantitative de la solution:

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

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

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

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

- **Electroneutralité:**

En négligeant la molarité en  $\text{H}_3\text{O}^+$  devant celle en  $\text{OH}^-$

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

- **Conservation de la matière:**

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

Les molécules  $\text{NH}_3$  constituent une population majoritaire alors que les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{OH}^-$  forment une population minoritaire. On dit que la solution d'ammoniac est faiblement basique.

- **Coefficient d'ionisation :**

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

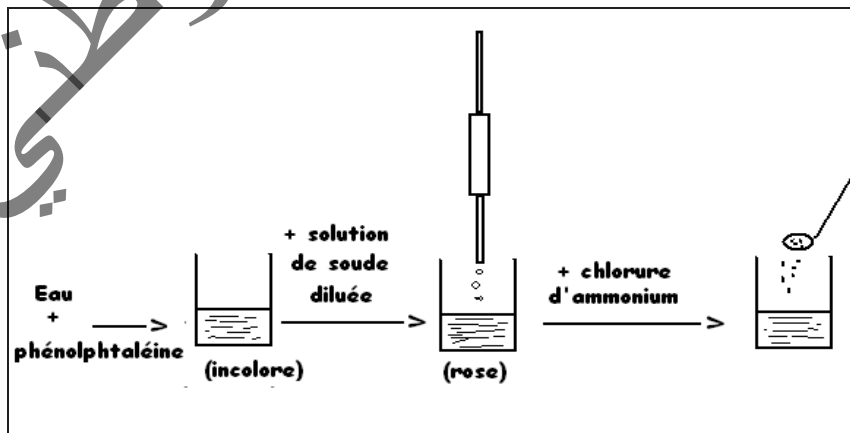
- **Conclusion:**

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

### 5. Mise en évidence de l'équilibre :

#### a. Réaction inverse :

- **Expérience :**

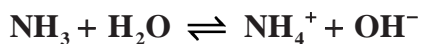


L'addition de chlorure d'ammonium fait disparaître l'excès d'ions hydroxyde. Les ions chlorure étant spectateurs, il s'agit d'une réaction des ions ammonium.



**b. Déplacement de l'équilibre :**

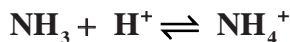
Quant on ajoute de l'eau, le coefficient d'ionisation augmente : la réaction donnant les ions devient plus importante. La réaction de l'ammoniac et de l'eau est un équilibre chimique :

**6. Couple ion ammonium-ammoniac :**

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



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

**7. Quelques définitions :**

- un acide est une espèce susceptible de céder au moins un proton  $\text{H}^+$ .

Exemple :



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

- une base est une espèce susceptible de capter au moins un proton  $\text{H}^+$ . Exemple :



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

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



Un couple acide base est toujours noté acide/base.

**8) Constante d'acidité :**

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



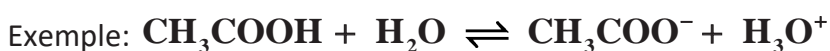
Lors de la mise en solution d'un acide faible, les concentrations des espèces en équilibre sont liées par une constante d'équilibre  $K_A$  appelée constante d'acidité du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  ou constante de dissociation de l'acide  $\text{AH}$  dans l'eau.

Par définition, la constante d'acidité du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  s'écrit :

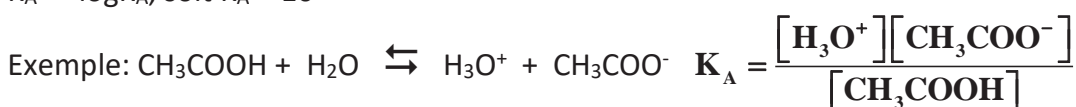
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad K_A \text{ ne dépend pas de la température.}$$

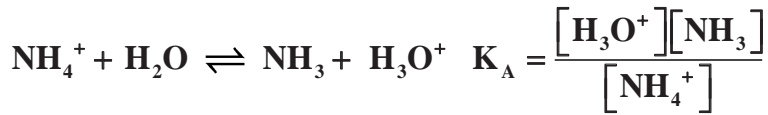
On définit aussi le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  par la réaction :  $\text{p}K_A = -\log K_A$ , soit

$$K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$



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





### 9) Réaction entre pH et pK<sub>A</sub>:

A partir de l'expression de la définition de  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ , on peut écrire l'équation :

$$-\log K_A = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

En utilisant les définitions du pH et du pK<sub>A</sub>, on obtient une réaction très importante pour

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

### Exercice d'application :

#### Application 1 :

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

#### Application 2 :

Montrer que le pH d'une base faible B de concentration C, faiblement dissociée ( $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ ) peut s'écrire :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{Log}C + \text{pK}_e)$ .

#### Application 3 :

Montrer que la variation de pH d'une base faible B de concentration C, faiblement dissociée peut s'écrire :  $\Delta\text{pH} = -\frac{1}{2}\text{Log}(n)$

### Corrigé :

#### Application 1 :

$$\text{pH} = 12,15 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12,15} = 7,57 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

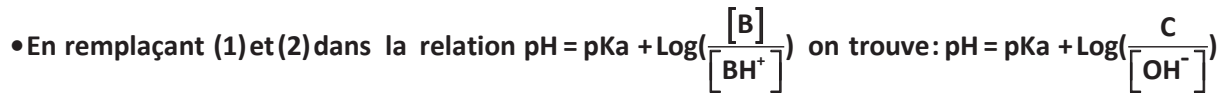
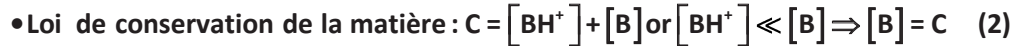
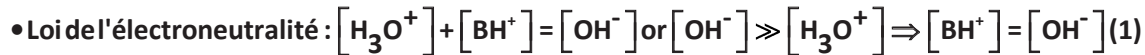
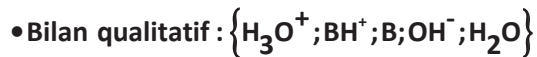
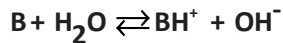
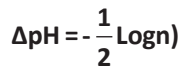
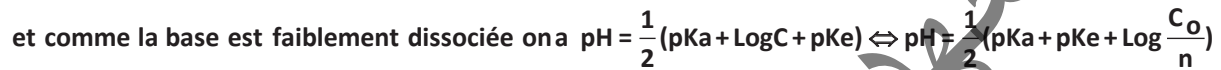
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-(\text{pK}_e - \text{pH})} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{or} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \quad \text{donc} \quad [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad C = \frac{d \cdot \rho \cdot P}{100 \cdot M} = 10,82 \text{ mol/L}$$

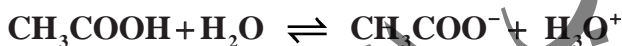
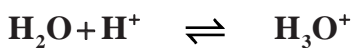
$$C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad \text{soit} \quad [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] \approx 10,82 \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{10,82} = 0,13 \cdot 10^{-2} = 0,13 \%$$

**Application 2 :****Application 3 :****III. Réaction Acide Base:**

Une réaction acide base est un transfert de protons.

**Exemple :**

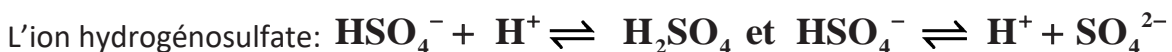
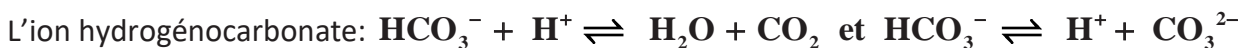
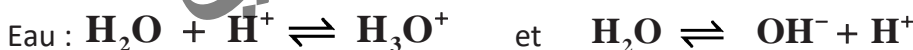


- Exemple:

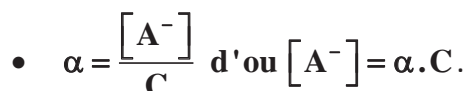
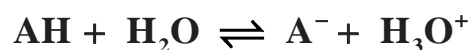
**IV. Ampholyte**

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

**Exemple :**

**V. Forces relatives des acides faibles:****1. Force d'un acide faible :**

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



- Conservation de la matière :  $C = [A^-] + [AH]$  donc  $[AH] = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha)$ .
- Constante d'acidité:  $K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+] \cdot \alpha}{(1 - \alpha)}$ .
- Electroneutralité:  $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

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

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \text{ et } [H_3O^+] \approx [A^-] \text{ de sorte que } [H_3O^+] \approx \alpha \cdot C \text{ et } K_A = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

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

- **Conséquences:**

①  $\alpha$  Augmente si C diminue.

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

②  $\alpha$  est grand si le  $K_A$  est grand (ou le  $pK_A$  est petit)

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

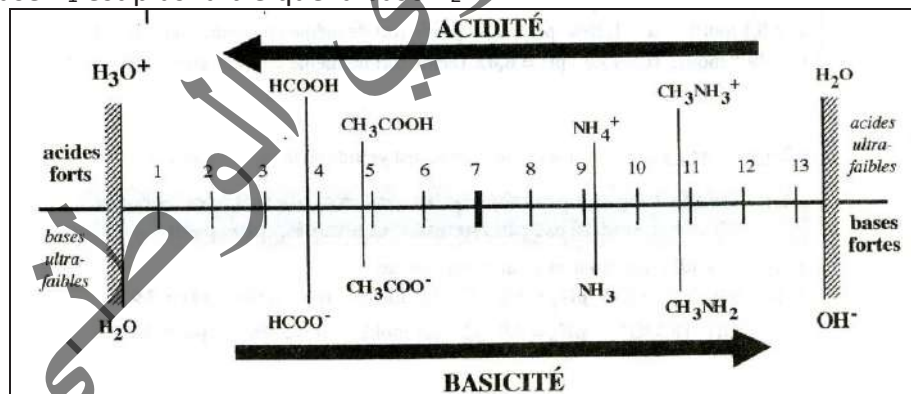
## 2. Force d'une base faible :

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

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

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

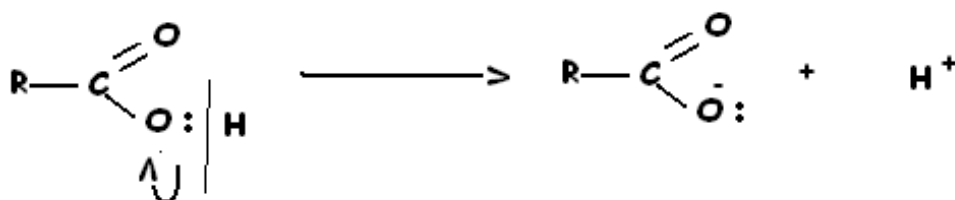
Pour deux couples acide/base,  $A_1/B_1$  et  $A_2/B_2$ , si l'acide  $A_1$  est plus fort que l'acide  $A_2$ ,  $pK_{A1} < pK_{A2}$  et la base  $B_1$  est plus faible que la base  $B_2$ .



## 3. Interprétation :

### a. Cas des acides carboxyliques :

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

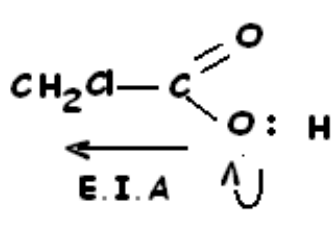
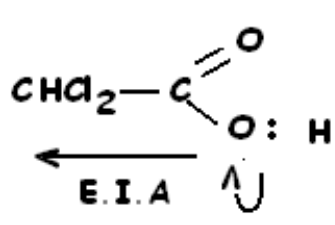
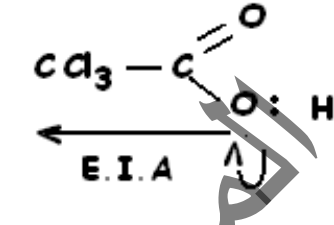


Le radical R- intervient en favorisant ou en défavorisant cette rupture.

**a-1) Effet inductif attractif :**

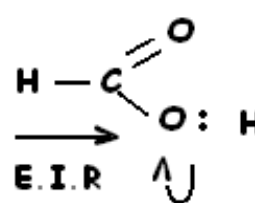
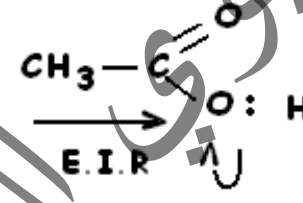
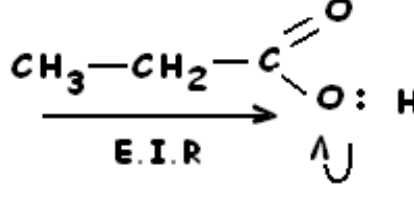
si le radical R contient un ou des atomes électronégatifs (atomes attracteurs d'électrons) comme F, Cl ; Br, I...

