

REPUBLIQUE DE GUINEE

Travail - Justice - Solidarité

 **Fomesoutra**.com  
*ça soutra !*

**BAC**  
80  
sujets et corrigés

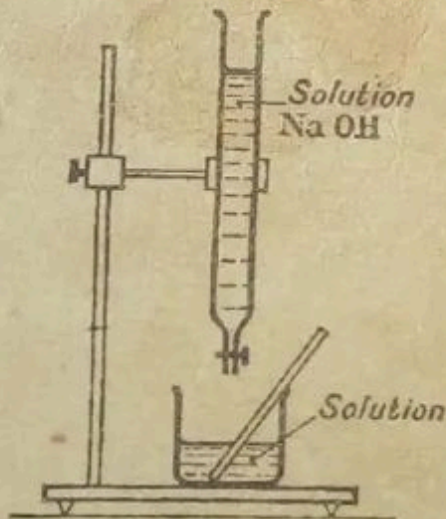
# SPECIAL CHIMIE

Terminales sciences Mathématiques et Expérimentales.

**ACIDES ET BASES EN SOLUTION**

**CINETIQUE  
CHIMIQUE**

**CHIMIE  
ORGANIQUE**



**A VOTRE SERVICE POUR VOTRE SUCCES**

**M. KONATE CHEICKNA**  
Ingénieur Électrotechnicien

**MCAMARA N'FALY**  
Ingénieur Électrotechnicien

REPUBLIQUE DE GUINEE

Travail - Justice - Solidarité



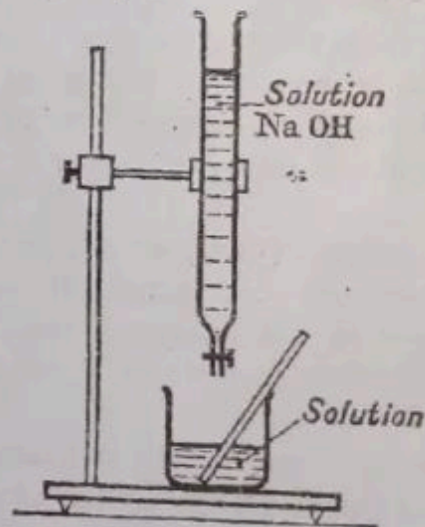
# SPECIAL CHIMIE

Terminales sciences Mathématiques et Expérimentales.

ACIDES ET BASES EN SOLUTION

CINETIQUE  
CHIMIQUE

CHIMIE  
ORGANIQUE



A VOTRE SERVICE POUR VOTRE SUCCES

M. KONATE CHEICKNA  
Ingénieur Électrotechnicien

MCAMARA N'FALY  
Ingénieur Électrotechnicien

## AVANT - PROPOS

Le succès rencontré dans les précédentes éditions nous a permis de rédiger avec clarté et rigueur, cet ouvrage conforme au programme en vigueur qui s'articule sur trois chapitres :

- ❖ Acides et bases en solution aqueuses ;
- ❖ Cinétique Chimique ;
- ❖ Chimie organique ;

Chaque chapitre est général structuré sur trois parties :

- Un résumé de cours comportant les résultats essentiels ;
- Les exercices et problèmes résolus ;
- Les exercices et problèmes proposés.

Le candidat y trouvera un grand nombre de problèmes puisés dans les sujets déjà proposés au baccalauréat ou au concours d'accès dans les institutions d'enseignement supérieur depuis la session 1980 (Bac 80).

Il est vivement conseillé au candidat de ne se reporter à la solution donnée que s'il rencontre de réelles difficultés au cours de la résolution d'un problème. Nous conseillons par contre de lire en entier cette solution, après avoir résolu le problème. Les solutions ont, en effet été entièrement rédigées dans le but de servir de modèle (Guide).

Nous avons voulu mettre dans les mains des élèves de terminales candidats au Baccalauréat unique un outil efficace pour leurs préparations. Nous avons également voulu, à travers ce document aider nos collègues professeurs qui tiennent les cours de chimies dans les classes de terminales. Notre souhait est d'avoir réussi dans notre tâche et participer ainsi à leur succès.

Nous n'ignorons pas la nature des critiques que peut encourir un ouvrage de ce genre, nous acceptons avec sympathie et reconnaissance, les observations et suggestions de nos collègues, nous leur invitons à nous signaler toutes imperfections en vue d'une éventuelle amélioration lors d'une prochaine édition.

Nous tenons à exprimer nos très vives félicitations et nos sincères remerciements à Monsieur Sidiki Sanoh, qui par sa gentillesse naturelle et sa disponibilité a rendu facile la publication de cet ouvrage. Nos remerciements vont également à Monsieur Amadou Boye Barry, professeur de sciences physiques à Kindia, qui a bien voulu nous faire bénéficier de son expérience.

M. KONATE Cheickna  
64-30-94-17

Edition 2013

M. CAMARA N'faly  
60-55-59-37

# Formule Bac



## CHIMIE

# le BAC

# en POCHETTE

Adresse de l'élève : .....

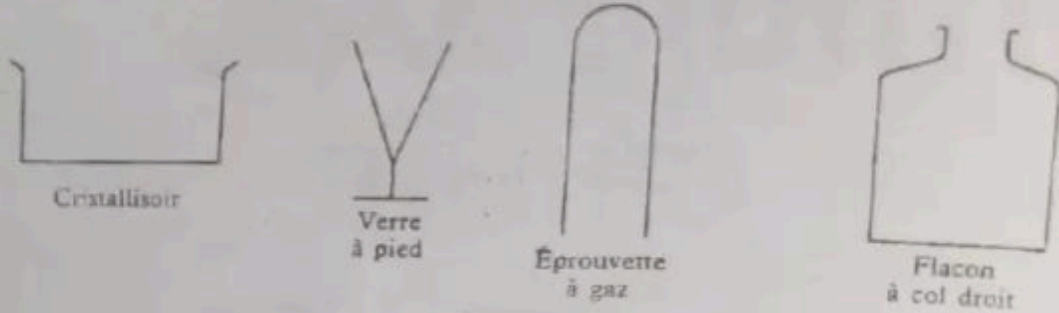
Prénoms : ..... Nom : .....

Classe : ..... Ecole : .....

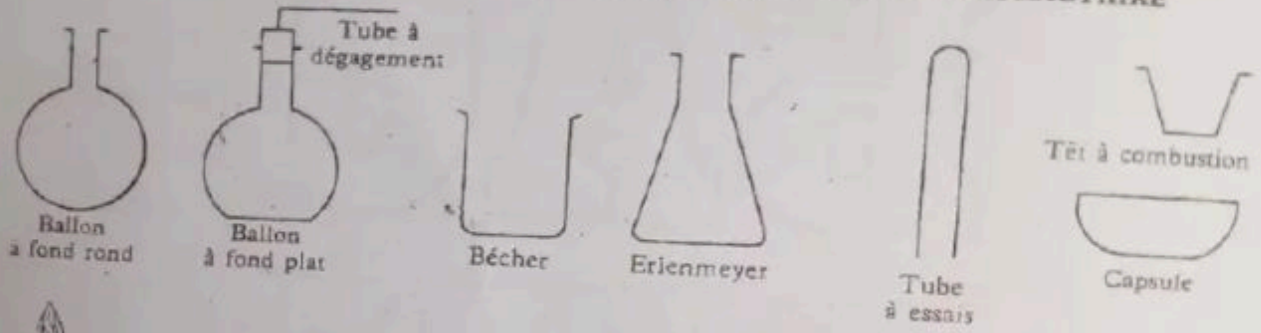
Année Scolaire : .....

# MATERIEL UTILISE EN CHIMIE.

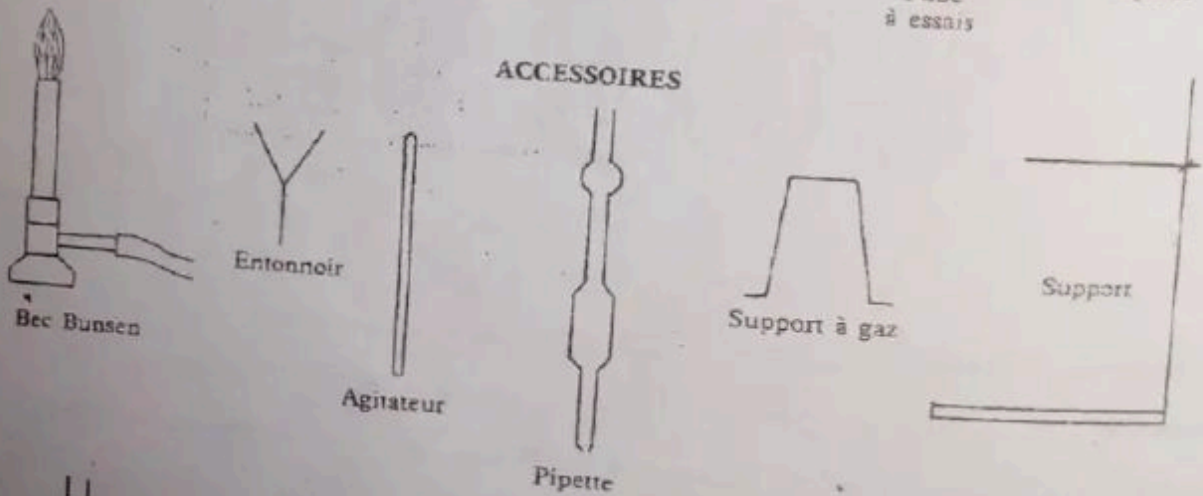
## RÉCIPIENTS EN VERRE ORDINAIRE



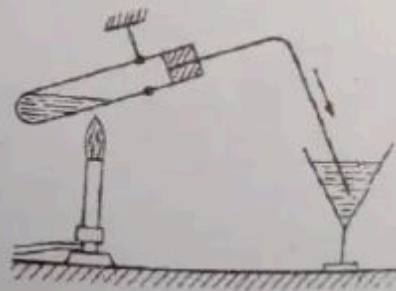
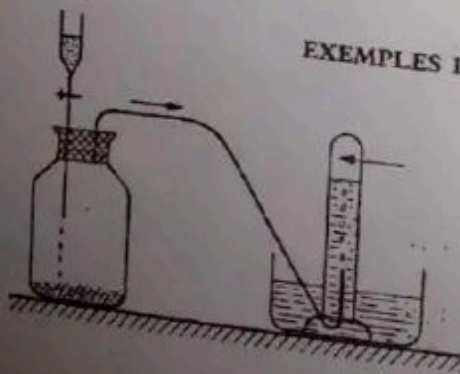
## RÉCIPIENTS EN VERRE « PYREX » — PORCELAINES — TERRE RÉFRACTAIRE



## ACCESSOIRES



## EXEMPLES DE MONTAGES DE CHIMIE



# CHIMIE

## GENERALITES sur les SOLUTIONS AQUEUSES

### L'essentiel du cours

#### 1. Notions préliminaires.

##### 1.1 - Définition

- Une solution est un mélange formé d'un solvant et d'un soluté (ou des solutés).
- Un solvant est un liquide dans lequel on peut dissoudre des Corps.
- Les solutés sont des corps dissous dans le solvant.
- Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

NB: Une solution est caractérisée par sa concentration.

##### 1.2 - Différents types de Concentration

###### a) Concentration massique:

Elle indique la masse du soluté dissous dans un litre de solution.

$$c_m = \frac{m}{V} \quad (\text{g/l})$$

###### b) Concentration pondérale ou pourcentage massique

Elle représente la masse de soluté dissous dans 100g de solution.

$$c\% = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (\%)$$

c°) Concentration normale ou normalité.

C'est le nombre d'équivalent-gramme de soluté dissous dans un litre de solution.

$$N = \frac{m}{Eq \cdot V} \quad (\text{normal}).$$

- Pour un acide :  $Eq = \frac{M}{n_{H^+}}$ .

- Pour une base :  $Eq = \frac{M}{n_{OH^-}}$ .

Où M désigne la masse molaire du soluté (acide ou base).

d°) Concentration molaire ou molarité:

C'est le nombre de moles de soluté dissous dans un litre de solution.

$$c = \frac{n}{V} \quad (\text{mol/l})$$

1.3 - Détermination du nombre de moles d'un soluté:

\* Si c est la concentration molaire de la solution :

$$n = c \cdot V$$

\* Si m est la masse de soluté de masse molaire M :

$$n = \frac{m}{M}$$

\* Si v est le volume du soluté à l'état gazeux et  $V_m$  le volume molaire dans les conditions de l'expérience :

$$\eta = \frac{v}{V_m}$$

\* Si  $v$  est le volume de soluté gazeux mesuré à la température  $T$  et sous la pression  $P$ ,  $n$  s'obtient à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot v = nRT \implies \eta = \frac{P \cdot v}{RT}$$

dans laquelle  $R$  désigne la constante des gaz parfaits.

- si  $P$  est en Pascal ( $\text{Pa}$ ),  $T$  en Kelvin ( $^\circ\text{K}$ ) et  $v$  en mètre cube ( $\text{m}^3$ ), on prend :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- si  $P$  est exprimé en atmosphère ( $\text{atm}$ ),  $T$  en Kelvin ( $^\circ\text{K}$ ) et  $v$  en litre ( $\ell$ ), il faut prendre :

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Retenons :

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

#### 1.4 - Principe de dilution.

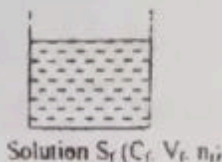
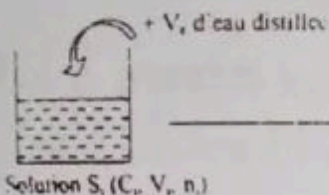
La dilution est l'opération qui consiste à diminuer la concentration d'une espèce chimique.

L'addition d'eau équivaut à une dilution.

Lors d'une dilution le nombre de moles de soluté ne varie pas.

$$n_i = n_f \implies$$

$$C_i V_i = C_f \cdot V_f$$



$$(V_f = V_i + V_e)$$

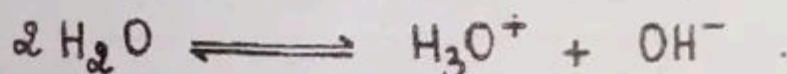
## solutions aqueuses

### PRODUIT IONIQUE de L'EAU et pH

### L'essentiel du cours

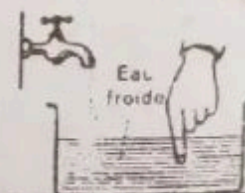
#### 2.1 - Autoprotolyse de l'eau

La réaction de dissociation de l'eau s'appelle autoprotolyse de l'eau. Elle conduit à un équilibre chimique :



L'eau pure est électriquement neutre ; cela signifie qu'elle contient autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$

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



On définit la constante  $pK_e$  par, la relation :

$$pK_e = -\log K_e$$

#### 2.2 - Produit ionique de l'eau

Le produit des concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  s'appelle produit ionique de l'eau. On le note  $K_e$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e$$

La constante  $K_e$  croît avec la température.

A  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_e = 10^{-14}$ , d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

### 2.3 - Notion de pH.

a) Définition : Le pH d'une solution est le logarithme décimal négatif de la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  exprimée en mol/l.

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

b) Définition de  $\text{pOH}$  d'une solution

Par analogie avec le pH, on définit le pOH comme le logarithme décimal négatif de la concentration en ion  $\text{OH}^-$ , exprimée en mol/l.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

c) Relation entre le pH et le pOH

On sait que :  $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = -\log K_e$$

$$\text{Soit : } -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log K_e$$

Or :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$  et  $\text{p}K_e = -\log K_e$ ,

d'où :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e$$

A  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $K_e = 10^{-14}$  et  $pK_e = 14$ , alors, on a :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

d) Classification des solutions aqueuses.

On distingue les solutions acides, basiques et neutres.

\* Solution neutre.

Une solution aqueuse est dite neutre si elle contient autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$ .

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

$$\text{Or : } [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e \implies [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -\log K_e \implies 2\text{pH} = \text{p}K_e$$

$$\text{d'où : } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$$\text{A } 25^{\circ}\text{C}, \text{p}K_e = 14 \implies \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7$$

$$\text{Soit : } \underline{\text{pH} = 7}$$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite neutre si son  $\text{pH} = 7$  à  $25^{\circ}\text{C}$  »

\* Solution acide :

Une solution aqueuse est dite acide, si elle contient plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\text{Comme } [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e \implies [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{alors : } [\text{H}_3\text{O}^+] > \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \implies [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e$$

Donc :  $-\log [H_3O^+]^2 < -\log K_e \implies 2pH < pK_e$

d'où :  $pH < \frac{1}{2} pK_e$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite acide si son  $pH < 7$  à  $25^\circ C$  ».

\* Solution basique :

Une solution aqueuse est dite basique si elle contient plus d'ions  $OH^-$  que d'ions  $H_3O^+$ .

$$[OH^-] > [H_3O^+]$$

Comme  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ , alors :

$$[H_3O^+]^2 < K_e \implies -\log [H_3O^+]^2 > -\log K_e$$

$$pH > \frac{1}{2} pK_e$$

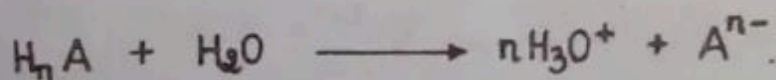
Ainsi : « Une solution aqueuse est dite basique si son  $pH > 7$  à  $25^\circ C$  ».