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

| Acide chloroéthanoïque  | Acide dichloroéthanoïque  | Acide trichloroéthanoïque  |
|---|---|--|
|  |  |  |
| pKa = 2,9   | pKa = 1,3   | Pka = 0,7  |

**a-2) Effet inductif répulsif :**

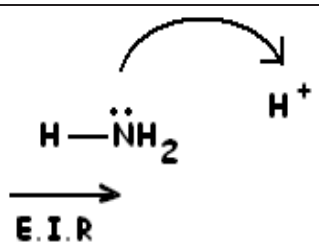
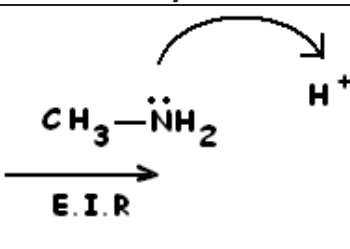
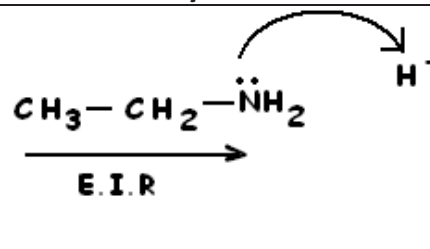
si le radical R contient un ou des atomes peu électronégatifs (atomes donneurs d'électrons) comme C et H, il va repousser le doublet d'électron de la liaison R-C ; ce déplacement d'électrons de liaison se fera sentir de proche en proche et induira un déplacement du doublet de liaison O-H vers l'hydrogène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

| Acide méthanoïque   | Acide éthanoïque  | Acide propanoïque  |
|---|---|--|
|  |  |  |
| pKa = 3,8   | pKa = 4,8   | Pka = 4,9  |

**b. Cas des bases azotés :**

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

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

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



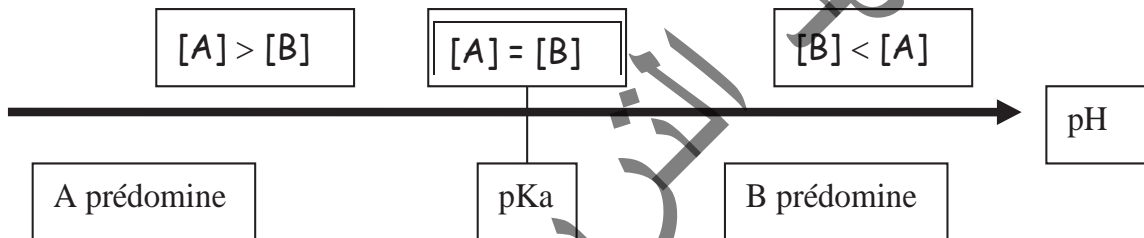
### VI. Domaine de prédominance :

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

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

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

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



## Essentiel

| Solution                | Acide faible  | Base faible   |
|-------------------------|---|---|
| Définition              | Réaction partielle en donnant les $H_3O^+$<br>$[H_3O^+] < C \Rightarrow pH > -\log C$ | Réaction partielle en donnant $OH^-$<br>$[OH^-] < C \Rightarrow pH < 14 + \log C$           |
| Exemple                 | $RCOOH$ : $HCOOH$ ; $CH_3COOH$  | $NH_3$ ; $CH_3NH_2$   |
| Réaction avec l'eau     | $RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$                                     | $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$<br>$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ |
| pH                      | $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$ si $[A^-] \ll [AH]$                                 | $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$ si $[BH^+] \ll [B]$                                |
| Dilution                | $\alpha = \frac{[RCOO^-]}{C}$   | $\alpha = \frac{[BH^+]}{C}$   |
| Constante d'acidité     | $K_a = \frac{[H_3O^+][RCOO^-]}{[RCOOH]}$  | $K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$  |
| Conservation de matière | $C = [RCOO^-] + [RCOOH]$  | $C = [BH^+] + [B]$  |
| Relation d'Henderson    | $pH = pK_a + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$   | $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$   |
| Taux d'avancement final | $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$                                    | $\tau_f = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{10^{pH-14}}{C}$  |

## Exercices:

### Exercice 1 :

On possède une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,15 \text{ mol/l}$  et de volume  $V = 120 \text{ mL}$ . On prélève  $20 \text{ mL}$  de cette solution que l'on ajoute à  $80 \text{ mL}$  d'eau. Calculer la molarité de toutes les espèces en solution et le pH de la nouvelle solution.

### Exercice 2 :

Calculer la constante d'acidité et le  $pK_a$  d'un monoacide faible AH dans une solution aqueuse de concentration  $0,10 \text{ mol/l}$  ;  $pH = 3,6$ .

### Exercice 3 :

Une solution d'ammoniac dans l'eau a un pH égal à  $11,2$  à  $25^\circ\text{C}$ .

- 1/ Faire le bilan qualitatif et quantitatif des espèces chimiques dans la solution.
- 2/ Calculer la concentration initiale en ammoniac. Le  $pK_a$  du couple ion ammonium-ammoniac sera égal à  $9,2$ .

### Exercice 4 :

On mesure le pH d'une solution  $S_1$  d'acide formique  $\text{HCOOH}$  à  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ , on trouve  $pH_1 = 2,9$ . On dilue dix fois la solution  $S_1$ , le pH de la solution  $S_2$  obtenue est  $pH_2 = 3,4$ .

1. L'acide formique est-il un acide fort ? Justifier.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
3. Identifier le couple acide/base mis en jeu.
4. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution  $S_1$ .  
En déduire le coefficient d'ionisation  $\alpha_1$ .
5. Déterminer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution  $S_2$ .  
En déduire le coefficient d'ionisation  $\alpha_2$ .
6. Comparer  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Conclure

### Exercice 5 :

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

1. Le pH de la solution A est  $2,9$ . Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide éthanoïque.
2. A un volume  $V$  de la solution A, on ajoute un volume  $(2V)$  d'eau. Le pH de la solution obtenu est  $3,1$ , calculer la nouvelle valeur  $\alpha'$  de  $\alpha$ .
3. On mélange maintenant  $50 \text{ cm}^3$  de la solution A et  $100 \text{ cm}^3$  de la solution B. Le pH du mélange vaut  $2,15$ , calculer la nouvelle valeur  $\alpha''$  de  $\alpha$ .
4. Comparer les valeurs de  $\alpha$   $\alpha'$   $\alpha''$ . Expliquer ces résultats en utilisant la loi des équilibres.

### Exercice 6 :

1. On dissout  $2,46 \text{ g}$  de cristaux d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dans  $0,3 \text{ L}$  d'eau distillée.

- 1.1 Calculer la concentration de la solution ainsi obtenue.
- 1.2 Le pH de cette solution vaut  $8,9$  à  $25^\circ\text{C}$ , l'éthanoate de sodium est-il une base faible ou forte ? Justifier la réponse.
2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanoate de sodium et l'eau. Préciser les couples acide mis en jeu dans la réaction

### Exercice 7 :

1. Une solution d'acide méthanoïque de concentration  $0,1 \text{ mol/l}$  a un  $pH = 2,4$ .

- a) Ecrire l'équation de l'ionisation de l'acide méthanoïque dans l'eau.
- b) Donner le couple Acide /base correspondant à l'acide méthanoïque.
- c) Calculer les molarités des espèces chimiques présentes dans la solution.

- d) Calculer la valeur de la constante d'acidité  $K_a$  et du  $pK_a$  du couple.  
 e) Calculer le coefficient d'ionisation.
2. Un mélange de 50 ml de la solution d'acide méthanoïque de concentration 0,1 mol/l et de 50 ml d'une solution de méthanoate de sodium de concentration 0,2 mol/l a un  $pH=4,1$ .
- a) Ecrire l'équation de la réaction entre le méthanoate de sodium et l'eau. Préciser les couples acide-base mis en jeu dans la réaction.  
 b) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes.  
 c) Retrouver la valeur du  $pK_a$  calculée au 1) d).

### Exercice 8 :

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

1. Calculer le nombre de mole d'ion d'hydronium contenu dans un volume de  $20\text{cm}^3$  de chaque solution.  
 2. On dilue  $20\text{cm}^3$  de chaque solution avec de l'eau pure jusqu'à l'obtention de  $200\text{cm}^3$  de solution. La dilution de la solution  $S_1$  donne une solution  $S'_1$  de  $pH_1 = 3,5$  et celle de  $S_2$  donne une solution  $S'_2$  de  $pH_2 = 4$ .

2.1 Calculer les nombres  $n_1$  et  $n_2$  de mole

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

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

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

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

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

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

### Exercice 9 :

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

A : Solution de chlorure de sodium

B : Solution d'hydroxyde de sodium

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

D : Solution d'acide éthanoïque (acide acétique)

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

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

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

2.

**2-1)** Faire le bilan quantitatif des espèces chimiques présentes dans le **bécher N°4**.

**2-2)** En déduire le **pKa** du couple acide éthanoïque-ion éthanoate.

**2-3)** Calculer le pourcentage de molécules d'acide éthanoïque dissociées par rapport au nombre de molécules introduites (coefficient d'ionisation)

3. On mélange la solution du **bécher N°5** avec celle du **bécher N°4**. On obtient ainsi **100ml** de solution de **pH= 3,55**.

**3-1)** Faire le bilan quantitatif des espèces chimiques présentes dans le mélange.

**3-2)** Calculer le nouveau coefficient d'ionisation de l'acide éthanoïque.

**3-3)** Comparer les coefficients d'ionisation des questions 2 et 3 et interpréter.

### Exercice 10 :

Une solution S d'ammoniac **NH<sub>3</sub>** de concentration **C=10<sup>-2</sup> mol/l** a un **pH=10,6**.

1. Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique relatif à la dissociation de l'ammoniac dans l'eau.

2.a) Montrer que le taux d'avancement final de cette réaction est donnée par la relation :

$$\tau = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C}$$

b) En déduire que **NH<sub>3</sub>** est faiblement ionisé dans la solution S.

3.a) En utilisant des approximations que l'on précisera, montrer que la constante d'acidité **Ka** du couple vérifie la relation :  $\frac{K_e}{K_a} = C \cdot \tau^2$

b) Déduire de cette relation, l'expression du **pKa** de ce couple en fonction de **C, pKe et pH**.

c) Calculer la valeur du **pKa**.

### Exercice 11 :

A la température de 25°C et par dissolution de deux acides **A<sub>1</sub>H** et **A<sub>2</sub>H** séparément dans l'eau, on prépare deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de même concentration **C<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>** de pH respectivement **pH<sub>1</sub> = 2,9 et pH<sub>2</sub> = 2**.

On prélève **50 ml** de chacune des deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) et on lui ajoute **450 ml** d'eau distillée.

Les pH des nouvelles solutions sont respectivement **pH<sub>1</sub>' = 3,4 et pH<sub>2</sub>' = 3**.

1°) a) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort en fonction de la concentration C de la solution.

b) En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution **10 fois** d'une solution de monoacide fort.

2°) a) Comparer les forces relatives des acides **A<sub>1</sub>H** et **A<sub>2</sub>H** et déduire que l'un est fort l'autre est faible.

b) Calculer la valeur commune à **C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>**.

3°) On considère la solution de l'acide faible.

a) Montrer que l'on peut écrire, avec une approximation : **pH=1/2(pKa - logC)**.

a) Calculer le **pKa** de l'acide.

**b) A 20 ml** de la solution de cet acide on ajoute un volume d'eau **V<sub>e</sub>**, on remarque que le pH varie de **0,2**.

c-1- Dire si cette variation est une augmentation ou une diminution. Justifier.

**Exercice 12**

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel lors de l'ajout d'un volume  $V_b$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration  $C_B=0,02 \text{ mol/l}$ , à un volume  $V_A=20\text{ml}$  d'une solution S d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_A=0,01\text{mol/l}$  et( de  $pH_0$ . On porte, dans le tableau ci-dessous, les résultats des mesures relatives à sept points H,I,J,K,L,M et N de la courbes  $pH=f(VB)$

| point   | H   | I   | J   | K   | L   | M    | N    |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| VB (ml) | 0   | 2   | 5   | 8   | 10  | 12   | 14   |
| pH      | 3,4 | 4,2 | 4,8 | 5,4 | 8,3 | 11,1 | 11,5 |

- Préciser la valeur de  $pH_0$  et en déduire que l'acide éthanóique est un acide faible.
- Définir l'équivalence acido-basique.
  - Préciser, en le justifiant, le point correspondant au point d'équivalence ainsi que celui correspondant au point de demi-équivalence parmi ceux figurant dans le tableau précédent.
  - En déduire la valeur du  $pK_a$  du couple acide/base correspondant à l'acide éthanóique.
- Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'acide éthanóique par l'hydroxyde de sodium.
  - Justifier le caractère basique au point d'équivalence.
  - Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute un volume  $V_e$  d'eau distillée au volume  $V_A$  de la solution S précédente et on refait le dosage avec la même solution d'hydroxyde de sodium. Le pH initial du mélange réactionnel vaut dans ce cas:  $pH'_0=3,7$ . On suppose que l'acide éthanóique de concentration  $C_A$  demeure faible et- son pH vérifie la relation

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A).$$

- On donne :  $V_e = \alpha V_A$  ou  $\alpha$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $pH_0$  et  $pH'_0$ . Calculer alors  $V_e$ .
- Préciser, en le justifiant et sans faire de calcul, si à la suite de cette dilution, les grandeurs suivantes restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution :
  - le volume de la base ajouté pour atteindre l'équivalence ;
  - le pH à la demi-équivalence ;
  - le pH à l'équivalence.

**Exercice N°13:**

On dispose de deux solutions aqueuses d'acides :

- ( $S_1$ ) : une solution aqueuse d'acide  $A_1H$  (acide fort).
- ( $S_2$ ) : une solution aqueuse d'acide  $A_2H$  (acide faible).

On mesure, à l'aide d'un pH-mètre, le pH de ces deux solutions pour les valeurs de la concentration  $C$  variant entre  $10^{-1} \text{ mol/L}$  et  $10^{-4} \text{ mol/L}$ . Ces résultats ont permis de tracer les courbes (A) et (B) donnant les variations du pH en fonction de  $(-\log C)$  pour chaque solution.

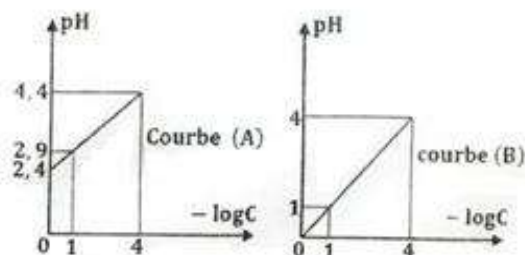
1°) a) Justifier que la courbe (B) correspond à l'acide  $A_1H$ .

b) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide  $A_1H$  dans l'eau.

2°) Etablir l'équation numérique de la courbe correspondante à l'acide  $A_2H$ .

3°) a) Dresser le tableau d'avancement volumique relatif à l'acide  $A_2H$ .

b) Etablir l'expression du pH de la solution ( $S_2$ ) en fonction de  $pK_a$  et  $C$ .



4°) Déterminer la valeur du  $pK_a$  de l'acide  $A_2H$ .

5)

a) Dresser le tableau d'avancement volumique relatif à l'acide  $A_2H$ .

b) Montrer que  $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$

#### Exercice N°14:

Toutes les expériences sont réalisées à  $25^\circ C$ , température à la quelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de même  $pH = 11$  et de concentrations respectives,  $C_1$  et  $C_2$ . ( $S_1$ ) est une solution aqueuse d'une monobase forte  $B_1$  et ( $S_2$ ) est une solution aqueuse d'une monobase faible  $B_2$ .

1.a) Calculer la valeur de  $C_1$ .

b) Justifier que  $C_2 > C_1$ .

2.a). Ecrire l'équation de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.

b). Dresser le tableau descriptif en avancement volumique noté  $\gamma$ , relatif à la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.

c). Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau, en fonction de  $pH$ ,  $pK_e$  et  $C_2$ .

3). On prélève de la solution ( $S_2$ ) un volume  $V_0 = 10 \text{ ml}$  que l'on dilue  $n$  fois en y ajoutant un volume  $V_e$  d'eau distillée. On obtient une solution ( $S'_2$ ) de  $pH' = 10,65$  et de concentration  $C'_2$ . On suppose que la base  $B_2$  est faiblement dissociée dans la solution ( $S'_2$ ) et que son  $pH'$  est donné par l'expression :

$$pH' = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C'_2)$$

Montrer que  $n \approx 5$ . En déduire la valeur de  $V_e$ .

4) Le taux d'avancement final de la réaction de base  $B_2$  avec l'eau après dilution vaut  $\tau'_f = 3,5 \cdot 10^{-2}$

a) Déterminer la valeur de  $C'_2$  et en déduire celle de  $C_2$ .

b) Calculer la valeur du  $pK_a$  du couple  $B_2H^+/B_2$ .

#### Exercice N°15:

On considère une solution ( $S_1$ ) d'un acide  $A_1H$  de concentration molaire  $C_1 = 0,1 \text{ mol/l}$  et  $pH_1 = 2,9$ .

I) 1) Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha_1$  de la réaction de l'acide  $A_1H$  avec l'eau et vérifier que  $A_1H$  est un acide faible.

2) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de  $A_1H$  avec l'eau.

3) Etablir l'expression de la constante d'acidité  $Ka_1$  relative au couple  $A_1H/A^-$ , en fonction de  $C_1$  et  $\alpha_1$  en précisant l'approximation utilisée.

4) En déduire que :  $Ka_1 = 1,58 \cdot 10^{-5}$ .

II. On dilue un volume  $V_1 = 20 \text{ ml}$  de ( $S_1$ ) en ajoutant un volume  $V_e$  d'eau, on obtient une solution ( $S'_1$ ) de concentration molaire  $C'_1$  et de  $pH'_1 = 3,2$ .

1) Montrer que :

$$\frac{V'_1}{V_1} = 10^{2(pH'_1 - pH_1)}$$

2) Déterminer la valeur de  $V_1'$  et en déduire de  $C_1'$ .

III) On considère une solution ( $S_2$ ) d'un acide faible  $A_2H$  de concentration molaire  $C_2 = 0,2$  mol/l et de  $pH_2 = 2,75$ . La constante d'acidité relative au couple  $A_2H / A_2^-$  est notée  $Ka_2$ .

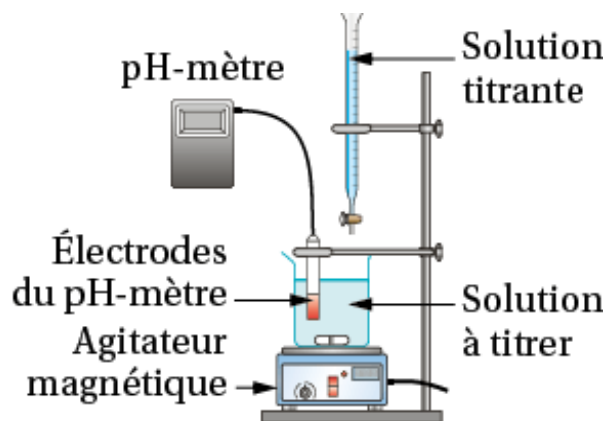
1) Déterminer la valeur de  $Ka_2$

2) Montrer que les deux acides étudiés  $A_1H$  et  $A_2H$  représentent en fait le même acide.

المعهد  
التربوي  
الوطني



## CHAPITRE IX : Dosage Acide – Base



### Objectifs

- Montrer les caractéristiques des réactions acide/base.
- Comprendre le principe d'un dosage acide-base.
- Comprendre la notion d'équivalence.
- Etre capable d'écrire l'équation du dosage.
- Savoir repérer l'équivalence sur la courbe de dosage.
- Savoir déterminer graphiquement la valeur du pKa.
- Savoir déterminer la concentration de l'espèce chimique dosée.
- Définir une solution tampon ; définir un indicateur coloré.

## I – Dosage Acide fort/base forte:

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

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

- **Equation de la réaction** :

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



Seuls les ions  $\text{OH}^-$  réagissent avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour former de l'eau. En effet, les ions  $\text{Na}^+$  ne pourraient réagir qu'avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former l'espèce  $\text{NaOH}$ , or  $\text{NaOH}$  est totalement ionisé. De même, les ions  $\text{Cl}^-$  sont sans action sur les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

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

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

### b. Point d'équivalence :

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions Stoechiométriques de la réaction de dosage. L'équivalence est donc obtenue lorsque la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  ajoutés est égale à la quantité d'ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  initialement présent dans le bécher.

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

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

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

De ces égalités, nous déduisons la relation :

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

### c. Emploi d'indicateurs colorés :

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

- **Choix de l'indicateur coloré :**

- **Espèce chimique à l'équivalence** :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_E + [\text{Na}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E + [\text{OH}^-]_E \text{ se simplifie alors et s'écrit } [\text{H}_3\text{O}^+]_E = [\text{OH}^-]_E$$

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

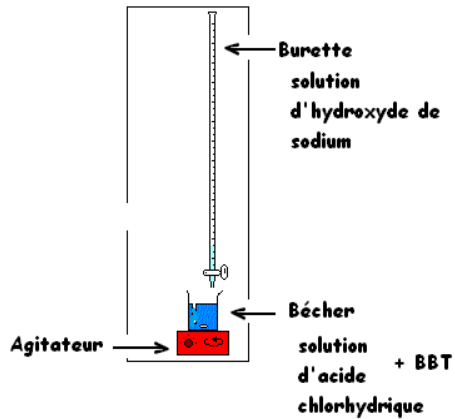
Zone de virage des indicateurs colorés les plus courants.

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

## 2. Etude expérimentale :

### a. Dosage colorimétrique :

#### - Dispositif expérimental :



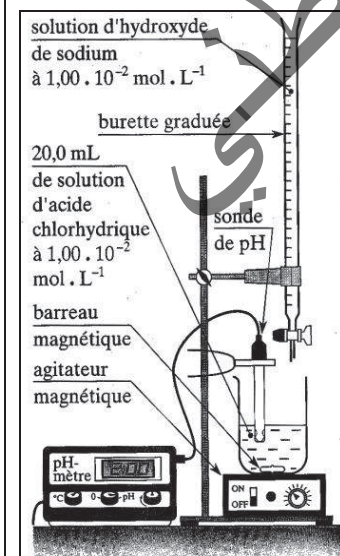
#### - Manipulation :

- Verser 20 ml de solution d'acide chlorhydrique à  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/l dans le bécher (volume mesuré précisément à la pipette jaugée). Ajouter l'indicateur coloré.
- S'assurer que le robinet de la burette est fermé. En utilisant un bécher, verser la soude à  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/l dans la burette en dépassant le zéro. Placer le bécher au dessous et faire couler un peu de solution pour mettre au zéro. Fermer le robinet.
- Verser 1 ml de soude. Agiter. Recommencer. 1 ml avant d'atteindre le volume équivalent ralentir le versement jusqu'au gouttes à gouttes.
- Noter le volume de soude versé à l'équivalence.

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

### b. Dosage pH-métrique : Courbe de dosage.

#### - Dispositif expérimental :



#### - Manipulation :

Recommencer exactement la même manipulation. Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de mesurer le pH de la solution après chaque ajout de solution de NaOH. Un agitateur magnétique assure l'homogénéisation du mélange. Après avoir noté le pH initial, ajoutons progressivement la solution d'hydroxyde de sodium et relevons la valeur du pH après chaque ajout.

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

• **Résultats :**

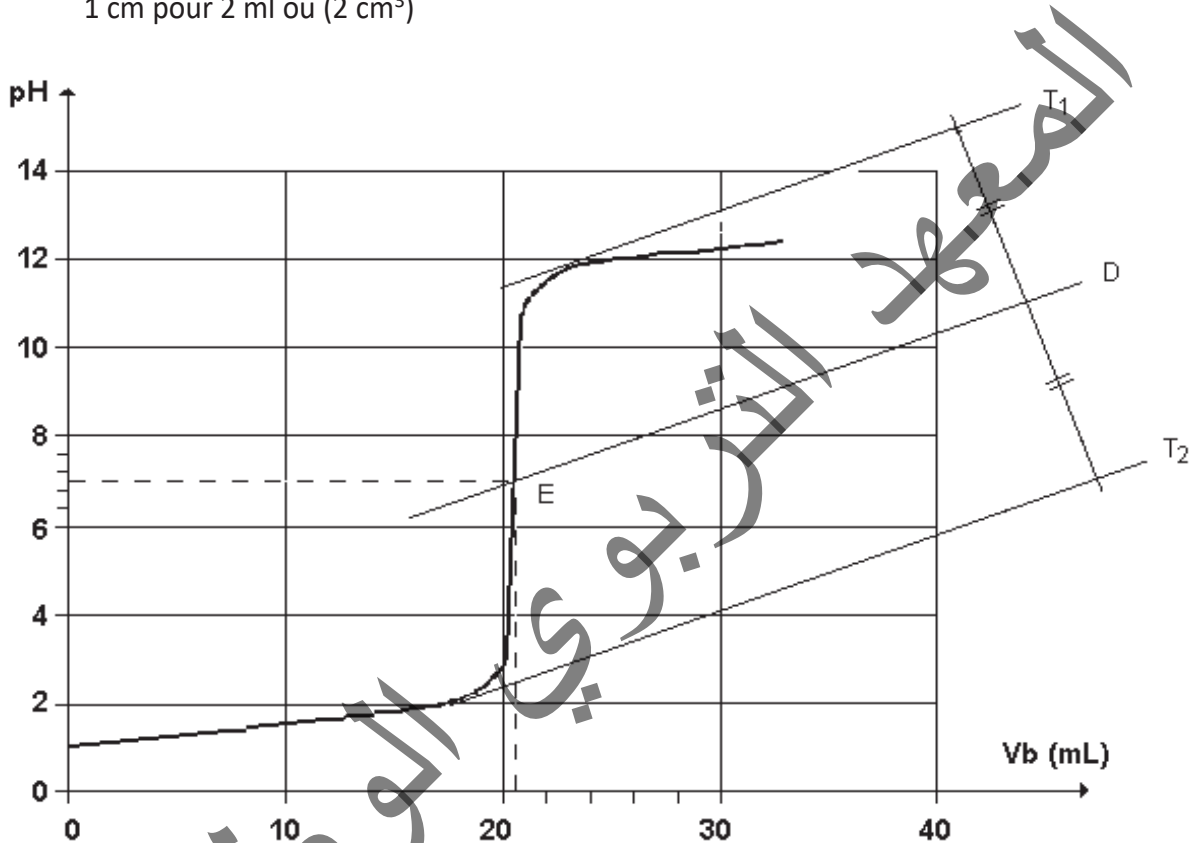
|                    |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |      |    |
|--------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|----|
| $V_{B\text{cm}^3}$ | 0 | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  | 12  | 14  | 16  | 18  | 18,5 | 19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

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

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

Echelle : 1 cm pour 1 unité de pH

1 cm pour 2 ml ou ( $2\text{ cm}^3$ )



• **Détermination du point d'inflexion par la méthode des tangentes :**

- Tracer une droite tangente à la courbe au milieu de la partie incurvée la plus haute.
- Tracer une droite parallèle à la 1<sup>ère</sup> et tangente à la courbe en un point de la partie incurvée la plus basse.
- Tracer deux segments quelconques joignant ces deux parallèles (de préférence éloignés l'un de l'autre).
- Marquer les milieux de ces segments. Tracer la droite passant par ces deux points.
- Cette droite coupe la courbe en un point E qui est le point d'inflexion.