## ACIDE FORT et BASE FORTE

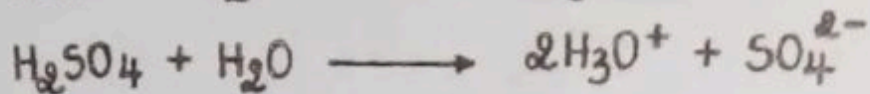
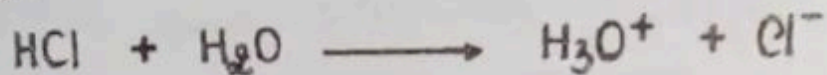
### L'essentiel du cours

#### 3.1 - Acides forts.

\* Un acide est dit fort lorsque sa dissociation est totale en solution aqueuse.



Exemples :



\* Pour une solution d'acide fort de concentration  $C_A$  telle que  $10^{-6} \leq C_A \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$ , le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = -\log n C_A$$

- Si  $C_A < 10^{-6} \text{ mol/l}$  (solutions très diluées), l'électroneutralité de la solution impose :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + n C_A, \text{ avec}$$

$$\text{Or : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]};$$

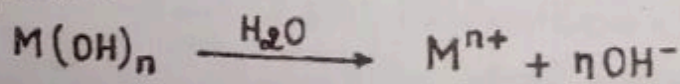
$$\text{d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - n C_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Après résolution on trouve  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$  ( $x > 0$ );

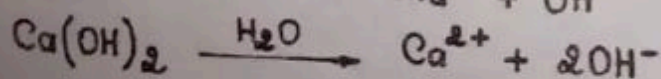
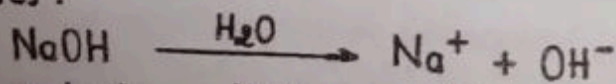
$$\text{d'où : } \text{pH} = -\log x$$

### 3.2 - Bases fortes.

\* Une base est dite forte lorsque sa dissociation est totale en solution aqueuse.



Exemples :



\* Pour une solution de base forte de concentration  $C_B$  telle que  $10^{-6} \leq C_B \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$ , le pH est donné par la relation :

$$pH = pK_e + \log n C_B$$

soit à  $25^\circ C$  :

$$pH = 14 + \log n C_B$$

si  $C_B < 10^{-6} \text{ mol/l}$ , l'électroneutralité de la solution donne :

$$[H_3O^+] + n C_B = [OH^-]$$

Comme  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ , on obtient :

$$[H_3O^+]^2 + n C_B [H_3O^+] - K_e = 0$$

En résolvant cette équation, on trouve :

$$[H_3O^+] = x, \quad (x > 0);$$

d'où :  $pH = -\log x$

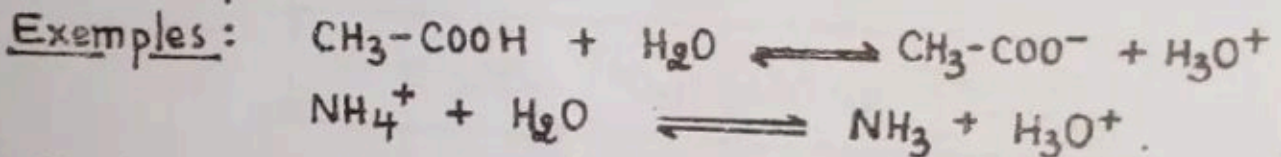
# ACIDES FAIBLES et BASES FAIBLES : Les couples acide-base

## L'essentiel du cours

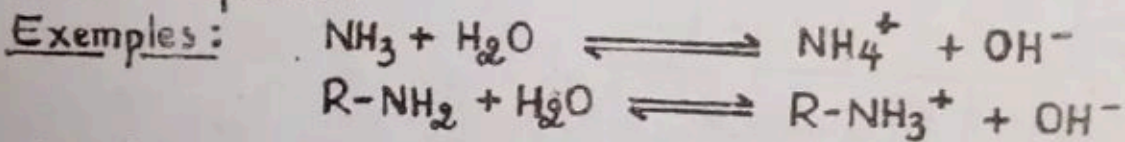
### 4.1. Acides faibles et bases faibles

#### a) Definitions :

- Un acide est dit faible lorsque sa dissociation est partielle en solution aqueuse.



- Une base est dite faible lorsque sa dissociation est partielle en solution aqueuse.



#### b) Coefficient de dissociation

- On appelle coefficient de dissociation ou degré d'ionisation d'une substance le rapport de la quantité dissociée à la quantité totale mise en solution.

$$\alpha = \frac{n_d}{n}$$



$$\alpha = \frac{c_d}{c}$$

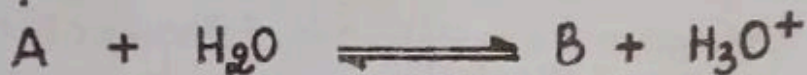
- Si  $\alpha = 1$  : l'acide ou la base est fort.
  - Si  $\alpha \ll 1$  : l'acide ou la base est faible.
- NB :  $\alpha$  s'exprime souvent en pourcent (%).

#### 4.2 - Couple acide / base faibles conjugués.

a) Définition : Un couple acide/base est l'ensemble constitué d'un acide et d'une base formé à partir d'une même espèce chimique. On le note A/B. Les deux formes sont dites conjuguées.

#### b) Constante d'acidité $K_A$ et $pK_A$ d'un couple A/B

Tout couple acide faible / base faible A/B est le siège de l'équilibre :



Caractérisé par la constante d'acidité  $K_A$  ou par le  $pK_A$ , définis par :

$$K_A = \frac{[H_3O^+].[B]}{[A]}$$

$$pK_A = -\log K_A$$

De la définition de  $K_A$ , on tire :

$$[H_3O^+] = \frac{K_A.[A]}{[B]} \implies -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_A.[A]}{[B]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]} \quad (\text{relation d'Anderson}).$$

#### c) Classification des couples A/B

De deux couples acide/base, celui qui a le plus grand  $K_A$  ou le plus petit  $pK_A$  est constitué de l'acide le plus fort et de la base la plus faible.

# DOSAGE ACIDE - BASE

## Les réactions acide-base

### L'essentiel du cours

#### 5.1 - Dosage acido-basique

a) Définition : On appelle dosage acido-basique une méthode d'analyse chimique qui consiste à la détermination de la concentration d'un acide ou d'une base dans un mélange.

#### b) Équivalence acido-basique

On appelle équivalence acido-basique, l'instant où le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apporté par l'acide est égal au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  apporté par la base dans les proportions stoechiométriques.

L'équivalence se traduit par la relation :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \quad \Longrightarrow \quad n_a \cdot C_A \cdot V_A = n_b \cdot C_B \cdot V_B$$

Où  $n_a$  et  $n_b$  désignent respectivement le degré d'acidité de l'acide et de basicité de la base.

Pour un monoacide et une monobase ( $n_a = n_b = 1$ ), on a :

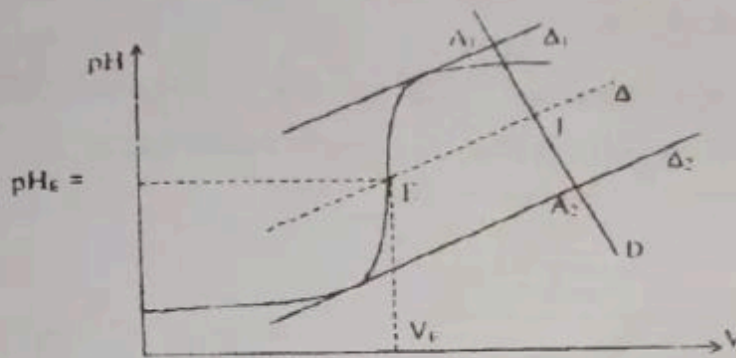
$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

#### \* Détermination du point d'équivalence par la méthode des tangentes.

- On trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence;
- On trace ensuite une parallèle à ces deux tangentes,

équidistante de celle-ci; son intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(v)$ , définit le point équivalent E.

Allure de la courbe de dosage



\* Utilisation des indicateurs colorés

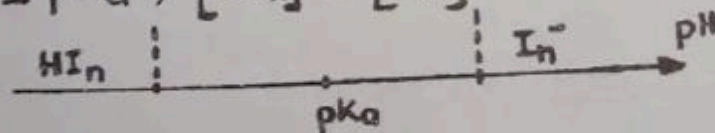
• **Definition:** Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible dont les formes acide et basique sont des couleurs différentes.

• **Equation - bilan:**



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{I}_n^-]}{[\text{HI}_n]}$$

Lorsque  $\text{pH} = \text{pK}_a$ ,  $[\text{HI}_n] = [\text{I}_n^-]$  c'est la teinte sensible.



Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence E, donc tel que  $\text{pK}_a \approx \text{pH}_E$ .

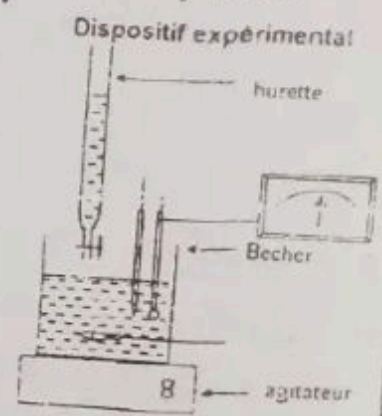
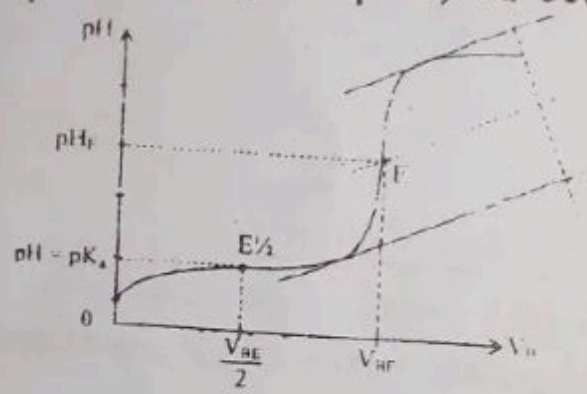
- \* Acide fort + base forte :  $pH_E = 7$ .
- \* Acide fort + base faible :  $pH_E < 7$ .
- \* Acide faible + base forte :  $pH_E > 7$ .

c) Demi-équivalence

On appelle demi-équivalence l'instant où le volume versé est égal à la moitié de celui versé à l'équivalence.

$$V = \frac{V_E}{2}$$

A la demi-équivalence  $pH = pK_A$ , du couple acide / base faibles.



**SOLUTION TAMPON.**

a) Définition : Une solution tampon est une solution qui amortit les variations de pH.

b) Propriétés :

- Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :
- lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ;
- lors d'une dilution modérée .

c) Préparation de solutions tampons.

Une solution tampon peut être préparée selon trois méthodes :

- mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ;
- mélange d'un acide faible et d'une base forte à la demi-

équivalence;

- mélange d'une base faible et d'un acide fort à la demi-équivalence.

NB: Le vrai tampon est celui qui est constitué d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ( $pH = pK_A$ ).

d°) Intérêt des solutions tampons.

Les solutions tampons jouent un rôle essentiel dans la constance du pH. Elles sont utilisées pour:

- la régulation de certains processus biologiques;
- l'étalonnage des pH-mètres.

### VALEURS REMARQUABLES DE LA FONCTION LOGARITHME DECIMAL (log) UTILISEES EN CHIMIE :

Logarithme décimal		Anti-logarithme décimal	
• $\log 1=0$	• $\log 6=0,77$	• $10^{0,1}=1,25$	• $10^{0,6}=4$
• $\log 2=0,3$	• $\log 7=0,84$	• $10^{0,2}=1,58$	• $10^{0,7}=5$
• $\log 3=0,47$	• $\log 8=0,9$	• $10^{0,3}=2$	• $10^{0,8}=6,3$
• $\log 4=0,6$	• $\log 9=0,95$	• $10^{0,4}=2,5$	• $10^{0,9}=7,9 \approx 8$
• $\log 5=0,7$	• $\log 10=1$	• $10^{0,5}=3,16$	• $\text{Log } x=y \rightarrow x=10^y$

### Propriétés de la fonction logarithme décimal :

• $\log a \cdot b = \log a + \log b$	• $\log \frac{1}{a} = -\log a$
• $\log a^n = n \log a$	• $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$
• $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$	• $\text{colog } a = -\log a$

# Exercices et problèmes

PRODUIT IONIQUE de L'EAU et pH  
ACIDES FORTS et BASES FORTES

## Ce qu'il faut savoir

### Problème 1 :

On donne  $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$  à  $80^\circ\text{C}$ .

1°) Une solution aqueuse a, cette température, un pH égal à 6,5 ; est-elle acide ou basique ?

2°) 200ml d'une solution aqueuse contiennent  $10^{-4}$  mol d'ions  $\text{OH}^-$ . Quel est son pH à  $80^\circ\text{C}$ .

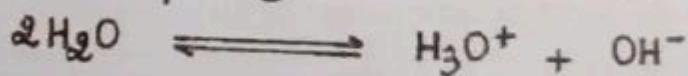
3°) Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à  $80^\circ\text{C}$ . Endeduire la concentration  $[\text{OH}^-]$ .

Rép: 1°) basique ; 2°) pH = 9,3 ; 3°)  $[\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### Résolution

1°) Nature de la solution de pH = 6,5 à  $80^\circ\text{C}$ .

Déterminons à cette température le pH de l'eau pure (solution neutre)  
La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e$$

Or, dans l'eau pure :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ ,

alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \implies -\log[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -\log K_e$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$$\text{A } 80^{\circ}\text{C}, K_e = 2,5 \cdot 10^{-3} \implies pK_e = -\log 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{soit : } \boxed{pK_e = 12,6}$$

$$\text{Ainsi : } pH = \frac{1}{2} \times 12,6 = 6,3 \implies \boxed{pH = 6,3}$$

La solution de  $pH = 6,5 > 6,3$  est basique.

2) Calcul du  $pH$  de la solution à  $80^{\circ}\text{C}$ .

La concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans la solution est :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

1<sup>ère</sup> méthode :

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Donc : } pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 5$$

$$\text{d'où : } \boxed{pH = 9,3}$$

2<sup>e</sup> méthode :

$$\text{On a : } pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$$

$$\boxed{pOH = 3,3}$$

$$\text{On sait que : } pH + pOH = pK_a \implies pH = pK_a - pOH$$

$$\text{soit : } pH = 12,6 - 3,3 = 9,3$$

$$\boxed{pH = 9,3}$$

3) Soit à endéduire la concentration  $[\text{OH}^-]$ .

$$pH = 4,7 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,7} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

20

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-8}$$

d'où :  $[\text{OH}^-] \approx 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

### Problème 2 :

A 25°C, on dissout, dans 5 l d'eau 1,5 l d'acide chlorhydrique pris à 25°C sous 101,3 kPa.

- 1°) Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique mise en solution.
- 2°) En déduire la concentration et le pH de la solution.
- 3°) On ajoute 10 l d'eau à la solution ci-dessus. Calculer le nouveau pH de la solution.

Données : A 25°C et sous une pression de 101,3 kPa, le volume molaire vaut 24,5 l.mol<sup>-1</sup>.

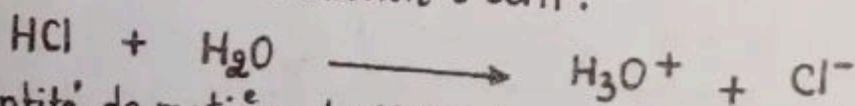
Rép : 1°)  $n = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ , 2°)  $c = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;

pH = 1,9 ; 3°) pH = 2,4.

### Résolution

1°) Détermination de la quantité de HCl.

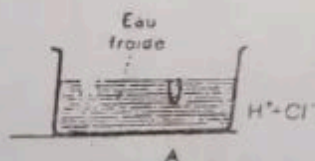
L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



La quantité de matière de HCl mise en solution est :

$$n_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}}}{V_m} = \frac{1,5}{24,5} \approx 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{HCl}} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



Autre méthode :

Appliquons la loi des gaz parfaits :

$$Pv = nRT \implies n = \frac{Pv}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \times 1,5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 298}$$

21

$$n_{\text{HCl}} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2°) En déduisons la concentration et  $\text{pH}$  de la solution

La concentration molaire de la solution est :

$$c = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_0} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{5} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où :

$$c = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Calcul du  $\text{pH}$  de la solution

HCl, étant un monoacide fort, on a :

$$\text{pH} = -\log c = -\log 1,2 \cdot 10^{-2} \implies \text{pH} = 2 - \log 1,2$$

$$\text{pH} = 1,9$$

3°) Calcul du nouveau  $\text{pH}$  de la solution :

La dilution ne modifie pas la quantité de matière.

La nouvelle concentration de la solution est :

$$c' = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_T} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{15} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le nouveau  $\text{pH}$  de la solution est donc :

$$\text{pH} = -\log c' = -\log 4 \cdot 10^{-3} \implies \text{pH} = 3 - \log 4$$

$$\text{pH} = 2,4$$



Problème 3 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 1998)

On mélange 100ml d'acide chlorhydrique à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et 100ml d'acide bromhydrique de concentration  $c$ . Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est égal à 1,8. Les acides HCl et HBr sont des

des acides forts, et le reste même quand on les mélange.