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

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

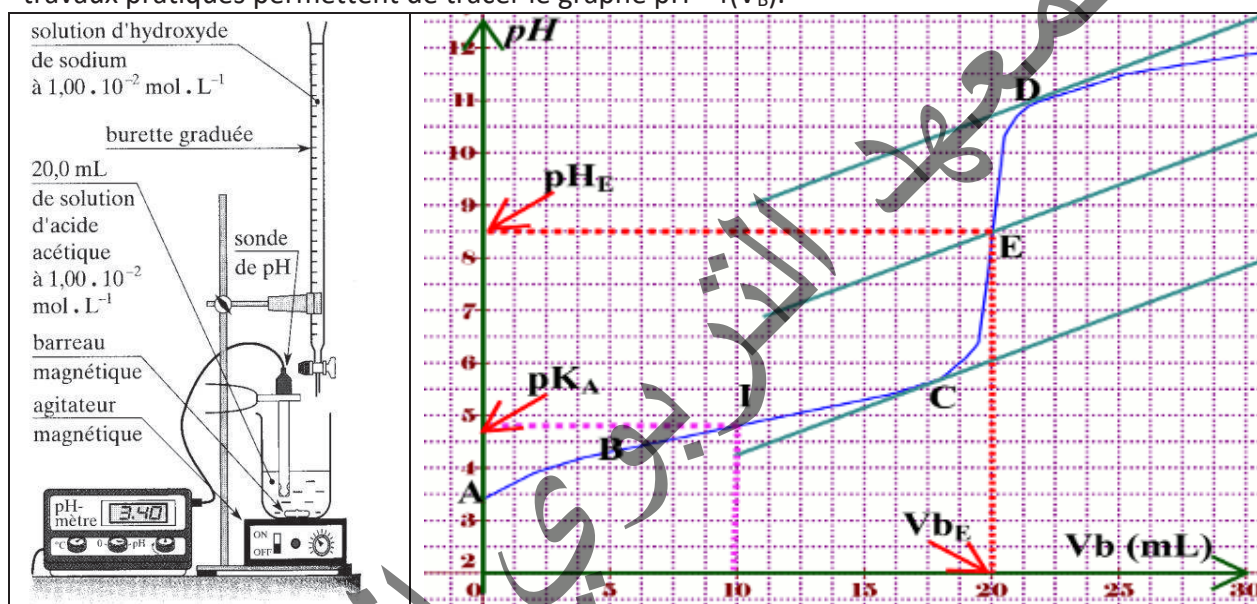
La courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  présente trois parties distinctes :

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

## II. Dosage d'une solution d'acide éthanóique par la soude :

### 1. Etude expérimentale :

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



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

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

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

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

### 3. Equivalence :

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

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

- **Définition :**

A l'équivalence l'acide éthanóïque et les ions hydroxydes ont été mélangé dans les proportions stoechiométriques :  $n_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{(\text{OH}^-) \text{ int roduits à l'équivalence}}$

Nous pouvons écrire :  $n_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} = C_A \cdot V_A$  et  $n_{(\text{OH}^-) \text{ int roduits à l'équivalence}} = C_B \cdot V_{BE}$

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

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

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

- **pH à l'équivalence :**

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

#### 4. Demi équivalence :

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

En ce point, la quantité d'ions hydroxydes introduites  $n_{i(\text{OH}^-)}$  est égale à la moitié de la quantité d'acide acétique  $n_0$  introduit au départ.

Nous pouvons écrire, à la demi-équivalence :

$$n_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = n_{i(\text{OH}^-)} = \frac{n_0}{2} \text{ et } n_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} - n_{i(\text{OH}^-)} = \frac{n_0}{2}.$$

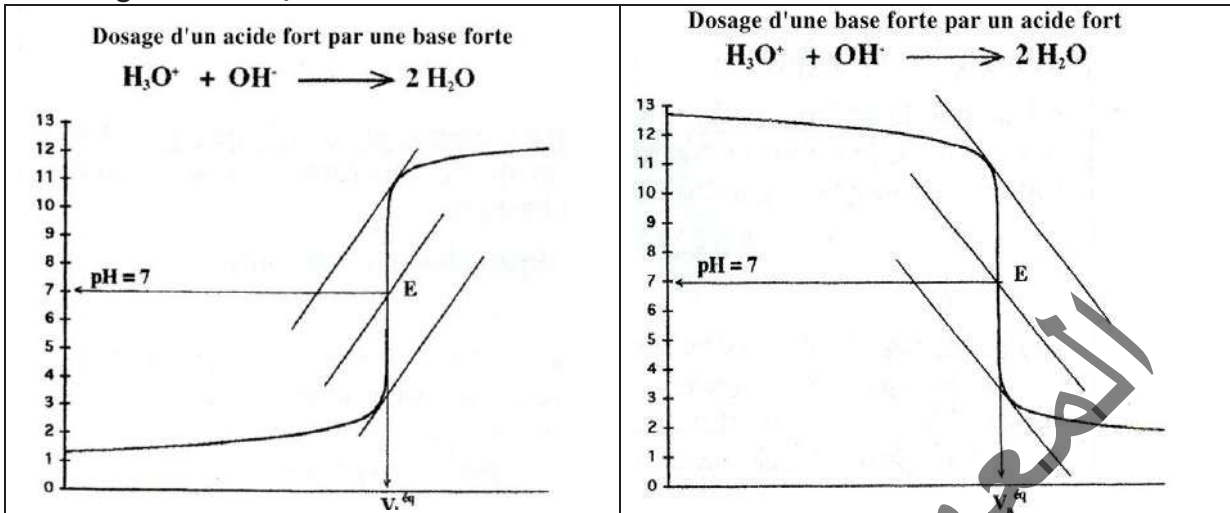
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ s'écrit alors } \text{pH} = \text{pK}_A$$

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

## 5. Comparaison des courbes de dosage :

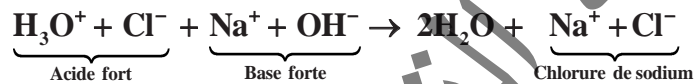
A l'équivalence acido-basique, le pH du mélange est celui d'une solution du sel obtenu lors du dosage.

### a. Dosage Acide fort/Base forte



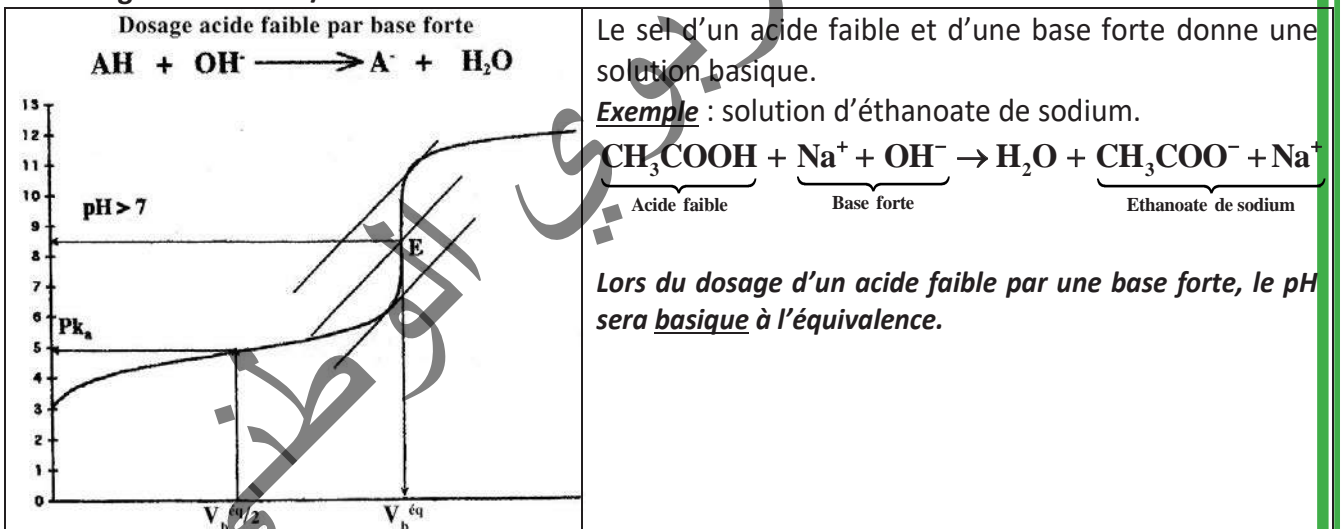
Le sel d'un acide fort et d'une base forte donne une solution neutre.

**Exemple :** solution de chlorure de sodium.



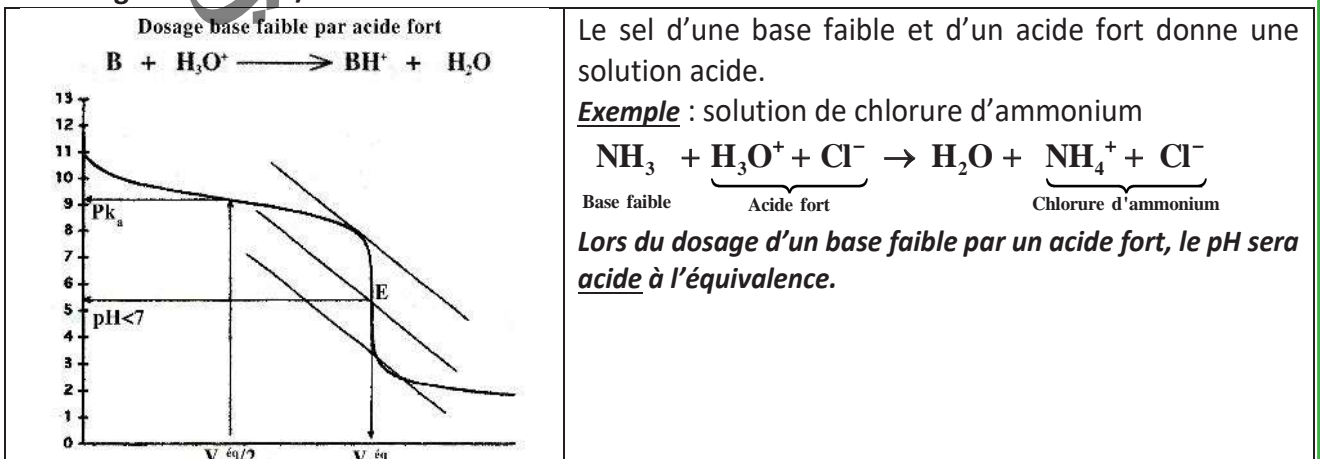
Lors du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH sera neutre à l'équivalence.

### b. Dosage Acide faible/Base forte



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

### c. Dosage Base faible/Acide forte



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

## 6. Les solutions- Tampon :

### a. Définition :

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

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

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

### b. Constitution :

**1<sup>ère</sup> Méthode de préparation :** Une solution-tampon parfaite est constituée par un mélange équimolaire :

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

**2<sup>ème</sup> Méthode de préparation :** Une solution-tampon est aussi constituée par un mélange de :

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

الكتاب الوطني  
التربوي



## Essentiel

|  |   |   |
|--|---|---|
| Nature dosage                            | 1) Acide fort/base forte  | 2) Base forte /acide fort   |
| Définition Equivalence                   | $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{dosé}} = n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}$   | $n(\text{OH}^-)_{\text{dosé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}}$   |
| Equation dosage                          | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  |
| Caractère de la solution à l'équivalence | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$<br>Sel neutre $\Rightarrow \text{pHE} = 7$   | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$<br>Sel neutre $\Rightarrow \text{pHE} = 7$ |
| Relation à l'équivalence                 | $\text{Ca} \cdot \text{Va} = \text{Cb} \cdot \text{VbE}$  | $\text{Cb} \cdot \text{Vb} = \text{Ca} \cdot \text{VaE}$  |
| Nature dosage                            | 3) Acide faible /base forte   | 4) Base faible /acide fort  |
| Définition Equivalence                   | $n(\text{AH})_{\text{dosé}} = n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}$  | $n(\text{B})_{\text{dosé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}}$  |
| Equation dosage                          | $\text{AH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$   | $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$  |
| Caractère de la solution à l'équivalence | $\text{AH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow (\text{A}^- + \text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$<br>Sel basique $\Rightarrow \text{pHE} > 7$   | $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow (\text{BH}^+ + \text{Cl}^-) + \text{H}_2\text{O}$<br>Sel acide $\text{pHE} < 7$                                |
| Relation à l'équivalence                 | $\text{Ca} \cdot \text{Va} = \text{Cb} \cdot \text{VbE}$  | $\text{Cb} \cdot \text{Vb} = \text{Ca} \cdot \text{VaE}$  |
| Préparation de solutions Tampons         | $n_a(\text{acide faible}) = 2n_b(\text{base forte})$<br>$n_b(\text{base faible}) = 2n_a(\text{acide forte})$<br>$n_a(\text{acide faible}) = n_b(\text{base conjuguée de l'acide})$<br>$n_b(\text{base faible}) = n_a(\text{acide conjugué de la Base})$ |   |

## Exercices

### Exercice 1 :

On considère une solution S d'une amine notée B.

- 1) Ecrire l'équation bilan de la réaction de B avec l'eau:
- 2) On dose un volume  $V = 10\text{ml}$  de la solution S à l'aide d'une solution S' d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .
  - 2-1) Ecrire l'équation de la réaction de ce dosage.
  - 2-2) L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on verse  $V_a = 20\text{ml}$  de la solution S' d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration volumique molaire de solution S.
  - 2-3) Sachant que le pH de la solution S vaut 11,8; déterminer le pKa du couple acide base.
- 3) Pour obtenir 1L de la solution S' d'acide chlorhydrique, on dilue un volume  $V_0$  d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique de masse volumique 1190g/l à 30% en masse d'acide chlorhydrique. Calculer  $V_0$ .
- 4) On obtient 0,5L de la solution S en dissolvant 2,25g de cette amine. Quelle est la masse molaire de cette amine B. Donner les formules semi-développées possibles de B. Préciser leurs classes et leurs noms.

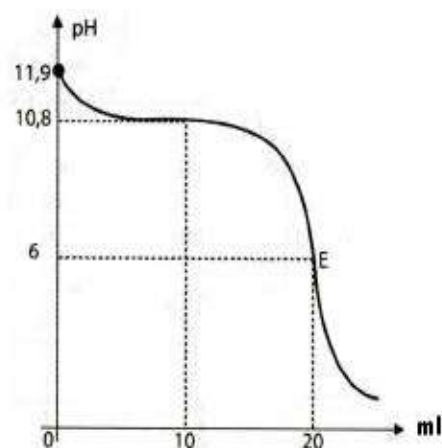
On donne:  $C = 12\text{g/mol}$   $N = 14\text{g/mol}$   $H = 1\text{g/mol}$   $Cl = 35,5\text{g/mol}$ .

### Exercice 2

On dissout 9 g d'une amine de formule générale  $C_nH_{2n+1}NH_2$  dans l'eau pour obtenir 2 L de solution  $S_B$ . On dose  $V_B = 40 \text{ cm}^3$  de  $S_B$  à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et suit la variation du pH au cours du dosage. On obtient la courbe ci-dessous. E désigne le point d'équivalence.