1°) Quelles sont les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{OH}^-$  dans le mélange ?

2°) Quelle est la concentration  $C$  de la solution bromhydrique initiale ?

Rep: 1°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;  $[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;

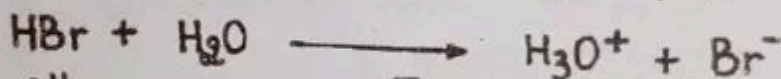
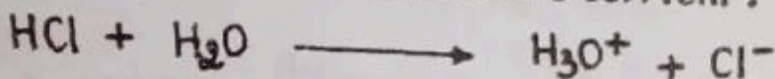
$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Br}^-] = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

2°)  $C = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

### Résolution

1°) Calcul des concentrations des espèces chimiques.

Les équations-bilan des réactions s'écrivent :



On a:  $\text{pH} = 1,8 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,8} = 10^{0,2} \cdot 10^{-2}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Le produit ionique de l'eau donné, à  $25^\circ\text{C}$  :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,58 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l},$$

$$[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

La conservation des ions  $\text{Cl}^-$  (ions passifs) donne :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-2} \times 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

$$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution impose :

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

23

Or :  $[OH] \ll [H_3O^+]$ , alors :

$$[Br^-] = [H_3O^+] - [Cl^-] = 1,58 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$$

d'où :  $[Br^-] = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

2°) Calcul de la concentration C de HBr initial.

La conservation en ions  $Br^-$  (ions passifs) donne :

$$[Br^-] = \frac{C V_2}{V_1 + V_2} \implies C = \frac{V_1 + V_2}{V_2} \cdot [Br^-]$$

$$C = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} \times 1,08 \cdot 10^{-2} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$C \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

#### Probleme 4:

On dispose à  $25^\circ\text{C}$  de quatre solutions d'acide chlorhydrique A, B, C, D :  
A a un  $\text{pH} = 2,1$ , B est telle que  $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; C a été préparée par dissolution de  $1,4 \text{ l}$  de HCl, pris à  $25^\circ\text{C}$  sous une pression de  $101,3 \text{ kPa}$ , dans  $5 \text{ l}$  d'eau pure; D résulte de l'addition de  $250 \text{ ml}$  d'eau à  $100 \text{ ml}$  d'une solution de HCl de  $\text{pH} = 1,5$ .

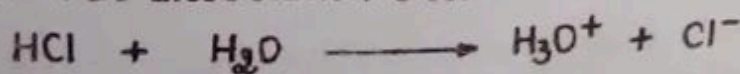
Calculer les  $\text{pH}$  des solutions B, C et D et classer ces quatre solutions par acidité décroissante.

Rép :  $\text{pH}_B = 2,3$ ;  $\text{pH}_C = 1,95$ ;  $\text{pH}_D = 2,05$

#### Résolution

Calcul du  $\text{pH}$  des solutions B, C et D

La réaction de dissociation s'écrit :



\*  $\text{pH}$  de la solution B

$$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \implies \text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 5$$

24

$$pH_B = 2,3$$

\* pH de la solution C.

Le nombre de moles de HCl dissout est donné par la loi des gaz parfaits:

$$P\vartheta = nRT \implies n = \frac{P\vartheta}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \times 1,4 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 298}$$

Soit:  $\eta = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

La concentration de la solution C est:

$$C = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_0} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2}}{5} \implies C = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Donc:  $pH = -\log C = -\log 1,1 \cdot 10^{-2} = 1,96$

d'où:  $pH_C = 1,96$

\* pH de la solution D.

L'addition d'eau équivaut à une dilution:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \implies C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Or  $C_1 = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;

donc:  $C_2 = \frac{3,16 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1}}{350 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

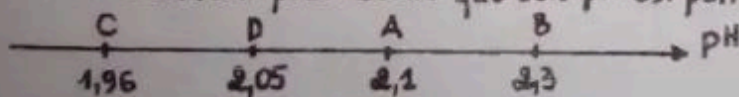
Le pH de la solution D est donc:

$$pH_D = -\log C_2 = -\log 9 \cdot 10^{-3}$$

$$pH_D = 2,05$$

Classification des solutions par acidité décroissante.

Une solution est d'autant plus acide que son pH est petit. D'où classement:



25

### Probleme 5:

Une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$  à un  $\text{pH} = 6,98$ .

1°) Calculer les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  dans cette solution.

2°) Soit  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$  les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  respectivement produit par la réaction de  $\text{HCl}$  sur l'eau et par la réaction d'auto-protolyse de l'eau.

a°) Ecrire les équations-bilan de ces deux réactions.

b°) Calculer les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$ .

D'où provient la majorité des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans la solution?

On donne:  $\log 1,05 = 0,02$ .

Rép: 1°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

2°) b°)  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### Résolution

1°) Concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans la solution

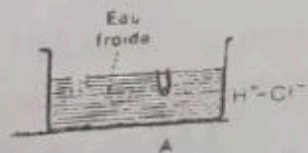
$$\text{pH} = 6,98 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,98} = 10^{-0,02} \cdot 10^{-7}$$

d'où:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

Le produit ionique de l'eau donne à  $25^\circ\text{C}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7}} = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

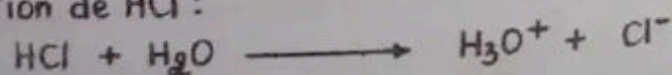
d'où:  $[\text{OH}^-] = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$



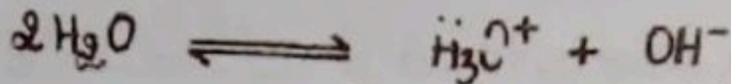
2°) a°) Equations-bilan des réactions

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont produits par les deux réactions suivantes:

\* dissociation de  $\text{HCl}$ :



\* autoprotolyse de l'eau :



b) Calcul des concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$ .

Quand la réaction d'autoprotolyse produit un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , elle produit aussi un ion  $\text{OH}^-$ .

d'où : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{OH}^-] = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'autre part :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \implies [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

soit : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,05 \cdot 10^{-7} - 0,95 \cdot 10^{-7} = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Comme  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 > [\text{H}_3\text{O}^+]_1$ , alors les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont essentiellement produit par la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Remarque :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = c = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ , cela signifie que l'acide chlorhydrique est entièrement dissocié. Ce qui confirme que HCl est un acide fort.

### Problème 6 :

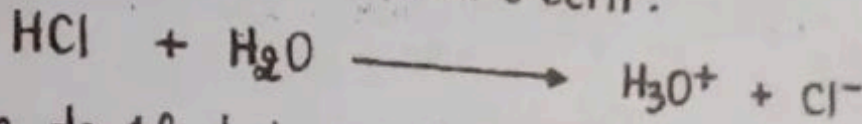
On trouve dans le commerce des solutions concentrées d'acide chlorhydrique. L'étiquette d'un flacon commercial porte les indications suivantes : densité (par rapport à l'eau) : 1,18 ; 35% d'acide pur HCl (pourcentage en masse).

- 1° Déterminer la concentration de la solution commerciale.
- 2° On veut préparer 500ml d'une solution à  $1 \text{ mol.l}^{-2}$  d'acide chlorhydrique, par dilution d'un volume  $V$  d'acide commercial. Déterminer  $V$ .

Rép : 1°  $c = 11,3 \text{ mol.l}^{-2}$  ; 2°  $V = 44,2 \text{ ml}$ .

## Résolution

1°) Déterminons la concentration de la solution commerciale.  
L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



La masse de 1 l de la solution est :

$$m_0 = d \cdot V = 1,18 \times 10^3 = 1180 \text{ g.}$$

$$\boxed{m_0 = 1180 \text{ g.}}$$

La masse de HCl pur (soluté) est donnée par :

$$e\% = \frac{m}{m_0} \times 100 \implies m = \frac{m_0 \times e\%}{100}$$

$$m = \frac{1180 \times 35}{100} = 413 \text{ g} \implies \boxed{m = 413 \text{ g}}$$

La concentration molaire de la solution commerciale est donc :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \implies C = \frac{413}{36,5 \times 1} = 11,3 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{d'où : } \boxed{C = 11,3 \text{ mol.l}^{-1}}$$

2°) Déterminons le volume V de la solution commerciale.

Lors d'une dilution le nombre de moles ne varie pas :

$$cV = c'V' \implies V = \frac{c'V'}{c} = \frac{1 \times 500}{11,3}$$

$$\text{d'où : } \boxed{V \approx 44,2 \text{ ml}}$$

## Problème 7

1°) On mélange 200 ml d'une solution A d'acide chlorhydrique, de pH = 2,5 et 300 ml d'une solution B d'acide chlorhydrique, de pH inconnu. Le mélange final C a un pH = 2,8; en déduire le pH inconnu.

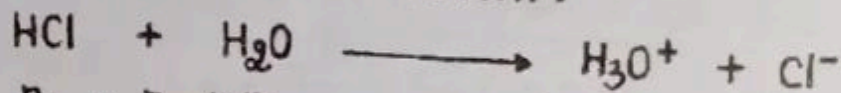
2°) L'acide iodhydrique HI est, comme l'acide chlorhydrique HCl, un acide fort. On mélange 300ml d'acide iodhydrique de pH = 3 et 700ml d'acide chlorhydrique de pH = 4. Quel est le pH de la solution obtenu ?

Rép: 1°) pH = 3,3 , 2°) pH = 3,4.

### Résolution

1°) En déduisons le pH inconnu

L'équation-bilan de dissociation s'écrit :



On a :  $n_C = n_A + n_B \implies cV = c_A V_A + c_B V_B$

d'où : 
$$c_B = \frac{cV - c_A V_A}{V_B} \quad (V = V_A + V_B)$$

Or :  $c = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,8} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

et  $c_A = 10^{-\text{pH}_A} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

alors : 
$$c_B = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \times 500 - 3,16 \cdot 10^{-3} \times 200}{300} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

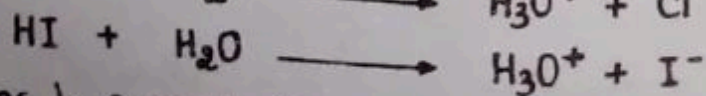
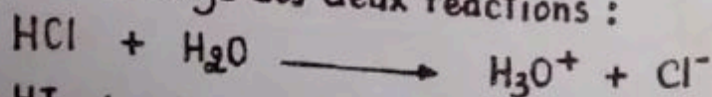
On en déduit que :

$$\text{pH}_B = -\log c_B = -\log 5,6 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 5,6$$

$$\text{pH}_B = 3,3$$

2°) Calcul du pH du mélange.

Le mélange est le siège des deux réactions :



Déterminons la concentration  $c$  du mélange en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

On a :  $n_T = n_1 + n_2 \implies cV = c_1 V_1 + c_2 V_2$

29

$$c = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V} \quad (V = V_1 + V_2)$$

Or :  $c = 10^{-\text{pH}_1} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $c_2 = 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

donc :  $c = \frac{10^{-3} \times 300 + 10^{-4} \times 700}{10^{-3}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

D'où  $\text{pH} = -\log c = -\log 3,7 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,7$

soit :  $\text{pH} = 3,4$

### Probleme 8:

On dispose d'une solution A de NaOH, de  $\text{pH} = 12$ .

1°) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50 ml de A pour obtenir une solution B de  $\text{pH} = 10,7$  ?

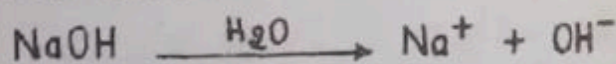
2°) Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide aurait-il fallu dissoudre pour préparer le même volume de B. Conclure.

Rép : 1°)  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 950 \text{ ml}$ , 2°)  $m = 20 \text{ mg}$ .

### Résolution

#### 1°) Calcul du volume d'eau

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



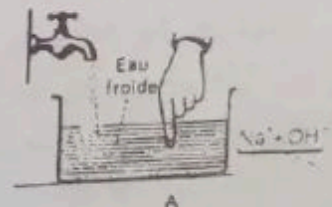
L'addition d'eau équivaut à une dilution :

$$n_A = n_B \implies c_A V_A = c_B V_B$$

Or :  $V_B = V_A + V_{\text{H}_2\text{O}}$

donc :  $c_A V_A = c_B (V_A + V_{\text{H}_2\text{O}}) \implies V_A + V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_A V_A}{c_B}$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{c_A}{c_B} - 1 \right) \cdot V_A$$



Déterminons  $C_A$  et  $C_B$ .

On sait que :  $\text{pH} = 14 + \log C \implies C = 10^{\text{pH} - 14}$  alors

$$* C_A = 10^{\text{pH}_A - 14} = 10^{12 - 14} \implies C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* C_B = 10^{\text{pH}_B - 14} = 10^{10,7 - 14} \implies C_B = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ainsi  $V_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} - 1 \right) \times 50 = 950 \text{ ml}$

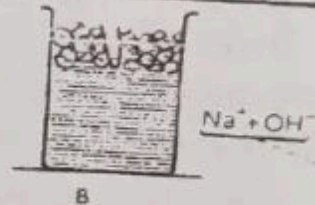
$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 950 \text{ ml}$$

2°) Calcul de la masse de NaOH solide.

On a :  $C_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m}{M V_B} \implies m = M \cdot C_B \cdot V_B$

AN :  $m = 40 \times 5 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

soit :  $m = 20 \text{ g}$



Problème 9 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 1996)

1°) On dissout 0,8g d'hydroxyde de sodium dans 500ml d'eau pure. A la solution obtenue, On ajoute 1l d'une solution d'hydroxyde de sodium de  $\text{pH} = 12$ . Quel est le  $\text{pH}$  de la solution finale ?

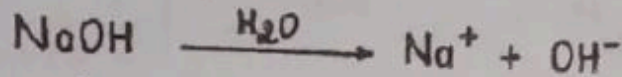
2°) L'hydroxyde de potassium ou potasse, KOH donne avec l'eau une réaction totale. On mélange 400ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de  $\text{pH} = 11,5$  avec 200ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de  $\text{pH} = 11$ . Quel est le  $\text{pH}$  de la solution ainsi préparée ?

Rép : 1°)  $\text{pH} = 12,3$  , 2°)  $\text{pH} = 11,4$ .

## Résolution

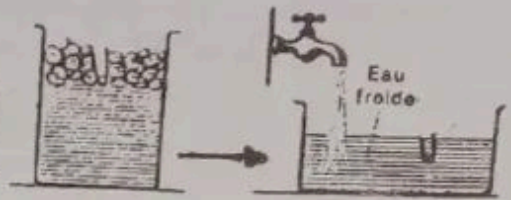
1°) PH de la solution finale.

L'équation-bilan de la réaction :



Le PH est donné par la réaction :

$$\text{PH} = 14 + \log C$$



Déterminons la concentration C.

On a :  $n = n_1 + n_2 \implies CV = C_1V_1 + C_2V_2$

d'où :  $C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V}$  avec  $V = V_1 + V_2$

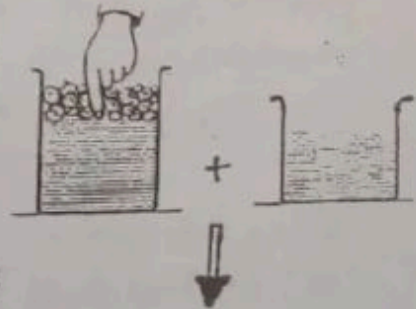
AN :  $C_1 = \frac{n_1}{V_1} = \frac{m}{M V_1} \implies C_1 = \frac{0,8}{40 \times 5 \cdot 10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$C_2 = 10^{\text{PH} - 14} = 10^{12 - 14} \implies C_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$C = \frac{4 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-1} + 10^{-2} \times 1}{1,5} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

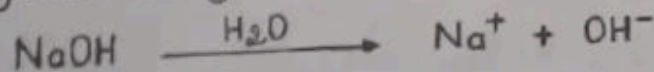
Ainsi :  $\text{PH} = 14 + \log 2 \cdot 10^{-2} = 12 + \log 2$

d'où :  $\text{PH} = 12,3$



2°) PH de la solution préparée.

Le mélange est le siège des deux réactions :



Par analogie, on a :

$$n = n_A + n_B \longrightarrow CV = C_A V_A + C_B V_B$$

$$C = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B}$$

AN : •  $C_A = 10^{pH_A - 14} = 10^{11,5 - 14} \Rightarrow C_A =$

•  $C_B = 10^{pH_B - 14} = 10^{11 - 14} \Rightarrow C_B = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

•  $C =$  \_\_\_\_\_

D'où :  $pH = 14 + \log C \Rightarrow pH = 11,4$

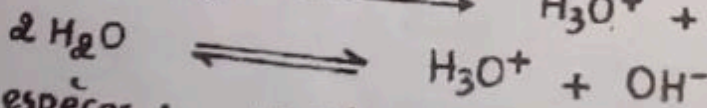
Problème 10: (Extrait du Bac, SM, Guinée 1996)  
Calculer rigoureusement le pH d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à  $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Rép:  $pH = 6,98$ .

Résolution

pH de la solution de HCl à  $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

Comme  $C_A < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ , la solution est le siège des deux réactions :



Bilan des espèces :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

HCl étant un acide fort :

$$[\text{Cl}^-] = C_A = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

# Exercices et problèmes

## Les réactions acide-base

### Problème 4 :

On mélange  $20\text{ cm}^3$  d'une solution de potasse à  $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$  et  $5\text{ cm}^3$  d'acide bromhydrique de concentration  $C$  inconnue. Le pH du mélange est égal à 11.