- 1- D'après l'allure de la courbe, l'amine utilisée est-elle une base faible ou forte ? Justifier la réponse.
- 2-a- Déterminer la concentration  $C_B$  de la solution  $S_B$ .
- b- Déduire la formule brute de l'amine utilisée.
- 3-a- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'amine et l'acide chlorhydrique.
- b- Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la solution initiale d'amine.
- c- Déduire la valeur du pKa du couple acide-base correspondant à l'amine.
- d- Retrouver la valeur du pKa à partir du graphe. Justifier la réponse.

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



### Exercice 3 :

On considère les acides  $A_1H$ ,  $A_2H$  et  $A_3H$  dont les solutions aqueuses sont respectivement  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . On dose séparément, un volume  $V_A = 20\text{ml}$  de chacune des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , avec la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B$ . Le volume de la base ajoutée à l'équivalence est noté  $V_{BE}$ . Les données et les résultats des mesures effectuées sont consignés dans le tableau suivant.

| Solution              | S1    | S2           | S3    |
|-----------------------|-------|--------------|-------|
| Concentration molaire | $C_1$ | $C_2 = 2C_3$ | $C_3$ |
| pH initial            | 3,4   | 2            | 2     |
| $V_{BE}$ en ml        | 10    | 20           | 10    |

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'un acide AH avec l'hydroxyde de sodium.
2. a) Trouver une relation entre les concentrations  $C_1$  et  $C_3$  d'une part et les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  d'autre part.
- b) Déduire que  $A_3H$  est l'acide le plus fort.
3. On précède à la dilution au dixième des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  de façon à obtenir respectivement les solutions  $S'_1$ ,  $S'_2$  et  $S'_3$ . Les résultats de la mesure du pH des solutions obtenues sont consignés dans le tableau suivant :

| Solution | $S'_1$ | $S'_2$ | $S'_3$ |
|----------|--------|--------|--------|
| pH'      | 3,9    | 2,5    | 3      |

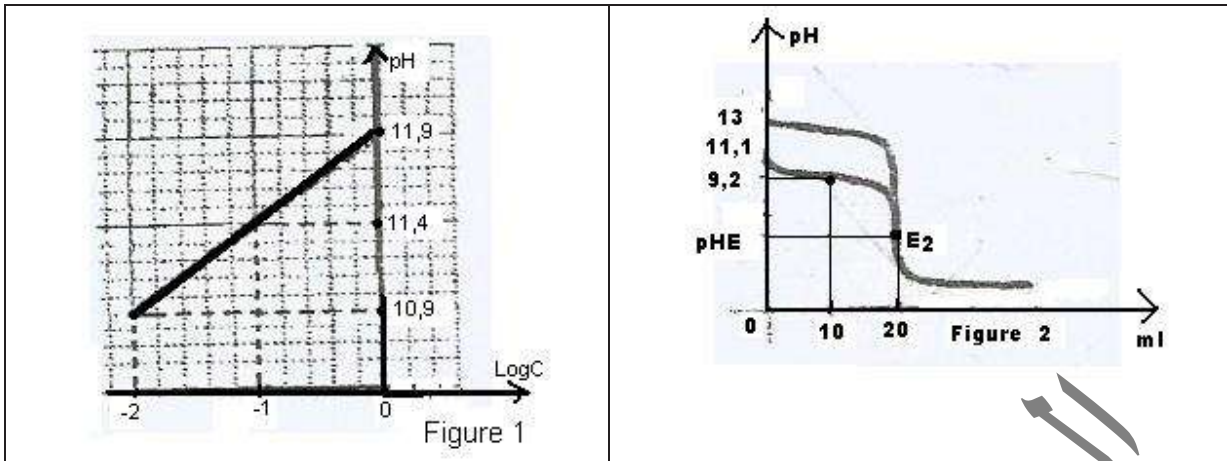
- a) Décrire le protocole expérimental permettant de réaliser la dilution au dixième d'un prélèvement de 10ml de la solution mère.
  - b) Calculer la variation du pH d'une solution d'un acide fort dilué au dixième.
  - c) Justifier que les acides  $A_1H$  et  $A_2H$  sont des acides faibles.
  - d) Calculer les valeurs des concentrations molaires  $C_3$  et  $C_b$ . En déduire celles de  $C_1$  et  $C_2$ .
4. Calculer les valeurs des constantes d'acidités  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  relatives aux acides  $A_1H$  et  $A_2H$ . Sachant que pour les solutions acides faibles étudiées, on a  $pK_a = 2pH + \log C$ . En déduire lequel des deux acides  $A_1H$  et  $A_2H$  est le plus fort.

#### Exercice 4 :

1. Pour préparer trois solutions aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de même concentration molaire  $C_a = 10^{-1} \text{ mol/L}$ , on dissout respectivement trois monobases  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau.

| Solution | ( $S_1$ ) | ( $S_2$ ) | ( $S_3$ ) |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| pH       | 11,4      | 11,1      | 13,0      |

- 1.1 Montrez que  $B_1$  et  $B_2$  sont deux bases faibles alors que  $B_3$  est une base forte.
- 1.2 la mesure du pH au cours de la dilution de ( $S_1$ ) pour des valeurs de la concentration  $C$  de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , a permis de tracer la courbe de la figure 1.
  - 1.2.1 En appliquant les lois de concentration adéquates, avec les approximations nécessaires, établir la relation qui lie **pH** à **logC** pour une base faible de concentration  $C$  et montrer qu'elle s'écrit sous la forme : **pH = b + a.logC**.
  - 1.2.2 Identifier  $a$  et  $b$ .
  - 1.2.3 Calculer la valeur de **pK<sub>a1</sub>** du couple  **$B_1H^+/B_1$** .
2. A un même volume  $V_{B_2} = 10 \text{ mL}$  de ( $S_2$ ) et  $V_{B_3} = 10 \text{ mL}$  de ( $S_3$ ) on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide Nitrique  **$HNO_3$** , (acide fort) de concentration molaire  $C_A$ . La mesure du pH après chaque ajout d'un volume  $V_A$  de la solution acide, a permis de tracer chaque cas, la courbe **pH = f(V<sub>A</sub>)**.
  - 2.1 Les courbes  $C_2$  et  $C_3$  obtenues sont représentées sur la figure 2.
    - 2.1.1 Identifier la courbe  $C_3$  qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre ( $S_3$ ) et la solution d'acide nitrique.
    - 2.1.2 Définir l'équivalence acido-basique et déduire  $C_A$ .
    - 2.2.1 En exploitant la courbe déterminer la valeur de **pK<sub>a2</sub>** du couple  **$B_2H^+/B_2$**  et vérifier que  $B_2$  est une base plus faible que  $B_1$ .
    - 2.2.2 Ecrire l'équation de la réaction entre  $B_2$  et l'acide nitrique.



### Exercice 5:

On dispose de trois solutions aqueuses de même concentration  $C$ .

( $S_1$ ) : Une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) (acide fort)

( $S_2$ ) : Une solution d'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ) (acide faible)

( $S_3$ ) : Une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + OH^-$ ) (base forte).

1. La mesure du pH des trois solutions a donné les valeurs suivantes : 3,4; 12 et 2.

1.1 Accorder avec justification la valeur du pH correspondant à chacune des trois solutions.

1.2 Déterminer la concentration molaire  $C$  commune à ces trois solutions. On admet que l'acide éthanoïque est faiblement ionisé dans ( $S_2$ ). Calculer les concentrations de ses espèces chimiques et déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple acide base correspondant à cet acide faible.

2. On réalise séparément les dosages pH-métriques d'un volume  $V_1 = 10 \text{ ml}$  de la solution ( $S_1$ ) et d'un volume  $V_2 = V_1$  de la solution ( $S_2$ ) par la solution ( $S_3$ ). On obtient les courbes représentées sur les figures ci-contre.

1.1 Ecrire les équations bilan des deux réactions de dosage.

2.2 D'après l'allure des courbes, indiquer en le justifiant, celle qui correspond au dosage de ( $S_1$ ) et celle qui correspond au dosage de ( $S_2$ ).

2.3 Définir l'équivalence acido-basique et déterminer les volumes  $V_E$  et  $V_{E'}$ . Calculer  $pH_{E'}$  du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit :

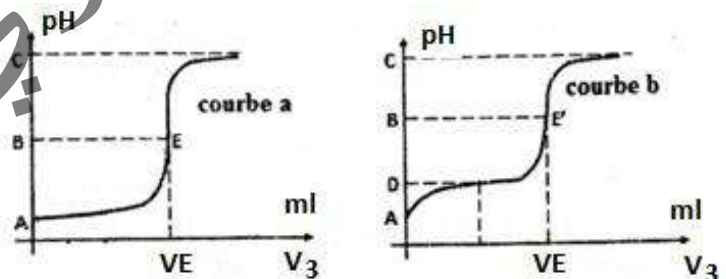
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + 14 + \text{Log}C_B) \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a + 14 + \text{log}C_B). \quad \text{Où } C_B \text{ est la concentration de la base}$$

conjuguée à l'équivalence ( $C_B = \frac{C \cdot V_2}{V_2 + V_E}$ ).

2.4 Reproduire et compléter le tableau ci-dessous en précisant les valeurs de pH.

|          |                          |                          |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| Courbe a | $pH_A = \dots\dots\dots$ | $pH_B = \dots\dots\dots$ |
| Courbe b | $pH_A = \dots\dots\dots$ | $pH_D = \dots\dots\dots$ |

2.1 Qu'appelle-t-on la solution obtenue au point D.



2.6 On dispose de trois indicateurs colorés de pH dont les zones de virage sont consignées dans le tableau ci-contre et on désire effectuer ces dosages en présence de l'un d'eux. Lequel des trois indicateurs est le mieux approprié pour le dosage de chacun des deux acides étudiés.

| Indicateur     | Hélianthine | Bleu de bromothymol | Phénolphthaléine |
|----------------|-------------|---------------------|------------------|
| Zone de virage | 3,1 - 4,4   | 6 - 7,6             | 8 - 10           |

### Exercice 6:

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

1.1 Montrer que l'acide **AH** est un acide faible et écrire l'équation de la dissolution dans l'eau pure

1.2 Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la solution  $S_a$  et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du **pK<sub>a</sub>** du couple **AH/A<sup>-</sup>**

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

| Acide           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH | CH <sub>3</sub> COOH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH | HCOOH |
|-----------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|-------|
| pK <sub>a</sub> | 4,2                                | 4,8                  | 4,9                                | 3,8   |

Montrer que :  $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha^2}$  où  $\alpha$  est le coefficient d'ionisation de l'acide **AH**.

1.4 On admet que la relation  $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]}{C_a}$  est vérifiée et utilisable dans tout le domaine d'étude, établir la relation entre le **pH**, la constante **pK<sub>a</sub>** et  $\log a$

2. On ajoute à un volume  $V_a$  de la solution  $S_a$  de concentration  $C_a$ , un volume  $V_b$  d'une solution  $S_b$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b$ .

2.1 Ecrire l'équation de la réaction entre les deux solutions  $S_a$  et  $S_b$ .

2.2 On néglige les concentrations des ions hydroniums et hydroxydes devant les autres espèces. Montrer que **pK<sub>a</sub> = pH** -  $\log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$  et trouver une relation simple entre les

quantités  $n_a$  et  $n_b$  à la demi-équivalence.

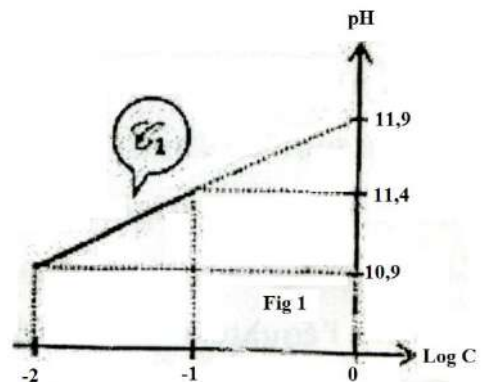
### Exercice N°7:

Pour préparer trois solutions aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de même concentration molaire  $C_0 = 10^{-1}$  mol/L, on dissout respectivement trois monobases  $B_1$ ,  $B_2$ , et  $B_3$  dans l'eau pure. Pour accéder à la concentration molaire  $C_0$  de la solution  $S_0$  contenue dans la bouteille, on prépare une solution  $S_1$  de  $C_1$ .

1. Etude de la base  $B_1$  appartenant au couple  $B_1H^+/B_1$ . On donne  $pK_e = 14$ . La mesure du pH au cours de la dilution de ( $S_1$ ) pour des valeurs de la concentration  $C$  allant de  $10^{-1}$  mol/L à  $10^{-2}$  mol/L, a permis de tracer la courbe  $C_1$  de la figure 1.

1.1 A partir de la courbe  $C_1$ , établir la relation qui lie pH à  $\log C$  sous la forme  $pH = b + a \log C$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes à déterminer.

1.2 A partir de la relation qui lie pH à  $\log C$ ,



déduire si la base  $B_1$  est une monobase forte.

1.3 Pour une solution aqueuse de la base faible B, de concentration C,

1.3.1 A partir de l'expression de la constante d'acidité du couple  $BH^+/B$  en fonction de C montrer que la relation qui lie pH à logC est de forme  $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$  en précisant les approximations utilisées.

1.3.2 En déduire la valeur du  $pK_{a1}$  du couple  $B_1H^+/B_1$ .

2. Les résultats de la mesure de pH de chacune des solutions ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) préparées sont consignés dans le tableau ci-contre. Dans chacune de ces solutions de base de concentration  $C_0$  :

2.1 Montrer que le coefficient d'ionisation peut se mettre

sous la forme  $\alpha = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$

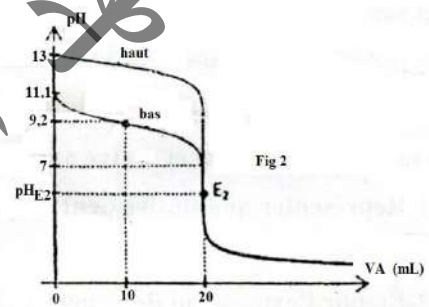
| Solution | ( $S_2$ ) | ( $S_3$ ) |
|----------|-----------|-----------|
| pH       | 11,1      | 13,0      |

2.2 Calculer  $\alpha$  pour les deux solutions ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) et en déduire que  $B_2$  est une base faible alors que  $B_3$  est une base forte.