- 1°) En déduire les concentrations des  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Br}^-$ .
- 2°) Quelle est la concentration  $C$  de la solution bromhydrique ?
- 3°) Quel volume de la solution d'acide bromhydrique faut-il ajouter aux  $5\text{ cm}^3$  déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?
- 4°) Quel est le pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée ?

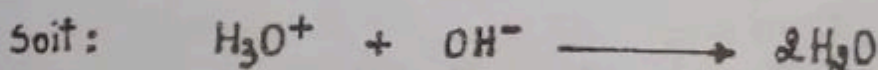
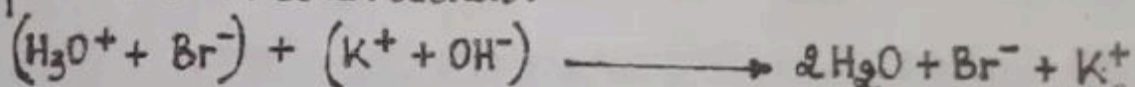
Rép : 1°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}\text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$

2°)  $C = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ ; 3°)  $V = 0,7\text{ cm}^3$ ; 4°)  $\text{pH} = 1,45$

### Résolution

1°) Calcul des concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$

L'équation-bilan de la réaction :



$$\text{pH} = 11 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \implies \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}\text{ mol.l}^{-1}}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \implies \boxed{[\text{OH}^-] = 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}}$$

Conservation en ions  $\text{K}^+$

$$[\text{K}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{25} = 8 \cdot 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_A$$

soit :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_A[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

$$\Delta = C_A^2 - 4K_e = 10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14} \implies \boxed{\Delta = 401 \cdot 10^{-16}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{C_A + \sqrt{\Delta}}{2} = 10,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{C_A - \sqrt{\Delta}}{2} < 0 \quad (\text{à rejeter})$$

D'où :  $\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}}$

Le pH de la solution est alors :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10,51 \cdot 10^{-8} = 8 - \log 10,51$$

$$\boxed{\text{pH} = 6,98}$$

### Probleme 11 :

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être considéré, en première approximation, comme un diacide fort.

On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique de densité (par rapport à l'eau) égale à 1,815 et contenant 90% d'acide pure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pourcentage en masse).

1°) On souhaite préparer 1l d'une solution A d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

2°) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec l'eau.

3°) La solution précédemment obtenue sert à préparer deux solutions

plus diluées : 500 ml d'une solution B de  $\text{pH} = 1,5$  et 250 ml d'une solution C de  $\text{pH} = 1$ . Quels volumes de A faut-il utiliser pour cela ?

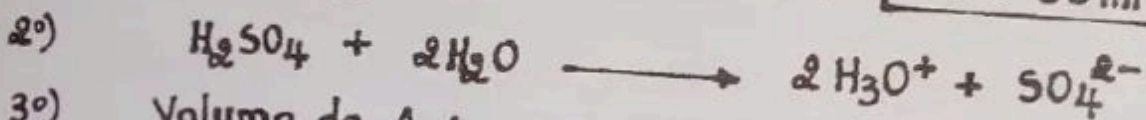
4°) On mélange B et C. Quel est le  $\text{pH}$  de la solution obtenue ?

Solution abrégée.

1°) Volume V à prélever.

$$C = 16,67 \text{ ml}$$

d'où  $V = \frac{C_A}{C} \cdot V_A = 60 \text{ ml} \implies V = 60 \text{ ml}$

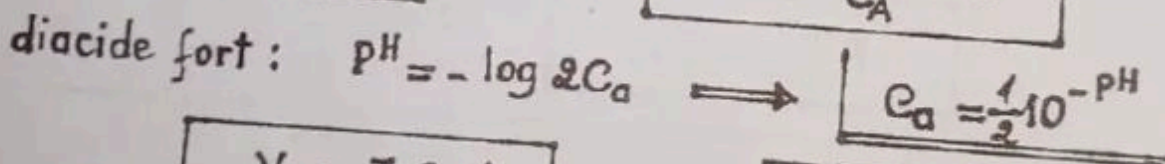


3°) Volume de A :

$$V_A = \frac{C_B}{C_A} \cdot V_B$$

et

$$V_A = \frac{C_C}{C_A} \cdot V_C$$



$$V_A = 7,9 \text{ ml}$$

et

$$V_A = 12,5 \text{ ml}$$

4°)  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \implies \text{pH} \approx 1,25$

# Exercices et problèmes

## Les réactions acide-base

### Problème 1 :

On mélange  $20\text{ cm}^3$  d'une solution de potasse à  $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$  et  $5\text{ cm}^3$  d'acide bromhydrique de concentration  $C$  inconnue.

Le pH du mélange est égal à 11.

- 1°) En déduire les concentrations des  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Br}^-$ .
- 2°) Quelle est la concentration  $C$  de la solution bromhydrique ?
- 3°) Quel volume de la solution d'acide bromhydrique faut-il ajouter aux  $5\text{ cm}^3$  déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?
- 4°) Quel est le pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée ?

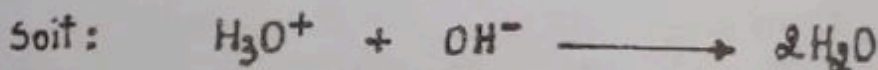
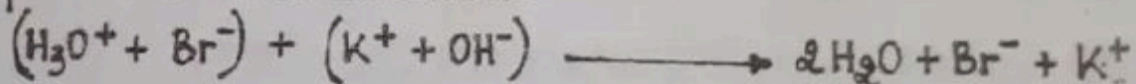
Rép : 1°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}\text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$

2°)  $C = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ , 3°)  $V = 0,7\text{ cm}^3$ ; 4°)  $\text{pH} = 1,45$

### Résolution

1°) Calcul des concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$

L'équation-bilan de la réaction :



$$\text{pH} = 11 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \implies \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}\text{ mol.l}^{-1}}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \implies \boxed{[\text{OH}^-] = 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}}$$

Conservation en ions  $\text{K}^+$

$$[\text{K}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{25} = 8 \cdot 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$$

$$[K^+] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[H_3O^+] + [K^+] = [OH^-] + [Br^-] \Rightarrow [Br^-] = [H_3O^+] + [K^+] - [OH^-]$$

Comme  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ , alors :

$$[Br^-] = [K^+] - [OH^-] = 8 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où :  $[Br^-] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2°) Concentration c de la solution bromhydrique HBr.

Conservation en ions  $Br^-$  (ions passifs) :

$$[Br^-] = \frac{c \cdot V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow c = [Br^-] \cdot \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

$$c = \frac{7 \cdot 10^{-3} \times 25}{5} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où :  $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Volume  $\mathcal{V}$  de HBr pour atteindre l'équivalence.

A l'équivalence, on a :

$$c_A V_E = c_B V_B, \text{ avec } V_E = V_A + \mathcal{V}$$

donc :  $c_A (V_A + \mathcal{V}) = c_B V_B \Rightarrow \mathcal{V} = \frac{c_B V_B - c_A V_A}{c_A}$

$$\text{AN : } \mathcal{V} = \frac{10^{-2} \times 20}{3,5 \cdot 10^{-2}} - 5 = 0,71 \text{ ml}$$

d'où :  $\mathcal{V} = 0,7 \text{ cm}^3$

4°) pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée  
HBr étant un monoacide fort, son pH est donné par :

$$pH = -\log C = -\log 3,5 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 3,5$$

$$pH = 1,45$$

### Problème 2:

On mélange  $10 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique de concentration  $C$  et  $10 \text{ cm}^3$  de solution de soude à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le pH après le mélange, est égal à 3.

1°) En déduire la concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le mélange, ainsi que la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

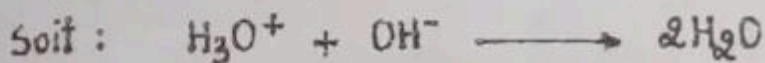
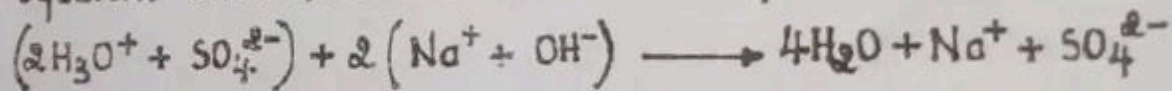
2°) Quel est le pH de la solution d'acide sulfurique utilisée?  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est considéré comme un diacide fort.

Rép: 1°)  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $pH = 2,4$ .

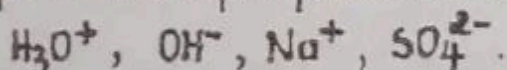
### Résolution

1°) Concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le mélange.

L'équation-bilan de la réaction acido-basique s'écrit:



Les espèces chimiques présentes sont:



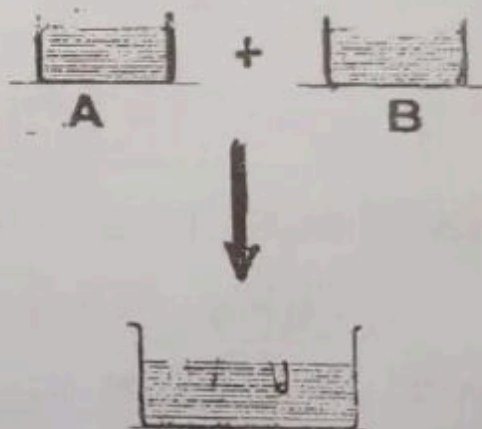
$$pH = 3 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne:

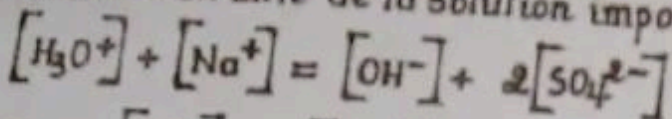
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ions  $\text{Na}^+$  (ions passifs):

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \implies [\text{Na}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$



L'électroneutralité de la solution impose :



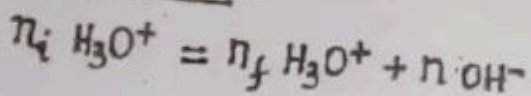
Comme  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ , alors, On a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] \approx 2[\text{SO}_4^{2-}] \implies [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1}{2}([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+])$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1}{2}(10^{-3} + 10^{-3}) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Autre methode :



$$\text{Or : } n_f \text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-\text{pH}} \cdot (V_A + V_B) = 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n \text{OH}^- = C_B V_B = 2 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

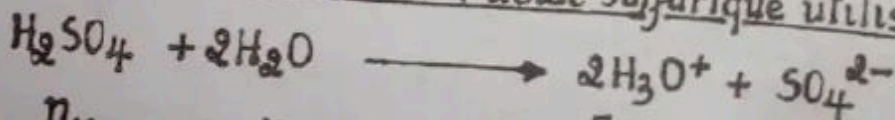
$$\text{donc : } n_i \text{H}_3\text{O}^+ = 2 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$\text{D'autre part : } n_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{n_i \text{H}_3\text{O}^+}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{2} \implies \boxed{n_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

$$\text{D'où : } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_T} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Calcul de la concentration de l'acide sulfurique utilisé.



$$\text{On a : } n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol;}$$

$$\text{alors : } c = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_A} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

2°) pH de la solution de  $H_2SO_4$

$H_2SO_4$  étant considéré comme un diacide fort, son pH est :

$$pH = -\log 2C = -\log 4 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 4$$

$$pH = 2,4$$

Problème 3 :

1°) A l'aide d'une burette délivrant 20 gouttes par  $cm^3$ , on ajoute une goutte d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  à  $100 \text{ cm}^3$  d'eau pure.

Quelle est la concentration de la solution en ions  $H_3O^+$  ? Quel est son pH ?

2°) A l'aide de la même burette, on ajoute successivement à la solution précédente, une, deux puis trois gouttes de NaOH de concentration  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Déterminon la concentration en ions  $H_3O^+$  et le pH de la solution obtenue après chacune de ces additions.

Rép: 1°)  $[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 4$

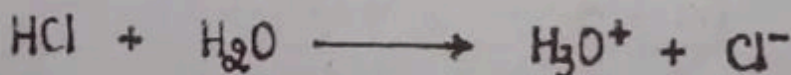
2°) 1<sup>re</sup> goutte :  $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $pH = 4,3$

2<sup>e</sup> goutte :  $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $pH = 7$

3<sup>e</sup> goutte :  $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $pH = 9,7$ .

Résolution

1°) Concentration de la solution en ions  $H_3O^+$



Le volume de HCl ajouté est donné par :

$$\begin{array}{l} 20 \text{ gouttes} \longrightarrow 1 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ goutte} \longrightarrow V_A \end{array} \Bigg/ \implies V_A = \frac{1}{20} = 0,05 \text{ cm}^3.$$

$$V_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

Ainsi :  $[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_0} = \frac{c_A V_A}{V_0}$

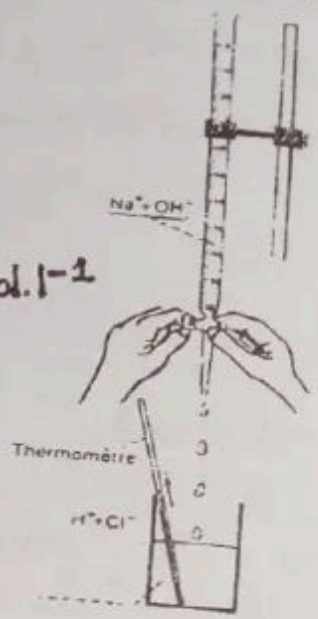
$$[H_3O^+] = \frac{2 \cdot 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-2}}{100} = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où :  $[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

pH de la solution :

Par définition :  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-4}$

d'où :  $pH = 4$



2) Concentration de la solution en ions  $H_3O^+$  et du pH chacune de ces additions.

\* Après la 1<sup>ère</sup> addition

Le nombre de moles d'ions  $OH^-$  dans une goutte est :

$$n_B = c_B V_B = 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

Le nombre de HCl (ou d'ions  $H_3O^+$ ) restant est :

$$n_{H_3O^+} = n_A + n_B = c_A V_A - c_B V_B$$

$$n_{H_3O^+} = 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6} \implies n_{H_3O^+} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_0} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Soit :  $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}$

Le pH de la solution après la première addition est donc :

$$pH = -\log 5 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 5$$

d'où:  $\text{pH} = 4,3$

\* Après la 2<sup>ème</sup> addition :

Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  est :

$$n_{\text{OH}^-} = 2 \cdot (5 \cdot 10^{-6}) = 10^{-5} \text{ mol.}$$

On a donc :  $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} \implies [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

La solution est alors neutre.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 7$$

\* Après la 3<sup>ème</sup> addition :

Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  est :

$$n_{\text{OH}^-} = 3 \cdot (5 \cdot 10^{-6}) = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Comme  $n_{\text{OH}^-} > n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , il y a excès d'ions  $\text{OH}^-$ .

Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  restant est :

$$n'_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$$

$$n'_{\text{OH}^-} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Ainsi :  $[\text{OH}^-] = \frac{n'_{\text{OH}^-}}{V_0} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

La concentration de la solution en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

On en déduit le pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 2 \implies \text{pH} = 9,7$$

Sujets d'Examen (BAC)

<sup>le</sup> BAC

<sup>en</sup> POCHHE

Adresse de l'élève : .....

Prénoms : ..... Nom : .....

Classe : ..... Ecole : .....

Année Scolaire : .....

1/3

# Exercices et problèmes AVEC SOLUTIONS

Corrigés-type des sujets d'Examen

**Problème 1:** (Extrait du concours, Guinée 2002)

A  $40 \text{ cm}^3$  de solution d'acide méthanoïque de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , On ajoute  $10 \text{ cm}^3$  de solution de méthanoïte de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le pH du mélange obtenu est égal à 3,3.

1°) Calculer la concentration de chaque espèce chimique présente dans la solution. Quelles sont les espèces majoritaires, minoritaires et ultra-minoritaires ?

2°) Calculer le  $pK_A$  du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ , ainsi que  $K_A$ .

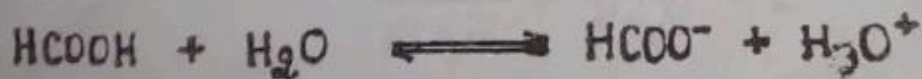
Rép: 1°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[\text{Na}^+] \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{HCOO}^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[\text{HCOOH}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2°)  $pK_A \approx 3,8$  ;  $K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ .

## Résolution

1°) Calcul de la Concentration de chaque espèce chimique.

Les équations-bilan des réactions s'écrivent :



• Inventaire des espèces présentes en solutions :

$\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{HCOOH}$ .

•  $\text{pH} = 3,3 \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,3} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

• Le produit ionique de l'eau donne à  $25^\circ\text{C}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Conservation en ions  $\text{Na}^+$  (ions passifs):

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 10}{50} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

• L'électroneutralité de la solution impose:

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

Comme  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ , alors:

$$[\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Conservation de la matière:

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

Soit:  $[\text{HCOOH}] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - [\text{HCOO}^-]$

$$\text{d'où : } [\text{HCOOH}] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-2} \times 40}{50} - 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{HCOOH}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Dans le mélange, on trouve :

- \* espèces majoritaires :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{HCOOH}$ ;
- \* espèces minoritaires : aucune (Pas d'espèces minoritaires);
- \* espèces ultra-minoritaires :  $\text{OH}^-$ .