3. A un même volume  $V_{S_2} = 10$  ml de ( $S_2$ ) et  $V_{S_3} = 10$  ml de ( $S_3$ ), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique  $HNO_3$  de concentration molaire  $C_A$ .

La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume  $V_A$  de la solution acide a permis de tracer dans chaque cas la courbe  $pH = f(V_A)$ .

Les courbes  $C_2$  et  $C_3$  obtenues sont représentées sur la figure 2.



3.1 Identifier la courbe  $C_3$  (par : bas ou haut) qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre ( $S_3$ ) et la solution d'acide nitrique. Justifier votre choix.

3.2 Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de  $C_A$ .

3.3 En exploitant la courbe  $C_2$ , déterminer la valeur de  $pK_{a2}$  du couple  $B_2H^+/B_2$  et vérifier que  $B_2$  est une base plus faible que  $B_1$ .

### Exercice N°8:

Toutes les solutions sont utilisées à  $20^\circ C$  et  $K_e = 10^{-14}$ . On dispose d'une solution aqueuse  $S_B$  d'une base B de concentration molaire  $C_B$  et d'une solution aqueuse  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A$ . On réalise le dosage d'un volume  $V_B = 30$  ml de la solution  $S_B$  par la solution  $S_A$  et on suit l'évolution du pH au cours du dosage à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

1. Le dispositif nécessaire à ce dosage est représenté sur la figure 1.

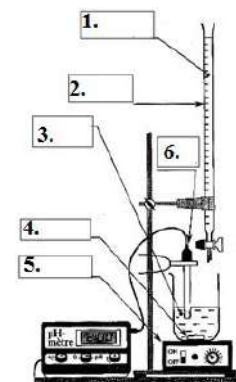
Attribuer à chaque nombre sur la figure le nom correspondant.

2. Les résultats du dosage ont permis de tracer la courbe de la figure 2.

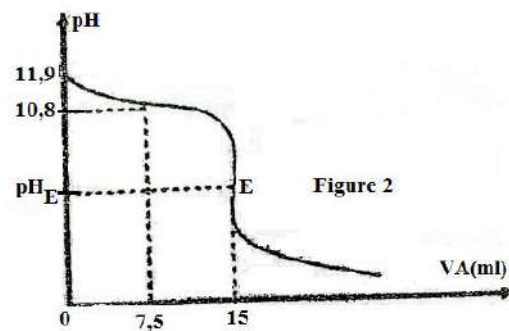
2.1 Justifier que B est une base faible et déterminer son  $pK_a$ .

2.2. Montrer que  $C_B$  est égal à  $10^{-1}$  mol/l.

2.3. Déterminer la valeur de  $C_A$ .



3. Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
4. Calculer la valeur du pH du mélange réactionnel à l'équivalence.



### Exercice N°9:

- 1-On considère deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  :
  - \* la solution  $S_1$  de concentration  $C_1 = 10^{-2}$  mol/L et de  $\text{pH} = 2,9$
  - \* la solution  $S_2$  de concentration  $C_2$  inconnue a été préparée à partir de  $S_1$ .
- 1-1 Montrer que l'acide méthanoïque est un acide faible et écrire
  - 1-2 l'équation de sa dissolution dans l'eau.
  - 1-3 Ecrire l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple (acide méthanoïque et sa base conjuguée) et prouver que  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .
  - 1-4 On définit le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque par :

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

- 2- Pour déterminer la valeur de  $C_2$  de la solution  $S_2$  préparée, on dose un volume  $V_2 = 30$  ml de cette solution par une solution aqueuse  $S_b$  préparée par dissolution de 60 mg d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) dans un volume  $V = 500$  ml d'eau pure.
  - 2-1 Ecrire l'équation de la réaction entre les solutions  $S_2$  et  $S_b$ .
  - 2-2 Sachant que le volume ajouté pour obtenir l'équivalence acide-base est  $V_{be} = 10$  ml ; trouver la valeur de  $C_2$ .
  - 2-3 Expliquer comment a été préparée la solution  $S_2$  à partir de la solution  $S_1$  et trouver la relation entre le volume  $V_1$  de  $S_1$  et le volume final obtenu  $V_f$  de  $S_2$ .  
Sachant que  $V_f = 100$  ml, calculer  $V_1$ .
3. pour obtenir un volume  $V = 100$  ml d'une solution tampon on mélange un volume  $V'_2$  de la solution  $S_2$  et un volume  $V'_b$  d'une solution de méthanoate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HCOO}^-$ ) de concentration  $C_b = 10^{-3}$  mol/L.  
Trouver les valeurs de  $V'_2$  et  $V'_b$  (on donnera l'expression littérale avant de faire l'application numérique).  
**On donne : Na = 23g/mol ; O = 16g/mol ; H = 1g/mol.**

### Exercice N°10:

1. On considère une solution aqueuse  $S_a$  d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$  de  $\text{pH} = 3,1$  et de concentration volumique molaire  $C = 10^{-2}$  mol/l ;
  - 1.1 Montrer que cet acide est un acide faible et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
  - 1.2 Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide benzoïque –ion benzoate et calculer sa valeur ;
  - 1.3. Définir le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide et calculer sa valeur.
  - 1.4. Montrer que l'expression du  $\text{p}K_a$  de cet acide peut s'écrire sous la forme

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

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

3. On dose la solution d'acide diluée  $S'a$  obtenue par une solution aqueuse  $S_b$  préparée par dissolution d'une masse  $m=10\text{mg}$  d'hydroxyde de sodium dans un volume de  $50\text{ml}$  d'eau.

3.1. Ecrire l'équation de la réaction entre les solutions  $S'a$  et  $S_b$ .

3.2. déterminer le volume d'hydroxyde de sodium à verser pour atteindre l'équivalence.

$C=12\text{ g/mol}$  ;  $H=1\text{ g/mol}$        $O=16\text{ g/mol}$        $Na=23\text{ g/mol}$

### Exercice N°11:

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

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

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

3.1 On dose un volume  $V_a=20\text{ml}$  de  $S_a$  par une solution d'hydroxyde de sodium  $S_b$  de concentration  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1}\text{ mol/l}$ .

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

3-2 L'équivalence est obtenue pour un volume versé  $V_b = 10\text{ ml}$  de  $S_b$ .

- Quelle est la valeur de la concentration  $C_a$  ?

Quelle est la valeur du pH de la solution  $S_a$  dosée ?

### Exercice N°12:

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

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

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

2.1 Calculer les nombres  $n_1$  et  $n_2$  de mole d'ions hydronium contenus respectivement dans les solutions  $S'_1$  et  $S'_2$ .

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

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

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

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

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

### Exercice N°13:

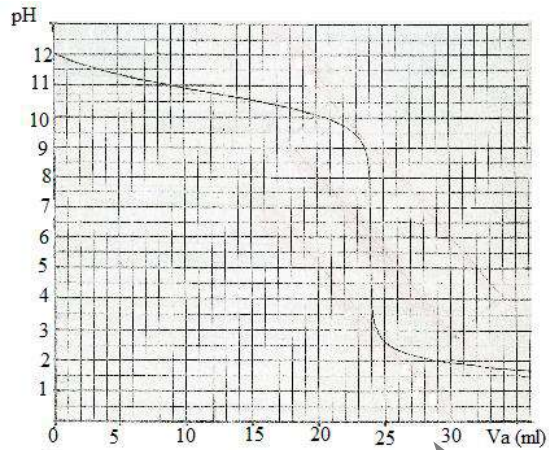
*Les questions I et II sont indépendantes l'une de l'autre*

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



**I. Etude de la courbe :**

- 1) Déterminer sur la courbe le point d'équivalence acido-basique et ses coordonnées.
- 2) Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence n'est pas neutre.
- 3) Calculer la concentration molaire volumique totale de la solution basique dosée.
- 4) Déterminer le pKa du couple acide base présent dans la solution dosée.
- 5) Faire les bilans qualitatif et quantitatif au début du dosage.
- 6) Faire les bilans qualitatif et quantitatif à l'équivalence.

**II. Etude de la formule :**

- 1) La densité de vapeur de la base pure est :  $d = 1,55$ . Donner la formule brute et le nom de la base qui est une amine primaire constituée de carbone, d'hydrogène et d'azote.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

$$M(C) = 12\text{g/mol} \quad M(N) = 14\text{g/mol} \quad M(H) = 1\text{g/mol}$$

**Exercice N°14:**

L'un des laborantins du lycée a préparé quatre solutions notées (1) ; (2) ; (3) et (4) de même concentration molaire volumique  $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$ .

- (1) Chlorure d'hydrogène
- (2) Hydroxyde de sodium
- (3) Composé X
- (4) Composé Y

Il a oublié de coller l'étiquette indiquant la nature des composés X et Y sur les flacons contenant les solutions (3) et (4). Afin d'identifier les composés X et Y on effectue les tests décrits ci-après :

1. La mesure du pH donne : solution (3)  $\text{pH} = 2,4$  et solution (4)  $\text{pH} = 11,9$ . En déduire la nature des composés X et Y : acide fort ou faible ; base forte ou faible. Justifier les réponses.
2. Dans  $10 \text{ cm}^3$  de solution (3) on verse goutte à goutte la solution (2) .

La courbe ci-contre donne la variation du pH du mélange en fonction du volume V de solution (2).

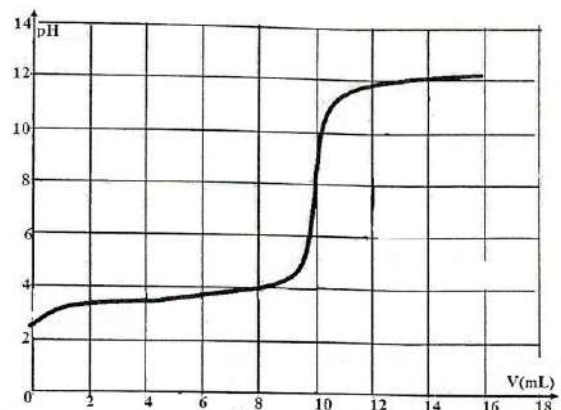
- 2.1. Déterminer graphiquement le volume de solution (2) versé à l'équivalence le pH à l'équivalence et le pKa du couple auquel appartient le composé X.

- 2.2. Identifier le composé X parmi les deux couples suivant :

- Acide méthanoïque / ion éthanoate :  $\text{pKa} = 3,8$
- Acide éthanoïque / ion éthanoate :  $\text{pKa} = 4,8$ .

Comparer en justifiant la réponse, la force de X à celle de l'acide de l'autre couple.

3. On mélange  $30 \text{ cm}^3$  de la solution (4) avec  $20 \text{ cm}^3$  de solution (1). La solution obtenue notée S a un  $\text{pH} = 10,5$ .



3.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'une base faible notée B avec l'eau.

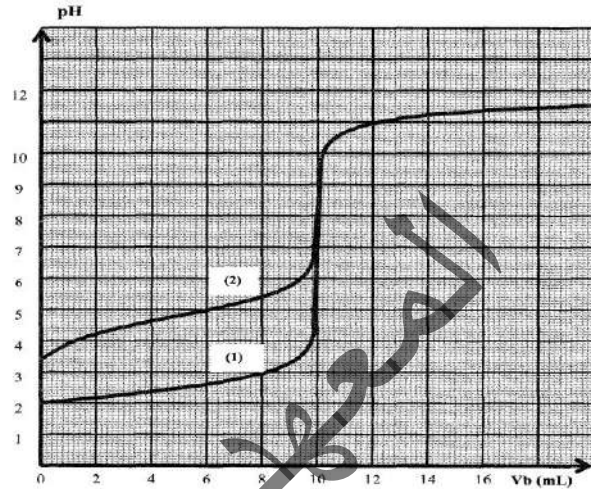
3.2 A partir du calcul des concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans la solution S, déterminer le pKa du couple acide / base auquel le composé y appartient.

Identifier le composé y.

ion éthylammonium / éthylamine :  $pK_a = 10,8$  et ion ammonium / ammoniac  $pK_a = 9,2$ .

#### Exercice N°14:

On introduit dans deux béchers un même volume  $V_{A1} = V_{A2} = 10\text{ml}$  de deux solutions aqueuses (S1) et (S2) de deux acides  $HA_1$  et  $HA_2$  de concentrations molaires respectives  $C_1$  et  $C_2$ . A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on suit la variation du pH de chaque solution (S1) et (S2) 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) Etude 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 (S1).
- En déduire la molarité  $C_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium NaOH.

#### 2) Etude 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  $HA_2$ .
  - Ecrire 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 | Bleu de bromothymol | Phénolphtaléine |
|-------------------|-------------|---------------------|-----------------|
| Zone de virage    | 3,1 - 4,4   | 6 - 7,6             | 8,2 - 10        |

5) On refait l'expérience en ajoutant un volume  $V_e$  d'eau au volume  $V_{A2}$ , 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.

## Exercices d'application

### Exercice 1 :

On étudie la réaction entre l'acide méthanoïque et le méthanol. Dans plusieurs récipients on mélange une masse  $m_1 = 2,3$  g d'acide et une masse  $m_2 = 1,6$  g d'alcools. Les récipients sont scellés et placés dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ . Au bout de 24 heures on constate que la masse restante  $m = 0,76$  g d'acide est constante.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction en écrivant les formules semi-développées.
2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?
3. Définir et calculer le rendement en ester.
4. Comment à partir des mêmes réactifs augmenter le rendement
5. On réalise la synthèse du même ester en remplaçant l'acide méthanoïque par un dérivé d'acide (chlorure ou anhydride). On utilise la même masse de méthanol.
  - Donner le nom et la formule chimique semi-développée des nouveaux réactifs utilisés
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'alcool et l'anhydride méthanoïque.
  - Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
  - Calculer la masse maximale d'ester que l'on peut former et la masse d'anhydride qu'il faut utiliser.