Remarque :

Les espèces en solution sont classées en :  
majoritaires, minoritaire et ultraminoritaires.

On admet le classement suivant :

$$[\text{maj}] \geq 10^2 [\text{min}] \geq 10^4 [\text{ultramin}]$$

2) Calcul des constantes  $pK_A$  et  $K_A$  du couple  $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$

D'après la relation d'Anderson :

$$pH = pK_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \implies pK_A = pH - \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\text{soit : } pK_A = 3,3 - \log \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{7,5 \cdot 10^{-3}} = 3,8$$

$$\text{d'où : } pK_A = 3,8$$

Par définition :

$$pK_A = -\log K_A \implies K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-3,8}$$

$$\text{soit : } K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Autre méthode :

Par définition :

Problème 2: (Extrait du Bac, SM, Guinée 2003).

1°) Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  faut-il ajouter à un volume de  $30 \text{ cm}^3$  de solution d'acide éthanóique de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  pour avoir une solution de  $\text{pH} = 5,05$ ? le  $\text{pK}_A$  du couple acide éthanóique / ion éthanóate est 4,75.

2°) Quelles sont les concentrations des différentes espèces chimiques en solution?

Rép: 1°)  $V_B = 20 \text{ cm}^3$ .

Résolution

1°) Calcul du volume d'hydroxyde de sodium:

L'équation-bilan de la réaction s'écrit:



Bilan des espèces:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

D'après la relation d'Anderson:

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

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 5,05 - 4,75 = 0,3 \implies \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{0,3}$$

$$\text{Soit: } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (1)$$

Déterminons  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ .

• L'électroneutralité de la solution impose:

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

• La conservation de la matière donne:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

En remplaçant ces concentrations dans (1), on obtient :

$$V_B = 2(V_A - V_B) \implies 3V_B = 2V_A$$

$$V_B = \frac{2}{3} V_A$$

AN :  $V_B = \frac{2}{3} \times 30 = 20 \text{ cm}^3$

2) Concentrations des différentes espèces chimiques.

D'après ce qui précède, on a :

- $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,05} \approx ?$  ;  $[\text{OH}^-] \approx ?$

Problème 3 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 2004)

Une solution d'acide éthanóique de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , a un  $\text{pH} = 3,4$ .

a) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution.

b) Calculer la concentration de chacune de ces espèces chimiques présentes en solution. On donne :  $10^{0,6} = 4$ .

Rép : b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

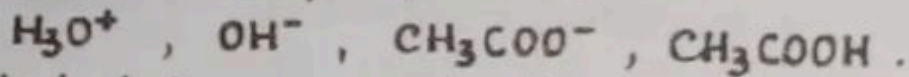
## Résolution

a) Inventaire des espèces chimiques en solution.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Les espèces chimiques présentes sont :



b) Calcul de leurs concentrations

$$\text{pH} = 3,4 \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne à 25°C :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Soit : } [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

La neutralité électrique de la solution impose :

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

$$\text{d'où : } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

La conservation de la matière donne :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Soit : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Problème 4: (Extrait du Bac, SM/SE Guinée 2006).

Dans un litre d'eau pure, on dissout de l'ammoniac, Pour avoir une solution de concentration  $C = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction entre l'eau et l'ammoniac.
- 2) Calculer le volume d'ammoniac nécessaire pour préparer 200 ml de cette solution.
- 3) Sachant que la solution d'ammoniac a un  $\text{pH} = 11$ , Calculer la concentration de chacune des espèces chimiques en solution.

Rép: 2)  $V = 448 \text{ ml}$ ; 3)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{NH}_3] \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Résolution

- 1) Equation-bilan de la réaction



- 2) Calcul du volume d'ammoniac nécessaire

Soit  $V$  le volume d'ammoniac dissous.

On a:  $C = \frac{n}{V_0} = \frac{V}{V_m \cdot V_0} \implies \boxed{V = V_m \cdot C V_0}$

AN:  $V = 22,4 \times 10^{-2} \times 2 \cdot 10^1 = 44,8 \cdot 10^{-2} \text{ l.}$

$\boxed{V = 448 \text{ ml}}$

- 3) Calcul des concentrations des espèces en solution

En appliquant les lois générales relatives aux solutions aqueuses, on trouve:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}; \quad [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$
$$[\text{NH}_3] \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Problème 5: (Extrait du Bac, SM/SE, Guinée 2007)

a) Quels volumes de solution d'ammoniac de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et de chlorure d'ammonium de même concentration faut-il mélanger pour avoir 100ml de solution de  $\text{pH} = 9,4$  ?  
Le  $\text{pK}_A$  du couple ion ammonium / ammoniac est de 9,25.

b) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution.

On donne :  $10^{-9,4} = 4 \cdot 10^{-10}$  ;  $10^{0,15} = 1,41$ .

Rép: a)  $V_A = 41 \text{ ml}$  ;  $V_B = 59 \text{ ml}$ . b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{NH}_3] = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Résolution.

a) Calcul des volumes  $V_A$  et  $V_B$  des deux solutions.

Le mélange est le siège des deux équilibres :



Bilan des espèces :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ,  $\text{OH}^-$  ,  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{NH}_4^+$  ,  $\text{NH}_3$ .

Le volume du mélange obtenu est :

$$V_A + V_B = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l} \quad (1)$$

•  $\text{pH} = 9,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,4} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

•  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

• Conservation en ions  $\text{Cl}^-$  (ions passifs) :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} V_A}{10^{-1}} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 0,1 V_A \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

• La neutralité électrique de la solution impose

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{Cl}^-]$$

$$\boxed{[\text{NH}_4^+] \approx 0,1 V_A \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}}$$

La conservation de la matière donne :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$\text{Soit : } [\text{NH}_3] = \frac{10^{-2} \cdot V_B}{10^{-1}} \Rightarrow \boxed{[\text{NH}_3] = 0,1 V_B \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}}$$

D'autre part, d'après la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \text{pK}_A$$

$$\text{Soit : } \log \frac{V_B}{V_A} = 9,4 - 9,25 \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = 10^{0,15} = 1,41$$

$$\boxed{V_B = 1,41 V_A} \quad (2)$$

D'où le système :

$$\begin{cases} V_B = 1,41 V_A \\ V_A + V_B = 0,1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_A = 0,041 \text{ l} \\ V_B = 0,059 \text{ l} \end{cases}$$

D'où :

$$\boxed{V_A = 41 \text{ ml}}$$

$$\boxed{V_B = 59 \text{ ml}}$$

b) Calcul des concentrations des espèces en solution.

D'après ce qui précède, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1 V_A = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,1 V_B = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ions  $\text{Cl}^-$  (ions passifs) :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,3 \times 10}{25} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-2}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-2}$$

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-2}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \implies [\text{NH}_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - [\text{Cl}^-] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_3] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-2}$$

b) Valeur du  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

D'après la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \implies \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{soit : } \text{pK}_A = 5,1 - \log \frac{8 \cdot 10^{-6}}{12 \cdot 10^{-2}} \approx 9,2$$

$$\text{pK}_A = 9,2$$

c) Calcul du volume de la solution de HCl

Lorsque le  $\text{pH} = \text{pK}_A$ , nous sommes à la demi-équivalence :

$$C_a V_a = \frac{1}{2} C_b V_b \implies$$

$$V_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_b V_b}{C_a}$$

$$\text{AN : } V_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,05 \times 10}{10^{-1}} = 2,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{d'où : } \boxed{V_a = 2,5 \text{ cm}^3}$$

Autre méthode :

Lorsque le  $\text{pH} = \text{pK}_A$ , on a :  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$

$$\text{Or : } [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{10 + V_a} \implies [\text{NH}_4^+] = \frac{0,1 V_a}{10 + V_a}$$

$$\text{et } [\text{NH}_3] = \frac{C_b V_b}{10 + V_a} - [\text{NH}_4^+] \implies [\text{NH}_3] = \frac{0,5 - 0,1 V_a}{10 + V_a}$$

$$\text{Donc : } [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \iff 0,1 V_a = 0,5 - 0,1 V_a$$

$$V_a = \frac{0,5}{0,2} = \frac{5}{2} \implies \boxed{V_a = 2,5 \text{ cm}^3}$$

Problème 7 : (Extrait du Bac, SM SE, Guinée 2009)

On dissout 0,37g d'acide propanoïque dans l'eau pour avoir 100ml d'une solution S.

1°) Quelle est la concentration molaire de la solution S ?

2°) Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue étant 3,1 en déduire que l'acide propanoïque est un acide faible.

Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau.

3°) On verse dans 20ml de la solution S, 25ml d'une solution de soude à  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ . Le  $\text{pH}$  du mélange est 4,9.

En déduire le  $\text{pK}_A$  du couple acide propanoïque / ion propanoate.

$$\text{On donne : } 10^{-3,1} = 8 \cdot 10^{-4} ; \quad 10^{0,1} = 1,25$$

$$\text{Rép : } 1^\circ) C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ; \quad 3^\circ) \text{pK}_A = 4,9$$

## Résolution

1°) Concentration molaire de la solution S.

$$\text{On a : } c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \implies$$

$$c = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\text{AN : } c = \frac{0,37}{74 \times 10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{d'où : } c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Soit à en déduire que l'acide propanoïque est un acide faible

$$\bullet \text{ pH} = 3,1 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-4}} = 1,25 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Equation d'électroneutralité donne :

$$[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Conservation de la matière donne :

$$[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}] = c - [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Soit : } [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}] = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le coefficient de dissociation est :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-]}{c} = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha = 1,6 \%$$

1,6% seulement des molécules d'acide propanoïque sont ionisées, donc l'acide propanoïque est un acide faible.  
L'équation-bilan de la réaction d'ionisation s'écrit :



3° Soit à en déduire le  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$

En appliquant les lois générales relatives aux solutions aqueuses, On obtient :

$$\text{pK}_A = 4,9$$

Problème 8 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 1993).

On dose  $10\text{cm}^3$  d'une solution d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration égale à  $10^{-1}\text{mol.l}^{-1}$ . Les variations du  $\text{pH}$  en fonction du volume  $V$  de soude versée sont :

$V(\text{cm}^3)$	0	1	2	3	5	6	8	9	9,5	9,8	9,9	10	10,1	11	12	14
$\text{pH}$	2,6	3,25	3,6	3,85	4,2	4,4	4,8	5,15	5,5	5,9	6,2	8,45	10,7	11,7	12	12,4

- 1° Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V)$ .
- 2° Déterminer graphiquement les caractéristiques du point d'équivalence et en déduire la concentration (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ) de l'acide.
- 3° En justifiant la réponse, déterminer la valeur de la constante  $\text{pK}_A$  du couple acide/base  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .  
En déduire la constante d'acidité  $K_A$  du couple.
- 4° Pour un volume  $V = 3\text{cm}^3$  de soude versée, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu. Retrouver la valeur de  $\text{pK}_A$ .
- 5° On dispose de deux indicateurs colorés : l'hélianthine (Zone de virage : 3,2 - 4,4) et la phénolphthaleine (Zone de virage : 8 - 10). Reporter ces zones de virage sur le graphe  $\text{pH} = f(V)$ .  
Lequel de ces deux indicateurs faut-il utiliser pour effectuer ces dosage ? Justifier.

Rép: 2°)  $V_E = 10 \text{ cm}^3$ ;  $\text{pH}_E = 8,45$ ;  $C \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

3°)  $\text{p}K_A = 4,2$ ;  $K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$ .

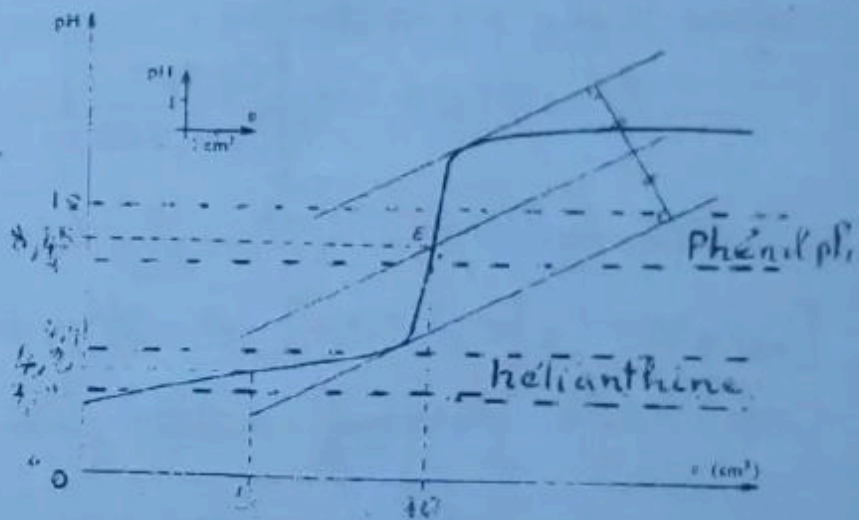
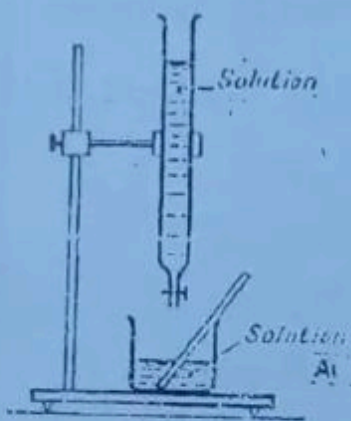
4°)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$      $[\text{OH}^-] = 7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

5°) Phénolphtaleine.

### Résolution

1°) Tracé de la courbe  $\text{pH} = f(V)$ .



2°) Caractéristiques du point d'équivalence E.

Par la méthode des tangentes, on détermine les caractéristiques du point d'équivalence E. On a alors :

$$V_E = 10 \text{ cm}^3; \text{pH} = 8,45$$

Calcul de la concentration molaire de l'acide.

A l'équivalence, la quantité de soude ajoutée est égale à la quantité d'acide initialement présente :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \implies C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{10^{-1} \times 10}{10}$$

$$C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

3°) Valeur du  $pK_A$  du couple  $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$

On définit le  $pK_A$  par la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

A la demi-équivalence ( $v = \frac{V_E}{2}$ ) :

$$[C_6H_5COO^-] = [C_6H_5COOH] \text{ et } pH = pK_A.$$

$$\text{On a : } v = \frac{V_E}{2} = \frac{10}{2} = 5 \text{ cm}^3 \implies pH = 4,2.$$

$$pK_A = 4,2$$

Constante d'acidité  $K_A$  du couple.

Par définition :

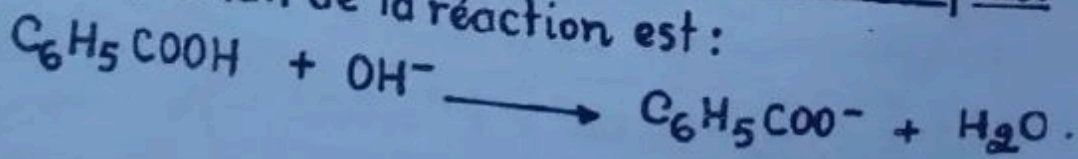
$$pK_A = -\log K_A \implies K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,2}$$

d'où :

$$K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

4°) Concentrations molaires des espèces chimiques.

L'équation-bilan de la réaction est :



Bilan des espèces :

$\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  .

Pour  $V = 3 \text{ cm}^3 \implies \text{pH} = 3,85$  ;  
alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,85} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation des ions  $\text{Na}^+$  :

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-1} \times 3}{13} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'équation d'électroneutralité donne :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{Na}^+]$$

d'où :  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation de la matière :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{10^{-1} \times 10 - 10^{-1} \times 3}{13}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On en déduit la valeur du  $\text{pK}_A$

$$\text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 3,85 - \log \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{5,4 \cdot 10^{-2}}$$

d'où :  $\text{pK}_A = 4,2$

5°) Choix de l'indicateur colore.

Dans ce dosage, on utilise la phénolphthaleine, car sa zone de virage contient le phénolphthaleine E.  
 NB: On ne peut utiliser l'hélianthine, cet indicateur virerait avant l'équivalence.

Problème 9: (Extrait du Bac, SM, Guinée 1991)

On réalise un tampon en mélangeant  $100 \text{ cm}^3$  d'acide méthanoïque à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $50 \text{ cm}^3$  de soude à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . La constante  $K_A$  du couple  $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$  est égale à  $1,6 \cdot 10^{-4}$ .

- 1°) Quel est le pH du tampon ?
- 2°) Quel volume d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  faut-il ajouter pour que le pH soit égal à 3,5 ?

Rép: 1°)  $\text{pH} = 3,8$       2°)  $V \approx 16,6 \text{ cm}^3$ .