Masses atomiques molaires  $g/mol$  :  $H=1$  ;  $C=12$  ;  $O=16$

### Exercice 2 :

**Données :  $pK_a$  ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) = 4,8 ;  $pK_e = 14$ .**

**masses atomiques molaires ( $g/mol$ ) :  $H = 1$  ;  $C = 12$  ;  $O = 16$ .**

**masse volumique du propan-1-ol : 0,80 g / mL**

On étudie la cinétique de formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol. On maintient à la température constante, sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3... 7 contenant chacun un mélange de 0,50 mol d'acide éthanoïque et de 0,50 mol de propan-1-ol. Ces tubes sont tous préparés à l'instant  $t = 0$  et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange; on peut en déduire la quantité d'ester restant dans le mélange. A  $t = 1$  heure, dosage du tube n° 1; à  $t = 2$  heure, dosage du tube n° 2,...

#### 1- La réaction d'estérification

- a- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.
- b- On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?
- c- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date  $t$  en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

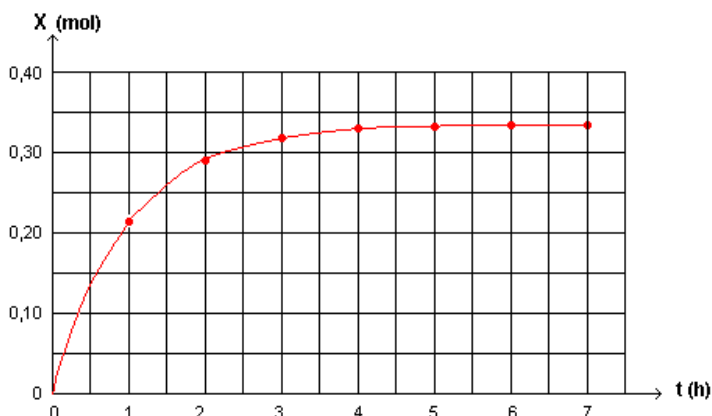
#### 2- Titrage de l'acide restant

A la date  $t$  considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5 mL que l'on verse dans un bécher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1 \text{ mol / L}$ . On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ.

- a- Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- b- Rappeler la définition de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque. En déduire l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction de titrage. Calculer la valeur numérique de  $K$ . Cette réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?
- c- Pour l'erlenmeyer n° 1 , le volume de la solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

### 3- Cinétique de la réaction d'estérification

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers a permis de tracer la courbe suivante :



L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière X d'ester formé.

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminer l'avancement maximal  $X_{\max}$  ainsi que l'avancement à l'équilibre  $X_{\text{eq}}$ . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement de la réaction.

b Rappeler l'expression de la vitesse volumique  $v$  d'une réaction. Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ? Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

c- Calculer la constante d'équilibre  $k$  de cette réaction d'estérification.

#### Exercice 3 :

1. On mélange **36g** de propan-1-ol et **36g** d'acide éthanoïque.

2.1. Ecrire l'équation de la réaction en précisant son nom.

2.2. Calculer les nombres de mole  $n_1$  d'alcool et  $n_2$  d'acide mis en présence initialement.

3. On suit l'évolution de la composition du mélange, on détermine à divers instants le nombre de mole  $n$  d'acide éthanoïque restant. Les résultats sont traduits par la courbe ci-contre

3.1 Quelle est la composition molaire du mélange à l'équilibre ?

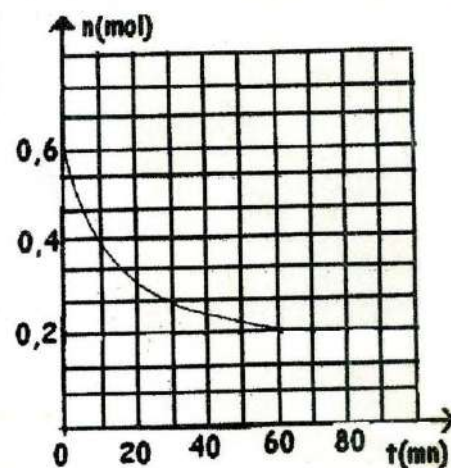
3.2. En déduire la valeur  $K$  de la constante d'équilibre.

4. Calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester à l'instant  $t=30\text{mn}$ .

5. On voudrait obtenir **0,56 mol** d'ester. Dans ce but on ajoute  $X$  mole de propan-1-ol au mélange précédemment en équilibre.

5.1. Calculer  $X$ .

5.2. A partir de l'équilibre précédent, on élimine toute l'eau à mesure qu'elle se forme. Quelle est la composition du mélange final.



#### Exercice 4

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

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

Le contenu de l'ampoule est dosé avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium ; on détermine ainsi pour chaque ampoule scellée la quantité d'ester formée et on trace la courbe:  $n(\text{ester formé}) = f(t)$  ; On obtient la courbe représentée sur la figure ci-dessous.

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

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

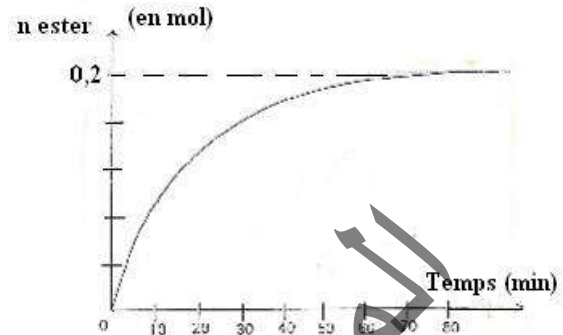
b) Définir la vitesse de disparition de l'alcool à une date  $t$ . Déterminer sa valeur en  $t = 30 \text{ mn}$ .

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

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

a) déterminer la composition initiale du mélange réactionnel.

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



### Exercice 5

Deux étudiants décident de refaire les expériences réalisées en 1862 par le chimiste Léon Péan, concernant la réaction d'estérification à partir de l'acide éthanoïque et de l'éthanol. Ils préparent dix ampoules identiques. Ils introduisent dans chaque ampoule **0,10 mol** de chacun des réactifs. Les ampoules sont fermées hermétiquement et placées dans une enceinte à température constante de  $100^\circ\text{C}$ , à une date prise comme date initiale ( $t=0$ ). A une date  $t$  donnée, ils sortent une ampoule de l'enceinte, la refroidissent rapidement et effectuent un titrage de l'acide éthanoïque restant avec une solution titrante d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphaléine. Le tableau donné ci-après à reproduire et à compléter donne les résultats des titrages successifs.

| t/h                   | 0   | 4  | 10 | 20 | 40 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|-----------------------|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Qté d'acide n en mmol | 100 | 75 | 64 | 52 | 44 | 36  | 35  | 34  | 33  | 33  |
| $X_f$ en mmol         |     |    |    |    |    |     |     |     |     |     |
| $\tau$                |     |    |    |    |    |     |     |     |     |     |

1) Ecrire l'équation de la réaction associée à l'estérification qui se produit dans chaque ampoule. Nommer l'ester formé.

2) Pourquoi refroidit-on rapidement les ampoules avant chaque titrage ?

3) A l'aide du tableau d'avancement de la réaction ayant lieu dans chaque ampoule :

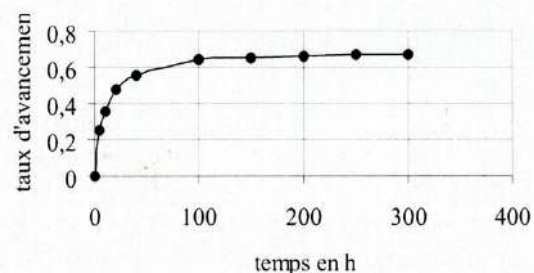
a) Déterminer l'avancement maximum  $X_{\text{max}}$ .

b) Calculer l'avancement final  $X_f$  dans chaque ampoule. Reporter ces valeurs dans la copie du tableau ci-dessus.

4) Définir le taux d'avancement final  $\tau$ . Pour chaque ampoule, calculer ce taux d'avancement et reporter ces valeurs dans la copie du tableau.

5) Sur une feuille de papier millimétré, on trace la courbe  $\tau(t)$  représentant l'évolution du taux d'avancement de l'estérification en fonction du temps.

**Echelles : en abscisse 1 cm représente 20 h, en ordonnée 1 cm représente 5 %.**

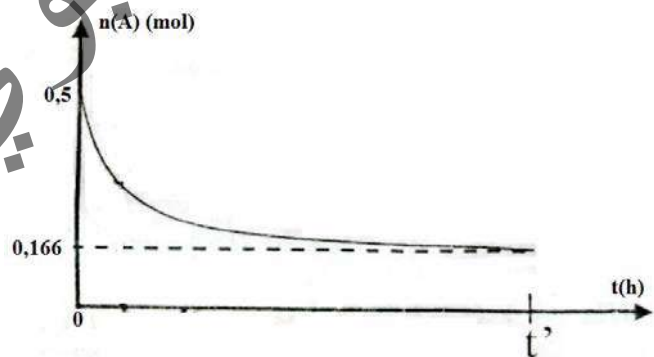


- a) A partir de l'allure de la courbe obtenue, énoncer deux propriétés de la transformation étudiée.
- b) Tracer, sur le même graphe, l'allure de la courbe qui serait obtenue si l'expérience était réalisée à une température plus élevée. Justifier.

### Exercice 6

Données : - Masses molaires atomiques (g/mol) : H = 1, C = 12, O = 16. Masse volumique de B :  $\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ .

- Ecrire l'équation bilan de la réaction de saponification d'éthanoate de propyle et nommer les produits (l'ion et le composé B).
- Ecrire l'équation de déshydratation intramoléculaire de B et nommer le produit C. Préciser le résultat de déshydratation de C.
- L'éthanoate de propyle est obtenu avec l'eau à partir d'une réaction entre B et un composé A. Ecrire l'équation de cette réaction.
- On étudie la cinétique de la réaction entre A et B. On maintient à la température constante  $\theta = 40^\circ\text{C}$ , sept erlenmeyers, contenant chacun un mélange équimolaire de A et B en 0,5 mol à  $t = 0$ . On dose toutes les heures le composé A restant.
  - On dispose d'un flacon de B. Calculer le volume de B qu'on doit verser dans chacun des sept erlenmeyers.
  - Le dosage de A restant se fait avec une solution de soude de concentration  $C_B = 5 \text{ mol/L}$ . Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date  $t$  en fonction de  $C_B$  et du volume d'équivalence  $V_{BE}$  de soude.
- On donne la courbe  $n(A) = f(t)$  figure.
  - dégager les caractères de la réaction que l'on peut déduire de la courbe.
  - Calculer le rendement de cette réaction et retrouver l'un de ses caractères cités dans la question précédente.
  - Calculer la constante  $K$  d'équilibre de cette réaction.
  - A la date  $t'$ , on ajoute dans l'un des erlenmeyers restants, 0,2 mol d'eau. Prévoir dans quel sens l'équilibre se déplace.



### Exercice 7

Toutes les expériences sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$ , température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de même  $\text{pH} = 11$  et de concentrations respectives,  $C_1$  et  $C_2$ . ( $S_1$ ) est une solution aqueuse d'une monobase forte  $B_1$  et ( $S_2$ ) est une solution aqueuse d'une monobase faible  $B_2$ .

- Calculer la valeur de  $C_1$ .
  - Justifier que  $C_2 > C_1$ .

- 2.a). Ecrire l'équation de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.
- b). Dresser le tableau descriptif en avancement volumique noté  $y$ , relatif à la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.
- c). Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau, en fonction de  $pH$ ,  $pK_e$  et  $C_2$ .
- 3). On prélève de la solution ( $S_2$ ) un volume  $V_0 = 10 \text{ ml}$  que l'on dilue  $n$  fois en y ajoutant un volume  $V_e$  d'eau distillée. On obtient une solution ( $S'_2$ ) de  $pH' = 10,65$  et de concentration  $C'_2$ . On suppose que la base  $B_2$  est faiblement dissociée dans la solution ( $S'_2$ ) et que son  $pH'$  est donné par l'expression :
- $$pH' = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C'_2)$$
- Montrer que  $n \approx 5$ . En déduire la valeur de  $V_e$ .
- 4) Le taux d'avancement final de la réaction de base  $B_2$  avec l'eau après dilution vaut  $\tau'_f = 3,5 \cdot 10^{-2}$
- Déterminer la valeur de  $C'_2$  et en déduire celle de  $C_2$ .
  - Calculer la valeur du  $pK_a$  du couple  $B_2H^+/B_2$ .

### Exercice 8

Le bleu de bromothymol est bleu en milieu basique et jaune en milieu acide.

Un composé organique de formule générale  $C_nH_{2n}O_2$  contient **27,6 %** d'oxygène, en masse.

- Montrer que la molécule correspondant à ce composé comporte **6** atomes de carbone.
- Ce composé est un ester noté **E**. Par hydrolyse de **E**, on obtient deux corps (**A**) et (**B**).

#### 2.1 Etude du composé (A) :

Sa formule est  $C_2H_4O_2$ .

- Quelques gouttes de bleu de bromothymol additionnées à (**A**) donnent une solution de couleur jaune. Donner la formule semi-développée et le nom de (**A**)
- On déshydrate le composé **A**, en présence de  $P_4O_{10}$  (condensation de deux molécules de (**A**)). Donner la formule semi-développée et le nom du composé **A<sub>1</sub>** obtenu à partir du composé (**A**).
- On fait agir sur **A** du chlorure de thionyle  $SOCl_2$ . Donner la formule semi-développée et le nom du composé **A<sub>2</sub>** obtenu à partir du composé (**A**).
- Pourquoi utilise-t-on souvent les composés (**A<sub>1</sub>**) et (**A<sub>2</sub>**) à la place de (**A**) pour effectuer certaines réactions chimiques (Estérification)?