Résolution

1°) pH du tampon

Le mélange correspond à la demi-équivalence, d'où :

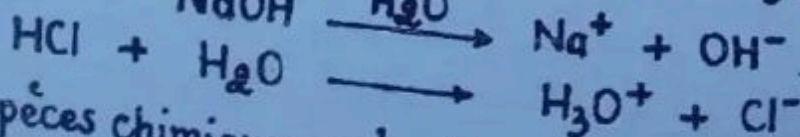
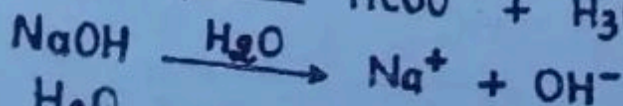
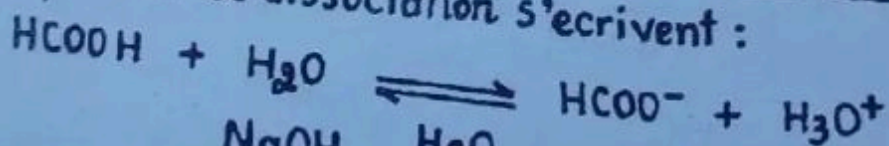
$$\text{pH} = \text{p}K_A = -\log K_A \implies \text{pH} = -\log 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log 2^4 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 2 = 5 - 4 \times 0,3$$

$\text{pH} = 3,8$

2°) Calcul du volume  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) de  $\text{HCl}$  à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Les équations de dissociation s'écrivent :



Les espèces chimiques présentes sont :

$H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $HCOOH$ .

$$pH = 3,5 \implies [H_3O^+] = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau à 25°C donne :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \implies [OH^-] = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ions passifs ( $Na^+$  et  $Cl^-$ ) :

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{150 + V} = \frac{5}{150 + V} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[Cl^-] = \frac{C \cdot V}{150 + V} = \frac{0,1 \cdot V}{150 + V} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[HCOO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [Cl^-] - [OH^-]$$

$$\text{Soit : } [HCOO^-] \approx [Na^+] - [Cl^-] = \frac{5 - 0,1V}{150 + V}$$

Conservation de la matière :

$$[HCOOH] = \frac{C_A V_A}{150 + V} - [HCOO^-] = \frac{10}{150 + V} - \frac{5 - 0,1V}{150 + V}$$

$$\text{Soit : } [HCOOH] = \frac{5 + 0,1V}{150 + V} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'autre part :

$$pH = pK_A + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \implies \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = pH - pK_A$$

$$\log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 3,8 - 3,5 = 0,3 \implies \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 2$$

$$\text{Soit : } [HCOOH] = 2[HCOO^-] \implies 5 + 0,1V = 2(5 - 0,1V)$$

$$\text{d'où : } V = \frac{50}{3} = 16,66 \text{ cm}^3$$

$$V = 16,66 \text{ cm}^3$$

62

Problème 10: (Extrait du Bac, SM, Guinée 1995)

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

A : Solution d'acide propanoïque;

B : Solution de propanoate de sodium;

C : Solution d'acide chlorhydrique;

D : Solution d'hydroxyde de sodium;

E : Solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à  $25^\circ\text{C}$ . Les valeurs obtenues, classées par ordre de pH croissant, sont : 2; 3,5; 7; 8,5; 12.

1°) Attribuer à chaque solution son pH en justifiant brièvement.

2°) On mélange 50ml de A et 50ml de B. On obtient ainsi 100ml d'une solution notée F dont le pH est 4,9.

Recenser les espèces chimiques présentes dans F. Calculer leurs concentrations.

3°) Calculer le  $pK_A$  du couple acide propanoïque / ion propanoate.

4°) Comment appelle-t-on une solution telle que F?

Que se passe-t-il du point de vue du pH si l'on ajoute à F quelques gouttes de C? de D? de E?

5°) On veut préparer 100ml de F à partir d'un autre mélange.

En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser. Justifier.

Rép: 1°)  $pH_A = 3,5$ ,  $pH_B = 8,5$ ,  $pH_C = 2$ ,  $pH_D = 12$ ,  $pH_E = 7$ .

2°)  $[H_3O^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[OH^-] = 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

$[C_2H_5COO^-] = [C_2H_5COOH] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , 3°)  $pK_A = 4,9$

4°) F : Solution tampon.

5°)  $V_A = 66,6 \text{ ml}$  et  $V_D = 33,3 \text{ ml}$

$V_B = 66,6 \text{ ml}$  et  $V_C = 33,3 \text{ ml}$

## Résolution

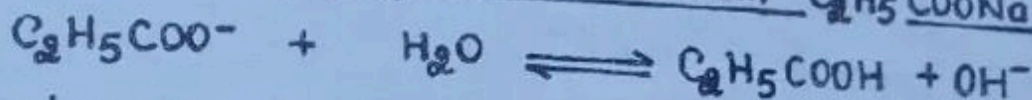
1°) pH des solutions A, B, C, D, E.

\* Solution A d'acide propanoïque  $C_2H_5COOH$

Etant un acide, à  $25^\circ C$  son  $pH < 7$ . De plus étant un acide faible, à la concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  son  $pH > 2$ .

d'où :  $pH_A = 3,5$

\* Solution B de propanoate de sodium  $C_2H_5COONa$



C'est une solution basique, donc à  $25^\circ C$  son  $pH > 7$ . Etant une base faible à la concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  son  $pH < 12$ .

d'où :  $pH_B = 8,5$

\* Solution C d'acide chlorhydrique  $HCl$ .

$HCl$  est un monoacide fort alors :

$$[H_3O^+] = C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = -\log C = -\log 10^{-2};$$

d'où :  $pH_C = 2$

\* Solution D d'hydroxyde de sodium  $NaOH$

$NaOH$  est une monobase forte :

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log 10^{-2}.$$

d'où :  $pH_D = 12$

\* Solution E de chlorure de sodium  $NaCl$

C'est une solution neutre, donc son  $pH = 7$  à  $25^\circ C$ .

$pH_E = 7$

## 2°) Concentrations des espèces chimiques présentes dans F

La solution F est le siège des deux équilibres :



Les espèces chimiques présentes sont :

$\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ .

•  $\text{pH} = 4,9 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,9} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

•  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

•  $[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 50}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

•  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] \approx [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

## 3°) Calcul du pK<sub>A</sub> du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$

On a :  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]}$

$$\text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]}$$

Comme :  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]$ , alors  $\text{pK}_A = \text{pH}$ .

d'où :  $\boxed{\text{pK}_A = 4,9}$

## Nature de la Solution F.

Comme  $\text{pH} = \text{pK}_A$ , F est une solution tampon.

## Influence des solutions C, D, E sur F.

•  $F + C \implies [\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$  et pH diminue peu.

•  $F + D \implies [\text{OH}^-] \uparrow \implies [\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$  et pH augmente peu. 65

•  $F + E \implies \text{pH} = \text{cte}$  (effet de dilution).

5°) Autres méthodes de préparation de F.

\* On mélange les solutions A et D pour obtenir la demi-équivalence :

$$\begin{cases} V_A + V_D = 100 \\ C_D \cdot V_D = \frac{1}{2} C_A V_A \end{cases} \implies \begin{cases} V_A \approx 66,7 \text{ ml} \\ V_D \approx 33,3 \text{ ml} \end{cases}$$

\* On mélange les solutions B et C pour obtenir la demi-équivalence :

$$\begin{cases} V_B + V_C = 100 \\ C_C \cdot V_C = \frac{1}{2} C_B V_B \end{cases} \implies \begin{cases} V_B = 66,7 \text{ ml} \\ V_C \approx 33,3 \text{ ml} \end{cases}$$

**Problème 11 :** (Sujet du Bac, C-E, la Réunion 1986)

La phénolphtaléine (P.P) est un indicateur coloré qui met en jeu le couple acide/base  $\text{HInd} / \text{Ind}^-$  dont le  $\text{p}K_A$  est 8,9.

$\text{HInd}$  est incolore et  $\text{Ind}^-$  est rose. Une solution aqueuse de phénolphtaléine apparaît incolore si  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 8$  et rose si  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$

1°) Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de la phénolphtaléine ?

2°) On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à une solution aqueuse S d'ammoniac. Quelle doit être la concentration molaire minimale C d'ammoniac dans S pour que la solution prenne la teinte rose de la phénolphtaléine ?

3°) Quel volume V de chlorure d'hydrogène doit-on ajouter au minimum à 1 litre de solution aqueuse S' d'ammoniac de concentration molaire  $C' = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  (additionnée de quelques gouttes de P.P) pour que la solution prenne la teinte de la forme acide de la phénolphtaléine ?

Données : A la température et à la pression auxquelles

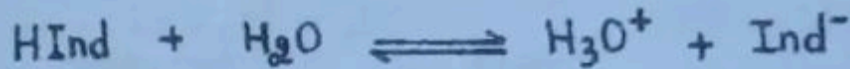
l'expérience est réalisée, le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ , le  $pK_A$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  est 9,2 et le volume molaire est  $24 \text{ l. mol}^{-1}$ .

Rép: 1)  $8 \leq pH \leq 9,9$  ; 2)  $c = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$   
3)  $V = 2,26 \text{ l.}$

### Résolution

#### 1°) Zone de virage de la phénolphtaléine

La réaction de dissociation de la phénolphtaléine s'écrit :



Cette réaction est caractérisée par la constante :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

La solution est incolore si

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 8 \Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < \frac{1}{8}$$

$$\log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < -\log 8 \Rightarrow pK_A + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < pK_A - \log 8$$

$$\text{d'où } pH < pK_A - \log 8 \Rightarrow pH < 8,9 - 0,9.$$

Soit :

$$pH < 8$$

La solution apparaît rose si :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10 \Rightarrow \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 1$$

$$\text{Soit : } pK_A + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > pK_A + 1$$

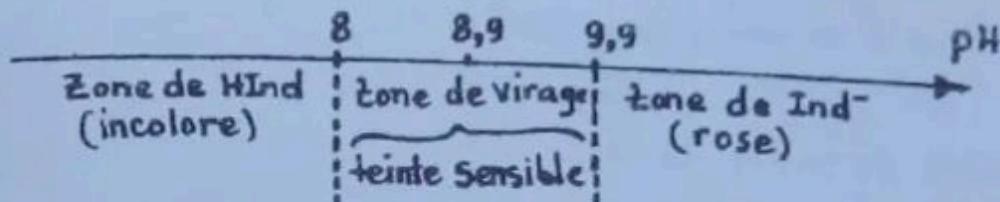
$$\text{d'où : } pH > pK_A + 1 \Rightarrow pH > 8,9 + 1$$

Soit :

$$pH > 9,9$$

D'où la Zone de virage de P.P

$$8 \leq \text{pH} \leq 9,9$$



2°) Concentration minimale d'ammoniac

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Bilan des espèces :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ .

La solution est rose lorsque :

$$\text{pH} = 9,9 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,9} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau à 25°C, donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,9}} = 10^{-4,1} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité donne :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \implies [\text{NH}_4^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

la relation d'Anderson donne :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \implies \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \text{pK}_A = 9,9 - 9,2$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{0,7} \implies [\text{NH}_3] = 10^{0,7} [\text{NH}_4^+]$$

La concentration C de la solution d'ammoniac est donc :

$$C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] =$$

d'où :

$$C \approx 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

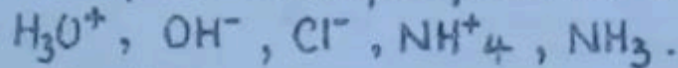
68

### 3°) Calcul du volume V de HCl

L'équation-bilan de la réaction acido-basique s'écrit :



Les espèces chimiques présentes sont :



soit  $n$  le nombre de moles de HCl.

La solution est incolore lorsque :

$$\bullet \text{pH} = 8 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{Cl}^-] = \frac{n}{V_0} = n, \quad (V_0 = 1 \text{ l})$$

L'électroneutralité impose :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{soit : } [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = n$$

Conservation de la matière donnée :

$$[\text{NH}_3] = c' - [\text{NH}_4^+] \implies [\text{NH}_3] = 0,1 - n$$

La relation d'Anderson donne :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \implies \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \text{pK}_A = 8 - 9,2$$

$$\text{soit : } \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{1,2} = 16 \implies [\text{NH}_4^+] = 16[\text{NH}_3]$$

$$n = 16(0,1 - n) \implies \boxed{n = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

Le volume  $V$  de HCl est donc :

$$n = \frac{V}{V_m} \implies V = n \cdot V_m = 9,4 \cdot 10^{-2} \times 24$$

d'où :  $V = 2,26 \text{ l}$

Autre méthode :

On a :  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

La Conservation de la matière donne :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c' \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \left( 1 + \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = c'$$

Soit :  $[\text{NH}_4^+] = \frac{c' \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Equation d'électroneutralité :

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = n \Rightarrow n = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'autre part :  $n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = n \cdot V_m = 9,4 \cdot 10^{-2} \times 24$

d'où :  $V \approx 2,26 \text{ l}$

Problème 12 : (Sujet du Bac, C-E, Limoges 1983)

On fait barboter un courant d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse A de chlorure d'ammonium à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Quand la dissolution est terminée, on obtient une solution B; le pH de la solution B est égal à 8,6. Le volume de la solution B est le même que celui de la solution A.

1°) Faire l'inventaire des diverses espèces chimiques présentes dans la solution B. Calculer leurs concentrations molaires (sauf celle de  $\text{NH}_3$ ).

2°) Le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est 9,2. Calculer la concentration molaire en  $\text{NH}_3$  dans la solution B.

3°) Quel volume d'ammoniac, a-t-on dissous dans la solution A pour obtenir la solution B ?

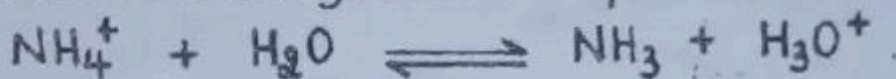
Rép: 1°)  $[H_3O^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[OH^-] \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  
 $[Cl^-] \approx [NH_4^+] \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

2°)  $[NH_3] \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , 3°)  $V = 56 \text{ cm}^3$

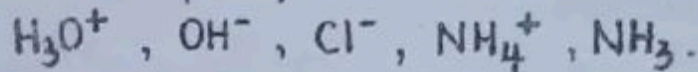
### Résolution

1°) Inventaire des espèces chimiques.

La solution B est le siège des deux équilibres :



Les espèces chimiques présentes sont :



Calcul de leurs concentrations :

$$pH = 8,6 \implies [H_3O^+] = 10^{-8,6} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}; [NH_4^+] = [Cl^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Calcul de  $[NH_3]$ .

D'après la relation d'Anderson :

$$pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \implies \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH - pK_A} = 10^{8,6 - 9,2} = 10^{-0,6}$$

$$\text{Soit : } [NH_3] = 0,25 [NH_4^+] = 0,25 \times 0,1$$

$$\boxed{[NH_3] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

3°) Volume d'ammoniac dissous.

Soit  $V$  le volume de  $NH_3$  que l'on a dissous dans la solution A.

$$\text{On a : } n = \frac{V}{V_m} \implies \boxed{V = n \cdot V_m}$$

Déterminons  $n$ .

La conservation de la matière donne :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_A + \frac{n}{V_0} \Rightarrow \frac{n}{V_0} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] - C_A$$

$$\text{Soit : } \frac{n}{V_0} = 2,5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow n = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot V_0$$

$$n = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-1} \Rightarrow \boxed{n = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\text{Ainsi : } V = n \cdot V_m = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 22400$$

$$\text{d'où : } \boxed{V = 56 \text{ cm}^3}$$

### Problème 3.

Calculer à 25°C, le pH d'une solution aqueuse sulfurique à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , on rappelle que l'acide sulfurique possède deux fonctions acides, la première est forte et la seconde est faible de constante  $K_A = 10^{-2}$

$$\text{Rep : } \text{pH} \approx 2,3$$

### Problème 4.

On dissout 0,5g d'hydroxyde de calcium dans 500ml d'eau.

- 1) Écrire l'équation de la réaction de  $\text{Ca(OH)}_2$  avec l'eau
- 2) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue. En déduire  $[\text{OH}^-]$  et le pH de la solution A.

3) On ajoute à A, 500ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH inconnu. Le pH de la solution C obtenue est 12,2. En déduire le pH inconnu.

$$\text{Rep : } 2) c = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH}_A = 12,45 \quad 3) \text{pH}_B \approx 11,7$$

### Problème 1:

On dispose d'une solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d'une solution de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à  $0,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d'une solution de chlorure de potassium  $\text{KCl}$  à  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  et de chlorure de magnésium cristallisé de formule  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  tels que:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}; [\text{NO}_3^-] = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}; [\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}; [\text{K}^+] = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

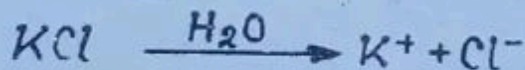
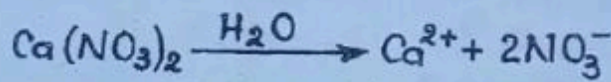
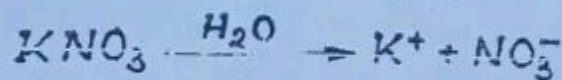
1) Déterminer les volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à 1 l avec de l'eau distillée.

2) Calculer directement la concentration  $[\text{Cl}^-]$ .

3) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

### Solution abrégée

1) Volumes des solutions et masse de solide.



$$\bullet [\text{Ca}^{2+}] = \frac{c_2 V_2}{V_T} \Rightarrow V_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot V_T}{c_2} \Rightarrow \boxed{V_2 = 125 \text{ ml}}$$

$$\bullet [\text{NO}_3^-] = \frac{c_1 V_1 + 2c_2 V_2}{V_T} \Rightarrow \boxed{V_1 = 100 \text{ ml}}$$

$$\bullet [\text{K}^+] = \frac{c_1 V_1 + c_3 V_3}{V_T} \Rightarrow \boxed{V_3 = 200 \text{ ml}}$$

$$\bullet [\text{Mg}^{2+}] = \frac{n}{V_T} = \frac{m}{M \cdot V_T} \Rightarrow m = [\text{Mg}^{2+}] \cdot V_T \cdot M \Rightarrow \boxed{m = 406 \text{ g}}$$

2) Concentration  $[\text{Cl}^-]$ .

$$[\text{Cl}^-] = c_3 \cdot V_3 + 2[\text{Mg}^{2+}] \Rightarrow \boxed{[\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}}$$

### Problème 2.

Par analogie avec le pH d'une solution, on peut définir le pOH d'une solution.

1) Définir le pOH d'une solution.

2) Trouver une relation entre les pH, pOH et pK<sub>e</sub>.

3) Quel serait, à 25°C, le pOH d'une solution pour laquelle  $[H_3O^+] = 10^{-3} M$ .

#### Solution abrégée

1) Définition du pOH: (Voir cours page 8).

2) Relation entre pH et pOH:  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e \Rightarrow \boxed{pH + pOH = pK_e}$

3) Calcul du pOH de la solution.

1<sup>ère</sup> méthode:  $pH = -\log[H_3O^+] = 3 \Rightarrow pOH = pK_e - pH \Rightarrow \boxed{pOH = 11}$

2<sup>e</sup> méthode:  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-11} M \Rightarrow pOH = -\log[OH^-] \Leftrightarrow \boxed{pOH = 11}$

### Problème 3.

Une solution d'acide chlorhydrique a un pH de 2,3.

1) À l'aide de cette solution, on souhaite préparer 2 litres de solution ayant un pH égal à 3; comment procéder? On précisera, notamment, la verrerie nécessaire pour cette préparation.

2) Quel volume de gaz HCl, pris à 25°C sous une pression de 101,3 kPa, faut-il dissoudre dans 2 l d'eau pure pour obtenir la même solution?

#### Solution abrégée

1) Procédé et verrerie nécessaire: À l'aide d'une pipette on prélève un volume  $v$  de la solution initiale, on verse ce prélèvement dans une fiole jaugée puis on complète avec de l'eau distillée.

Déterminons  $v$  et  $V_{H_2O}$ : D'après le principe de dilution:

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i v = C_f \cdot V \Leftrightarrow \boxed{v = \frac{C_f \cdot V}{C_i}}$$

Pour un monoacide fort:  $pH = -\log C \Rightarrow C = 10^{-pH}$

On en déduit:  $C_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $C_f = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$\text{d'où } v = \frac{10^{-3} \times 2}{5 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{v = 0,4 \text{ l}}$$

$$V = v + V_{H_2O} \Rightarrow V_{H_2O} = V - v \Rightarrow \boxed{V_{H_2O} = 1,6 \text{ l}}$$

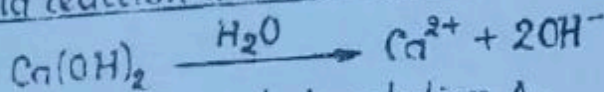
$$2) P \cdot V_{HCl} = nRT \Rightarrow V_{HCl} = \frac{C \cdot V \cdot RT}{P} \Rightarrow \boxed{V_{HCl} \approx 49 \text{ ml}} \quad 74$$

Problème 4.  
L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  donne avec l'eau une réaction totale tant que la solution n'est pas saturée; la solution obtenue est souvent appelée eau de chaux. On dissout 0,5g d'hydroxyde de calcium dans 500 ml d'eau.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de  $\text{Ca(OH)}_2$  avec l'eau.
- 2) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue; en déduire  $[\text{OH}^-]$  et le pH de la solution A.
- 3) On ajoute, à A, 500 ml d'une solution B d'hydroxyde de sodium de pH inconnu. Le pH de la solution C obtenue est 12,2; en déduire le pH inconnu.

Solution abrégée

1) Equation de la réaction de  $\text{Ca(OH)}_2$  avec l'eau.



2) Calcul de la concentration de la solution A.

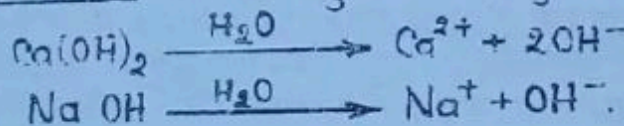
On a:  $c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m}{M \cdot V_A} \Rightarrow c_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Calcul de  $[\text{OH}^-]$ :  $n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Ca(OH)}_2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2c_A \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

pH de la solution A:  $\text{Ca(OH)}_2$  étant une dibase forte, on a:

$$\text{pH} = 14 + \log 2c_A \Rightarrow \text{pH} = 12,2$$

3) Calcul du pH inconnu: le mélange est le siège de deux réactions:



Dans le mélange, on a:  $n_T = n_A + n_B \Rightarrow cV_T = 2c_A V_A + c_B V_B$

soit  $c_B = \frac{cV_T - 2c_A V_A}{V_B}$  avec  $c = 10^{12,2-14} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

On trouve:  $c_B = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; d'où  $\text{pH} = 14 + \log c_B \Rightarrow \text{pH} = 11,7$

Problème 5.

L'acide bromhydrique commercial est une solution de densité 1,49 titrant 48% de HBr.

- 1) Quelle est la concentration molaire de cette solution?
- 2) Quel volume de cette solution faut-il étendre à 1L par addition d'eau pour obtenir une solution de pH=1,3?

Réponses: 1)  $C = 8,82 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; 2)  $v = 5,67 \text{ ml}$ .

### Solution abrégée

1) Concentration molaire de la solution:



On trouve :

$$C = \frac{10 \cdot P \cdot d}{M}$$

$$C = 8,82 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

2) Volume du prélèvement: D'après le principe de dilution:

$$n_i = n_f \iff C_i V_i = C_f \cdot V_f \implies$$

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i}$$

$$C_f = 10^{-\text{pH}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{ d'où}$$

$$V_i = 5,67 \text{ ml}$$

### Problème 6.

On dispose de deux solutions aqueuses  $S_1$  et  $S_2$ , toutes à  $25^\circ\text{C}$ .

-  $S_1$ , solution d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 2,2$ ,

-  $S_2$ , solution d'acide bromhydrique de  $\text{pH} = 2,7$ .

1) Sachant que  $\text{HCl}$  et  $\text{HBr}$  sont des monoacides forts, calculez les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  des solutions  $S_1$  et  $S_2$ .

2) On mélange un volume  $V_1$  de  $S_1$  avec un volume  $V_2$  de  $S_2$  de façon à obtenir 1 litre d'une solution  $S$  de  $\text{pH} = 2,5$ . Calculez  $V_1$  et  $V_2$ .

### Solution abrégée

1) Calcul des concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .



Pour un monoacide fort de concentration  $C$ , on a:  $\text{pH} = -\log C \implies C = 10^{-\text{pH}}$

$$C_1 = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

2) Calcul de  $V_1$  et  $V_2$ : Pour obtenir un volume  $V$  de la solution  $S$ , on a:

$$V_1 + V_2 = V \quad (V = 1 \text{ l})$$

Dans le mélange, on a:  $n = n_1 + n_2 \implies C_1 V_1 + C_2 V_2 = C V$

$$\text{avec } C = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$\text{D'où le système : } \begin{cases} V_1 + V_2 = 1 \\ 6,3 V_1 + 2 V_2 = 3,16 \end{cases}$$

$$V_1 = 0,27 \text{ l} = 270 \text{ ml}$$

$$V_2 = 0,73 \text{ l} = 730 \text{ ml}$$

### Problème 7.

1) Une solution  $S_A$  d'acide nitrique a un  $\text{pH} = 5,9$  à  $25^\circ\text{C}$ .  
L'acide nitrique est un acide fort.

a) Calculer les molarités des espèces chimiques présentes dans cette solution.

b) On prélève  $100\text{cm}^3$  de la solution  $S_A$  et on ajoute  $900\text{cm}^3$  d'eau pure. Quelle est la nouvelle valeur de  $\text{pH}$  ?

2) On prépare une solution  $S_B$  en dissolvant une masse  $m$  d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans  $500\text{cm}^3$  d'eau. La molarité de la solution  $S_B$  ainsi obtenue étant  $C_B = 4 \cdot 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , calculez la masse  $m$  d'hydroxyde de calcium utilisé.

3) Quels volumes  $V_A$  de  $S_A$  et  $V_B$  de  $S_B$  doit-on mélanger pour avoir  $120\text{cm}^3$  de solution de  $\text{pH} = 7$  ?

Réponses: 1) a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,

$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . b)  $\text{pH} = 6,74$ .

2)  $m = 1,48 \cdot 10^{-4}\text{g}$ ; 3)  $V_A = 103,7\text{cm}^3$ ;  $V_B = 16,3\text{cm}^3$ .

### Problème 8.

On mélange  $20\text{cm}^3$  d'acide nitrique de concentration  $C$  et  $5\text{cm}^3$  de soude de concentration  $2C$ . La mesure du  $\text{pH}$  montre que la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le mélange est égale à  $8 \cdot 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

1) En déduire la valeur de  $[\text{OH}^-]$  ainsi que la concentration  $C$  de l'acide nitrique initial.

2) Quels sont les  $\text{pH}$  des solutions d'acide nitrique et de soude avant mélange ?

Réponses: 1)  $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $C = 2 \cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

2)  $\text{pH} = 2,7$  et  $\text{pH} = 11,6$ .

Problème 9: On mélange  $20\text{cm}^3$  d'acide perchlorique et  $40\text{cm}^3$  de soude de même concentration. Le  $\text{pH}$  est égal à  $12,2$ .

1) Quelles sont les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{Na}^+$  ?

2) Quelle est la concentration de l'acide perchlorique et de la soude utilisés ?

Réponses: 1)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-13}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;

$[\text{ClO}_4^-] = \frac{1}{3}C$ ;  $[\text{Na}^+] = \frac{2}{3}C$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

2)  $C = 4,8 \cdot 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### Problème 10.

Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution obtenue en diluant à  $1,5$  litre,  $4\text{cm}^3$  d'une solution de potasse à  $28\%$  en masse de densité  $1,30$ .

Réponse:  $\text{pH} = 12,2$ .

### Problème 11.

Deux solutions ont même pH. La première contient  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  d'un acide organique AH, la deuxième contient  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  de HCl.

- 1) Quel est le pH commun à ces deux solutions ?
- 2) Quel est le coefficient de dissociation  $\alpha$  du premier acide dans la solution étudiée ?

Réponses: 1)  $\text{pH} = 2,16$  ; 2)  $\alpha = 23\%$ .

### Problème 12.

Calculer à  $25^\circ\text{C}$ , le pH d'une solution d'acide sulfurique à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , on rappelle que l'acide sulfurique possède deux fonctions acides, la première est forte et la seconde est faible de constante  $K_A = 10^{-2}$ .

Réponse:  $\text{pH} = 2,3$ . ✗

### Problème 13.

1) On mélange  $40 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $60 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ammoniac à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Le pH de la solution obtenue est égal à 5,1. Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

2) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  faut-il verser dans  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ammoniac à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  pour que le pH soit égal au  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ?

Réponses: 1)  $[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] \approx 0,12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  
 $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  $\text{p}K_A \approx 9,3$ .

2)  $V = \frac{V_E}{2} = 25 \text{ cm}^3$ .

### Problème 14.

Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide/base  $\text{HIn}/\text{In}^-$  dont le  $\text{p}K_A$  est 3,5 ; HIn et  $\text{In}^-$  n'ont pas la même couleur: HIn est rose et  $\text{In}^-$  est jaune. Cette solution apparaît rose si  $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3$  et jaune si  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$ .

1) Quelles sont les valeurs de pH délimitant la zone de virage de cet indicateur coloré ?

2) La valeur de la constante  $\text{p}K_A$  du couple acide éthanoïque/ion éthanoate est 4,7. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine à une solution aqueuse d'acide éthanoïque. Cette addition ne modifie quasiment pas le pH.

Quelle doit être la concentration minimale  $C_A$  de la solution S pour quelle prenne la teinte de la forme acide de l'hélianthine ?

3) Quelle masse minimale  $m$  d'hydroxyde de sodium solide faut-il alors ajouter à 1 litre de cette solution S pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique ?

Réponses: 1)  $3 < \text{pH} < 4,5$  ; 2)  $C_A \approx 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ; 3)  $m \approx 0,796$ .

## Solution abrégée

1) Zone de virage de l'hélianthine.



• la solution est rose si:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 3K_A \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_A - \log 3 \Rightarrow \text{pH} < 3$ .

• la solution est jaune si:  $[\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_A}{10} \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_A + 1 \Rightarrow \text{pH} > 4,5$ .

∴ où la zone de virage:  $\boxed{3 < \text{pH} < 4,5}$

2) Concentration minimale de S.

$$C_A = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \boxed{C_A = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

3) Calcul de la masse minimale m d'hydroxyde de sodium.



$$\left. \begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = n ; (V_0 = 1\text{l}) \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,1 \cdot 10^{-2} - n \end{array} \right\} \Rightarrow n = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Or: } n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M = 1,97 \cdot 10^{-2} \times 40 \Rightarrow \boxed{m \approx 0,79 \text{ g}}$$

Problème 15: (Sujet du BAC, C.E, Nantes 1983).

Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide/base fonctionnant suivant la réaction:



Ce couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$  a un  $\text{p}K_A$  égal à 5. La forme acide  $\text{HIn}$  de cet indicateur est rouge, sa forme basique  $\text{In}^-$  est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge si  $[\text{HIn}] > 10[\text{In}^-]$  et jaune si  $[\text{In}^-] > 10[\text{HIn}]$ .

- 1) Quelles sont les valeurs de pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur ?
- 2) Dans un volume  $V_A = 10 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration  $C_A$  est  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , on introduit quelques gouttes de l'indicateur puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soudé) de concentration  $C_B = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Établir la relation entre la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  restant dans le mélange et le volume  $V_B$  d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.
- 3) a) Déterminez la valeur  $V_{B1}$  de  $V_B$  qui correspond au début du virage de l'indicateur.  
b) Déterminez la valeur  $V_{B2}$  de  $V_B$  qui correspond au fin du virage de l'indicateur. Concluez.

Réponses: 1)  $4 < \text{pH} < 6$ ; 2)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   
 3) a)  $V_{B_1} = 9,8 \text{ cm}^3$ ; b)  $V_B = 9,9 \text{ cm}^3$ .

Problème 16: (Sujet du BAC, Reims, 1984).

Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium de concentration molaire  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  présente à  $25^\circ\text{C}$  un pH de 5,1.

1) Déterminer les concentrations des diverses espèces chimiques présentes dans la solution.

2) a) A 100 ml de cette solution on ajoute un volume  $V$  d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Le pH du mélange obtenu est 9. Le  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  étant 9,2, déterminez  $V$ .

b) Quelle valeur faut-il donner à  $V$  pour que le mélange soit une solution tampon? Justifier la réponse.

Réponses: 1)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  
 $[\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{NH}_4^+] = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  
 $[\text{NH}_3] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

2) a)  $V = 31,5 \text{ cm}^3$ ; b)  $V = 50 \text{ cm}^3$ .

Problème 17.

Le pH d'une solution d'éthylamine mesuré à  $25^\circ\text{C}$  est égal à 11,4. Quel volume d'eau faut-il ajouter à  $10 \text{ cm}^3$  de cette solution pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 10,9$ ?

Le  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  est égal à 10,7.

Réponse:  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 65 \text{ cm}^3$ . X  $\text{pK}_A = 10,7$



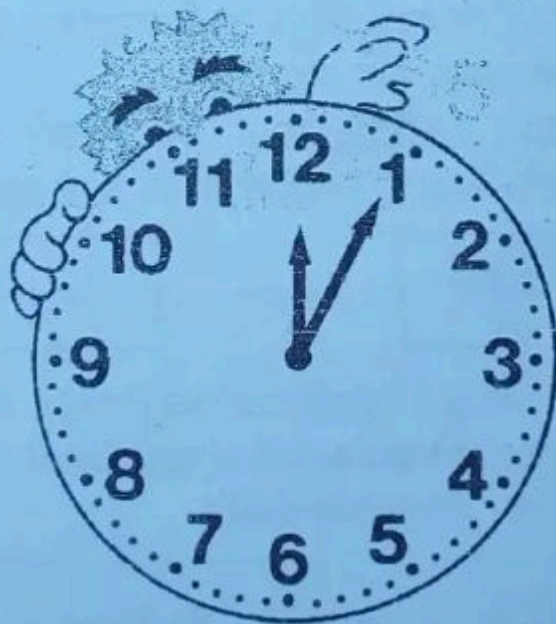
**Problème 1 :** (Extrait du Bac, SE/SM, Guinée 2012)

- 1) On mélange  $20\text{cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$  et un volume  $V$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $1,5 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ . La solution obtenue a un  $\text{P}^{\text{H}}$  inférieur à 7.
  - a) Exprimer la concentration des différentes espèces chimiques en solution en fonction de  $V$ .
  - b) Déterminer le volume  $V$  lorsque le  $\text{P}^{\text{H}} = 2,5$ .
  - c) Quel est le volume de la solution de soude nécessaire pour obtenir l'équivalence ? Quel est alors le  $\text{P}^{\text{H}}$  de la solution ? Justifiez votre réponse.
- 2) Au cours d'une réaction chimique entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, la concentration du diode formé augmente de  $6 \cdot 10^{-3}\text{mol.l}^{-1}$  en 130 secondes.
  - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
  - b) Calculer la vitesse moyenne de formation du diode et celle des ions sulfate correspondants.
- 3) La masse molaire d'un alcool saturé A est  $M = 74\text{g/mol}$ . L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui ne réagit avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine.
  - a) Trouver la formule brute de A. Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.
  - b) Quel est le produit B obtenu par oxydation ménagée de A ? Ecrire sa formule semi-développée et son nom.
  - c) Une oxydation énergique de B coupe la molécule. Ecrire la formule semi-développée et le nom de l'acide qui se forme.
  - d) Cet acide subit à  $200^\circ\text{C}$  en présence du nickel, une décarboxylation conduisant à un alcane D. Ecrire l'équation de la réaction ;
  - e) L'alcane D donne avec le dichlore une réaction de substitution photochimique. Décrire le mécanisme de cette réaction.