#### 2.2 Etude du corps (B) :

- quelle est la formule brute de (**B**) ?
- Pour préciser la structure de (**B**), on effectue son oxydation ménagée qui conduit à la formation d'un composé (**C**). Puis on soumet (**C**) aux tests suivants

**Premier test :** une solution de (**C**) additionnée de **DNPH** conduit à un précipité jaune.

**Deuxième test :** une solution (**C**) additionnée à la Liqueur de Fehling et chauffée, ne provoque aucun changement de coloration de la Liqueur de Fehling.

Déduire de ces expériences la formule semi-développée et le nom du corps **B**. Justifier.

**Exercice 9**

On considère les composés organiques (A), (B), (C) et (D) suivants :

|  |  |
|--|--|
| <p>A)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{N} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | <p>B)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                    |
| <p>C)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   | <p>D)</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ |

1) a- Préciser la fonction chimique principale de chacun des composés organiques (A) ; (B) ; (C) et (D)

b- Nommer les composés (A), (B), (C) et (D).

2) On fait réagir un alcool R-OH (R étant un groupe alkyle) avec le composé (B), on obtient le composé (C) et du Chlorure d'hydrogène (HCl).

a- Déterminer la formule semi-développée de l'alcool R-OH.

b- Ecrire en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction chimique correspondante.

3) On fait réagir une mole du composé (D) avec 1 mole d'une amine secondaire (F), on obtient le composé (A) et un acide carboxylique.

a- Identifier l'amine (F).

b- Ecrire en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction chimique correspondante.

**Exercice 10 :**

Dans un bécher, on prépare un mélange équimolaire (M) d'un ester (E) et de l'eau, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de volume négligeable. On répartit le mélange homogénéisé (M) en cinq volumes égaux contenant chacun  $n_0$  mol de l'ester (E) et  $n_0$  mol d'eau et on les verse dans des tubes à essais numérotés de 1 à 5.

On munit chaque tube à essai d'un bouchon surmonté d'un tube effilé et on les plonge tous, à l'instant  $t = 0$ , dans un bain marie porté à une température  $\theta$  convenable.

A des instants successifs  $t_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ), on sort respectivement l'un des tubes chauffé, numéroté de 1 à 5 et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer placé dans bain d'eau glacée. On dose à chaque fois, l'acide contenu dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire  $C = 2$  mol/L.

On désigne par  $V_{t_3}$ ,  $V_{t_4}$  et  $V_{t_5}$  les volumes de la solution aqueuse de NaOH nécessaires à l'équivalence pour doser l'acide carboxylique formé respectivement dans les tubes numérotés 3, 4 et 5. On obtient  $V_{t_3} = V_{t_4} = V_{t_5} = 10$  ml.

La constante d'équilibre relative à cette réaction d'hydrolyse est  $K = 0,25$ .

1)a- Dresser le tableau descriptif en avancement  $x$  relatif à la réaction d'hydrolyse étudiée dans un tube à essai.

b- Déterminer les avancements  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$ . En déduire l'avancement final  $x_f$  de la réaction étudiée



2) Le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse étudié étant  $\tau_f$

a-Montrer que :  $\frac{\tau_f}{1-\tau_f} = 0,5$ . Calculer la valeur de  $\tau_f$ .

b-En déduire la valeur de  $n_0$ .

c-Déduire la quantité de matière initiale  $n_{E0}$  d'ester contenu dans le mélange (M).

3) Maintenant, on étudie la réaction d'hydrolyse de la même quantité de matière  $n_{E0} = 0,3$  mol d'ester (E) avec une quantité de matière  $n_1$  d'eau telle que  $n_1 > n_{E0}$ . Pour cela on prépare un mélange (M') contenant ces quantités de matière d'ester (E) et d'eau, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de volume négligeable. On répartit le mélange homogénéisé (M') en deux volumes égaux versés dans deux erlenmeyers  $L_a$  et  $L_b$  munis chacun d'un bouton surmonté d'un tube effilé puis plongé, à un nouvel instant  $t' = 0$ , dans le bain marie porté à la même température  $\theta$ . Les contenus des deux erlenmeyers  $L_a$  et  $L_b$  sont respectivement retirés aux instants  $t_a$  et  $t_b$  et placés dans un bain d'eau, glacée puis dosés. Les deux dosages sont effectués avec la même solution aqueuse de NaOH de concentration molaire  $C = 2$  mol/L. Les volumes de la solution aqueuse de NaOH nécessaires, à l'équivalence pour doser l'acide carboxylique formé dans  $L_a$  et  $L_b$  sont respectivement  $V_{EA} = 9,0$  ml et  $V_{EB} = 37,5$  ml. Sachant que  $t_b - t_a = 50$  min et que  $t_b$  correspond à l'instant auquel le mélange dans  $L_b$  atteint l'équilibre chimique.

a- Déterminer la vitesse moyenne de la réaction d'hydrolyse dans  $L_b$  entre  $t_a$  et  $t_b$ .

b- Déterminer la valeur du taux d'avancement final  $\tau'_f$  de la réaction étudiée.

e- Déterminer la valeur de  $n_1$ .

### Exercice 11 :

#### Partie A :

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$  de concentration molaire volumique  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On posera  $pC = -\log C$

La constante d'acidité de cet acide est  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$

1.1 Calculer le **pKa** de cet acide ainsi que le **pC**

1.2. En considérant que le nombre d'ions  $OH^-$  présents dans la solution est négligeable devant celui des ions  $H_3O^+$ , d'une part et puis que d'autre part  $C$  est très supérieure à la concentration des ions  $H_3O^+$ , montrer que  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$ , en déduire l'expression du **pH** de la solution en fonction de  $K_a$  et  $C$  et le calculer.

1.3. Après avoir défini le degré d'ionisation d'un acide, le calculer pour la solution d'acide benzoïque.

**Partie B :** De façon plus générale, on considère un acide de formule **AH** dont la concentration molaire est  $C$  et sa constante d'acidité est  $K_a$ .

1.4. En posant  $[H_3O^+] = x$ , établir l'équation :  $x^2 + K_a x - K_a C = 0$

1.5. Dans le cas où la concentration est très inférieure à  $ka$  ( $\frac{C}{K_a} \ll 1$ ), montrer que

$[H_3O^+] = C$  et en déduire une expression simple du **pH**. Que vous suggère ce résultat ?

1.6. Dans le cas inverse ( $\frac{C}{K_a} \gg 1$ ), montrer que  $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC)$ . Conclure.

**NB :** on pourrait faire l'approximation  $(1 + \varepsilon)^n = 1 + n\varepsilon$  pour  $\varepsilon \ll 1$ .

### Exercice 12:

Soit deux acides en solution aqueuse  $HA_1$  et  $HA_2$  de même concentration  $C_a$ ,  $HA_1$  est de l'acide chlorhydrique et  $HA_2$  est de l'acide benzoïque  $C_6H_5-COOH$ .

Après avoir prélevé un même volume  $V_a = 20 \text{ ml}$  de ces deux acides, on procède successivement à leur dosage par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $C_b = 0,1 \text{ mol/L}$ . On obtient deux courbes qui ont été représentées sur un même graphe.

①. Qu'est ce qui, dans l'observation de ces courbes de dosage, permet d'affirmer que :

①.①.  $HA_1$  est un acide fort ?

①.②.  $HA_2$  est un acide faible ?

②. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a eu lieu lors de chaque dosage.

③. Calculer les concentrations de chacun des deux acides.

④. Déterminer graphiquement le  $pK_a$  de l'acide benzoïque.

⑤. Lors du dosage de l'acide  $HA_2$ , on a mesuré  $pH = 5,4$  après avoir ajouté un volume  $V_b = 15 \text{ ml}$  de solution d'hydroxyde de sodium.

⑤.①. Faire l'inventaire des différentes espèces chimiques présentes dans ce mélange et calculer leur concentration.

⑤.②. Retrouver par le calcul la valeur du  $pK_a$  de l'acide benzoïque.

⑤.③. On néglige les concentrations des ions hydroniums et hydroxydes devant les autres espèces.

Montrer que  $pK_a = pH - \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$  et trouver une relation simple entre les quantités

$n_a$  et  $n_b$  à la demi-équivalence.

### Exercice 13:

Au cours d'un devoir de travaux pratiques de cinétique chimique, il est demandé à trois candidats  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  de réaliser, à température constante  $\theta_1$  et à un instant  $t = 0$ , le mélange d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1 = 200 \text{ ml}$  et d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2$  et

de volume  $V_2 = \frac{V_1}{4}$ .

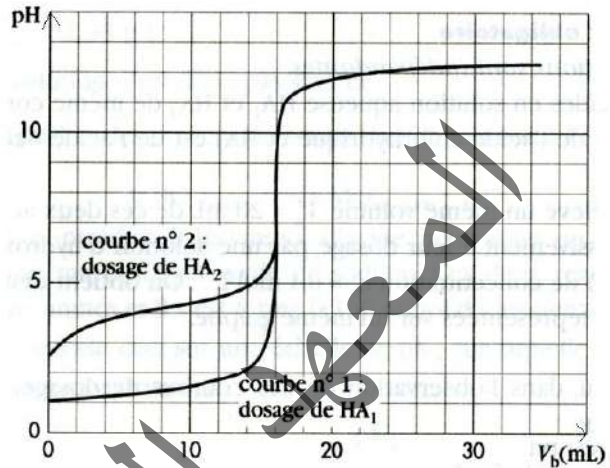
Les candidats doivent répartir le mélange sous forme de prélèvements identiques de volume  $V$  afin de les doser par une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration molaire  $C_3 = 0,2 \text{ mol/L}$  pour suivre l'évolution de la réaction de réduction des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$ .

À l'instant prévu  $t$ , ils versent de l'eau distillée glacée dans l'un des prélèvements puis ils dosent la quantité de matière de diiode formé. Il est demandé au candidat :

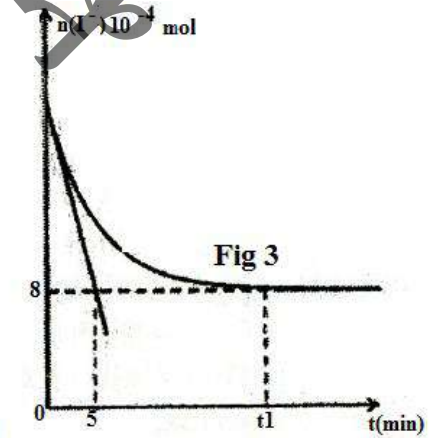
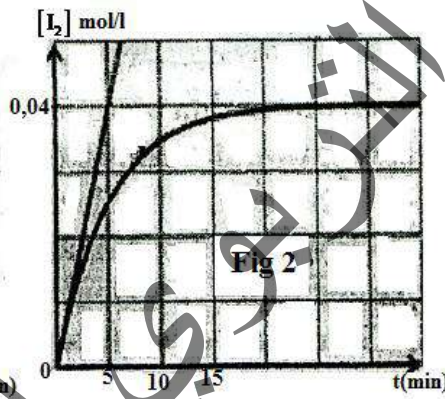
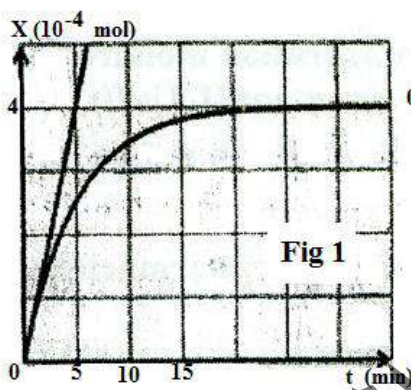
•  $E_1$  de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  au cours du temps. (fig.1)

•  $E_2$  de tracer la courbe d'évolution de la concentration  $[I_2]$  formé au cours du temps. (fig.2)

•  $E_3$  tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière de l'ion iodure au cours du temps. (fig.3).



- ①. Ecrire les équations des deux demi-réactions ainsi que l'équation bilan de la réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfate.
- ②. Dresser le tableau d'évolution de la réaction précédente en utilisant  $n_0(I^-)$  quantité de matière initiale des ions iodures et  $n_0(S_2O_8^{2-})$  quantité de matière initiale des ions peroxodisulfate.
- ③. D'après le graphe de la :
  - figure 1. Prélever la valeur de l'avancement final.
  - figure 2. Prélever la valeur de la concentration molaire finale de diiode et déduire le volume  $V$  de chaque prélèvement.
  - figure 3, prélever la quantité de matière finale des ions iodures. Préciser le réactif limitant et déduire  $n_0(I^-)$  et  $n_0(S_2O_8^{2-})$ .
- ④. Trouver  $C_1$  et  $C_2$ .
- ⑤. Ecrire l'équation de la réaction de dosage puis calculer le volume  $V_3$  de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence à  $t = t_1$  (voir fig.3)
- ⑥. Déterminer la valeur de la vitesse maximale calculée par chaque candidat à partir du graphe qu'il a tracé.





## BIBLIOGRAPHIE

|   |                           |
|---|---------------------------|
| Physique 7 <sup>ème</sup> année                     | Guide du professeur (IPN) |
| ABC du BAC Chimie                                   | Nathan                    |
| Chimie T <sup>erm</sup> S Collection Durupthy       | Hachette                  |
| Chimie Term C et E Collection Eurin-Gié             | Hachette                  |
| Chimie Term C , D et E Collection Blain-Faye-Martin | Magnard                   |
| Physique et chimie 3 <sup>ème</sup> Sigma           | Md Ali edition            |
| Chimie S E Collection annabac                       | Hatier                    |

التربية الوطنية