On donne :  $\text{C} = 12\text{g/mol}$  ;  $\text{H} = 1\text{g/mol}$  ;  $\text{O} = 16\text{g/mol}$

Réponse : 1) a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-2}(20-1,5V)}{20+V}$  ;  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-12}(20+V)}{20-1,5V}$  ;  $[\text{Cl}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{20+V}$  ;  
 $[\text{Na}^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot V}{20+V}$  ; (mol/L) ; b)  $V = 7,53\text{ cm}^3$  ; c)  $V' = 13,3\text{ cm}^3$  ;  $\text{P}^{\text{H}} = 7$  ;  
 2) b)  $V_f(\text{I}_2) = 4,6 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  ;  $V_f(\text{SO}_4^{2-}) = 9,2 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L.s}$  ;  
 3)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

# CINETIQUE CHIMIQUE



# CINETIQUE CHIMIQUE

## L'essentiel du cours

### 1. Définition:

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques en fonction des facteurs dont celle-ci dépend.

### 2. Vitesse de réaction:

2.1. Vitesse moyenne de réaction: La vitesse moyenne d'une réaction est la variation du nombre de moles par rapport au temps.

A volume constant, elle est numériquement égale au rapport de la variation de la concentration par variation correspondante du temps:

$$v_m = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad v_m = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Elle est affectée du signe (+), lié à la formation des produits et du signe (-) lié à la disparition des réactifs.

2.2. Vitesse instantanée de réaction: La vitesse instantanée de réaction est la dérivée de la concentration par rapport au temps.

$$v = \pm \frac{d[x]}{dt} \quad \Rightarrow \quad v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Géométriquement, elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe  $C=f(t)$  au point d'abscisse  $t$ .

• Vitesse de formation d'un produit:

$$v = \frac{d[P]}{dt} \quad \Rightarrow \quad v = \tan \alpha = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

• Vitesse de disparition d'un réactif:

$$v = -\frac{d[R]}{dt} \quad \Rightarrow \quad v = \tan \alpha = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

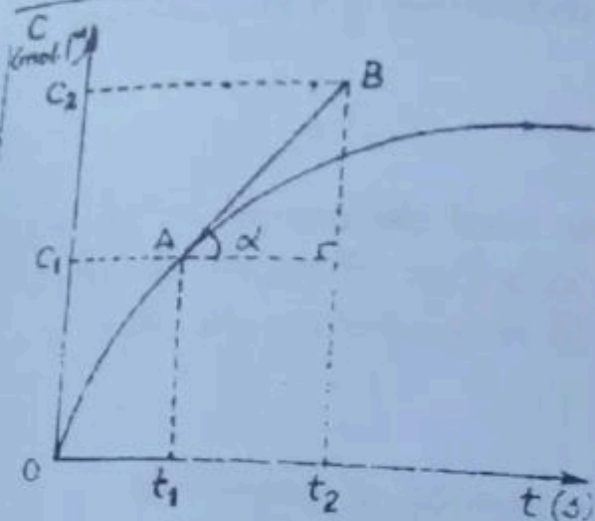


fig 1: Courbe de formation.

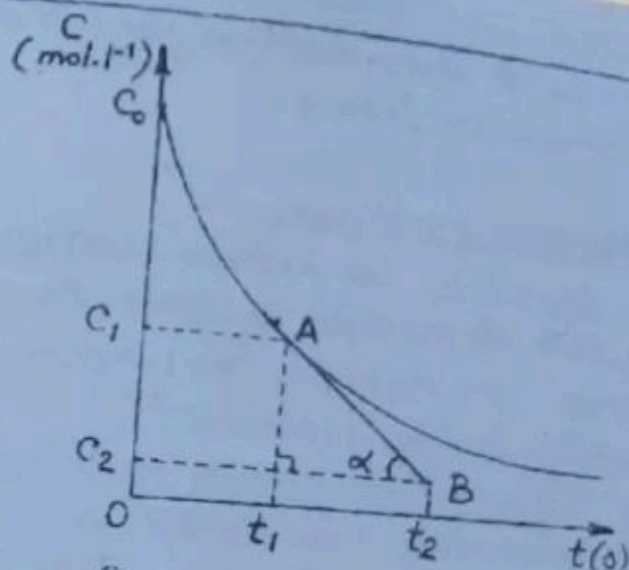


fig 2: Courbe de disparition.

### 2.3. Vitesse spécifique de réaction:

Soit la réaction générale d'équation-bilan:



Si entre  $t_1$  et  $t_2$  les quantités de matière des corps A, B, C, D varient de  $\Delta n_A$ ,  $\Delta n_B$ ,  $\Delta n_C$  et  $\Delta n_D$ , il existe entre ces variations la relation:

$$\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d}$$

On en déduit:

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

Et, divisant par le volume  $v$  de la solution, on obtient:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Dans le S.I., la vitesse de réaction s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 2.4 - Temps de demi-réaction:

On appelle temps de demi-réaction, le temps au bout duquel, la moitié d'un réactif se transforme en produit.

À la date  $t = t_{1/2} \implies [R] = \frac{[R]_0}{2}$

Le temps de demi-réaction peut être déterminé graphiquement ou par interpolation linéaire.

### 3- Facteurs cinétiques.

3.1- Définition: Les facteurs cinétiques sont des grandeurs physiques susceptibles de modifier la vitesse d'une réaction chimique au cours du temps. Ce sont: la température, la concentration des réactifs, les catalyseurs, les radiations...

#### 3.2- Influence des facteurs cinétiques:

- Concentration  $C$  des réactifs: Si  $C$  augmente,  $v$  augmente.
- Température  $T$ : Si  $T$  augmente,  $v$  augmente.
- Catalyseurs: en leur présence,  $v$  augmente.

## Mécanismes réactionnels

4.1- Définition: On appelle mécanisme réactionnel, l'ensemble des étapes successives qui conduit des réactifs aux produits.

4.2- Réactions en chaîne: Une réaction en chaîne est une réaction dont le mécanisme comporte trois phases caractéristiques:

- Phase d'initiation, au cours de laquelle les radicaux libres (entités très réactives) sont formés;
- La phase de propagation, au cours de laquelle les produits de la réaction apparaissent;
- La phase de terminaison (ou de rupture), au cours de laquelle les radicaux restant dans le milieu réactionnel se combinent deux à deux.

• Exemple 1: Réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène.

a) Equation-bilan de la réaction:  $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ .

b) Mécanisme de la réaction:

- Initiation photochimique:  $Cl_2 + \text{photon} \longrightarrow 2Cl^\bullet$

- Propagation:

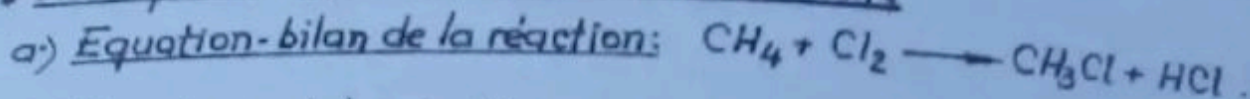


- Rupture:



Le symbole  $M^*$  désignant une particule  $M$  qui possède l'excès d'énergie.

• Exemple 2: Monochloration du méthane



b) Mécanisme de la réaction:

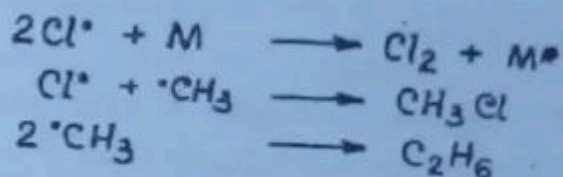
- Initiation photochimique:



- Propagation:



- Rupture:



Remarque: Dans une réaction en chaîne, le bilan de la phase de propagation est le même que l'équation-bilan de la réaction.

Conclusion: La phase de propagation toujours précédée d'une phase d'initiation comporte au moins deux actes élémentaires:

- dans l'un, un centre actif X est consommé pour donner une molécule stable et un autre centre actif Y;
- dans l'autre, le centre actif Y réagit pour donner une molécule stable et un nouveau centre actif X.

Les centres actifs sont créés à partir de molécules, par rupture d'une liaison covalente. Ce type de rupture est généralement dû à un choc:

- Soit avec un photon de fréquence convenable, c'est-à-dire d'énergie suffisante:



- Soit avec une molécule quelconque «partenaire de choc» possédant une énergie cinétique suffisante:



Une molécule qui absorbe de la lumière reçoit de l'énergie:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

où  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  est la fréquence de la radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et  $h$ , la constante de Planck.

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Remarque: Le dihydrogène et le méthane sont des gaz incolores, ils n'absorbent aucune radiation.

La lumière visible est sans action sur les substances transparentes.

## 5. Catalyse.

### a) Définitions:

• On appelle catalyse le phénomène de modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'influence d'un catalyseur.

Il existe deux types de catalyse: catalyses homogène et hétérogène.

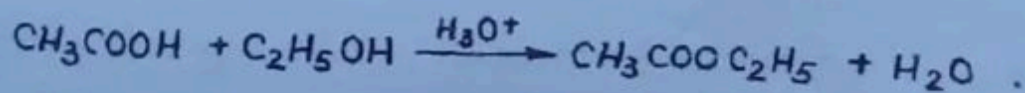
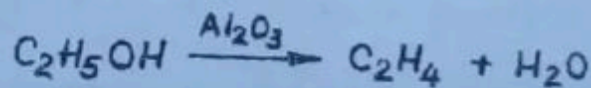
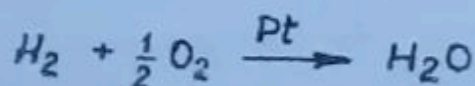
• Une catalyse est dite homogène, lorsque le catalyseur et les réactifs forment la même phase.

• Une catalyse est dite hétérogène, lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases différentes.

• Un catalyseur est un corps chimique qui modifie la vitesse d'une réaction sans apparaître dans l'équation-bilan.

• On appelle autocatalyse, une catalyse au cours de laquelle l'un des produits catalyse la réaction qui l'engendre.

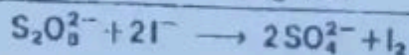
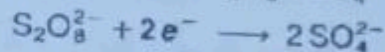
### b) Exemples de réactions catalysées:



## TABLEAU RÉCAPITULATIF DES PRINCIPALES REACTIONS ETUDIÉES EN CINÉTIQUE (À connaître pour le baccalauréat)

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

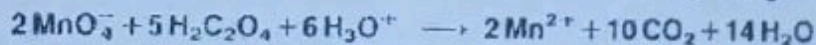
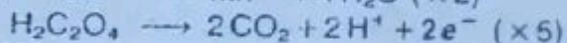
Couples redox :  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$



(apparition progressive de diiode  $I_2$  : coloration brune).

2. Oxydation de l'acide oxalique  $H_2C_2O_4$  par les ions permanganate  $MnO_4^-$  en milieu sulfurique

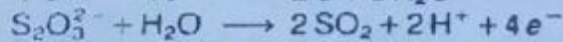
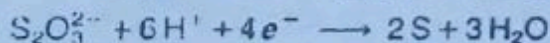
Couples redox :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $CO_2/H_2C_2O_4$



(décoloration du permanganate initialement violet).

3. Dismutation des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  en milieu acide

Couples redox :  $S_2O_3^{2-}/S$  et  $SO_2/S_2O_3^{2-}$



(apparition progressive de soufre : couleur jaune).

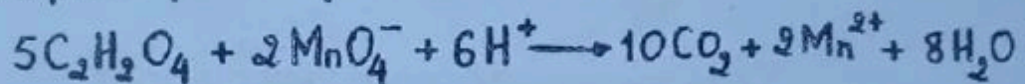
4. Saponification d'un ester :



## Exercices et problèmes

Problème 1: (Sujet du Bac SM, Guinée 1995)

Dans un bécher contenant 100 ml d'une solution d'acide oxalique ( $\text{COOH}-\text{COOH}$ ) de concentration molaire  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , On ajoute un peu d'acide sulfurique puis, à l'aide d'une burette graduée, On laisse tomber un volume  $V_p$  d'une solution de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) de concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . La décoloration s'interprète par l'équation-bilan suivante:



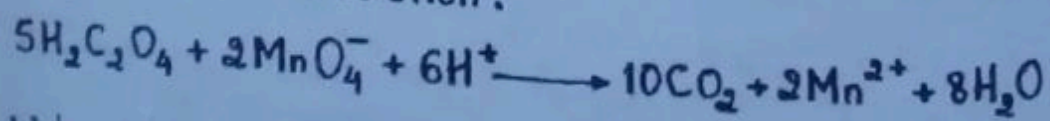
1) Pour  $V_p = 1 \text{ ml}$  On observe la décoloration au bout de 40 secondes. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  exprimer en  $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ . (On considère le volume total dans le bécher reste constant).

2) On laisse un deuxième ml de  $\text{KMnO}_4$ , la durée de la décoloration n'est plus que 25 secondes. Calculer la nouvelle vitesse de disparition de l'ion permanganate.

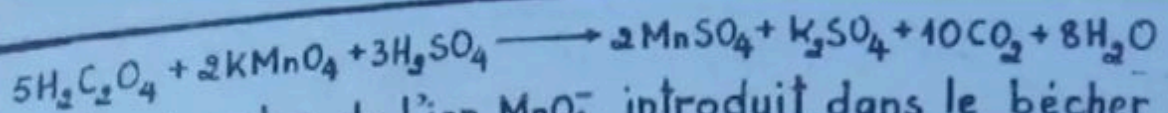
Rép: 1)  $V_m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V'_m = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

### Résolution

1) Calcul de la vitesse moyenne de disparition de l'ion  $\text{MnO}_4^-$   
L'équation de la réaction:



L'équation molaire s'écrit:



Le nombre de moles de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  introduit dans le bécher est :  $n_1 = c_p \cdot v_p = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \implies \boxed{n_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$

Le volume total de la solution est :

$$V = 100 \text{ ml} + 1 \text{ ml} = 101 \text{ ml} \approx 100 \text{ ml} \implies \boxed{V = 0,1 \text{ l}}$$

La concentration de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  à l'instant  $t = 0$  est :

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \implies \boxed{C_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

Au bout de 40s, la solution est décolorée : il y a disparition totale de l'ion  $\text{MnO}_4^-$ , donc sa concentration  $C_2 = 0$ .

La vitesse moyenne de disparition de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  est donc :

$$V_m = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \implies V_m = -\frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{40 - 0} = 5 \cdot 10^{-6}$$

d'où  $\boxed{V_m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$

2) Calcul de la nouvelle vitesse moyenne de disparition de  $\text{MnO}_4^-$ .

La deuxième fraction  $v_p' = 1 \text{ ml}$  contient le même nombre de moles de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  :  $n_1' = n_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

La concentration de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  dans la solution de volume ;

$$V' = 100 \text{ ml} + 1 \text{ ml} + 1 \text{ ml} = 102 \text{ ml} \approx 0,1 \text{ l}$$

est :  $C_1' = \frac{n_1'}{V'} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \implies \boxed{C_1' = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$

Au bout de 25s, la solution est décolorée :  $C_2' = 0$  est la nouvelle vitesse moyenne de disparition est :

$$V_m' = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{25 - 0} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$$

90

$$V_m = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$$

Problème 2 (Sujet du Bac SM, Guinée 1989)

Un bécher contient  $200 \text{ cm}^3$  de solution d'acide oxalique ( $\text{COOH-COOH}$ ) additionnée de quelques gouttes de volume négligeable d'acide sulfurique. La concentration d'acide oxalique est  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Une microburette permet d'y ajouter des fractions de  $0,2 \text{ cm}^3$  d'une solution de  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $0,2 \text{ M}$ . On admet que dans ces conditions, le volume reste sensiblement constant. La température est maintenue à  $15^\circ \text{C}$ .

1) Écrire l'équation d'oxydation de l'acide oxalique par l'ion  $\text{MnO}_4^-$ , sachant que le manganèse passe à l'état d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et que le carbone contenu dans l'acide oxalique donne finalement le dioxyde de carbone.

2) La première fraction de  $0,2 \text{ cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  versé dans le bécher donne une intense coloration violette qui disparaît au bout de 45 secondes. Calculer la vitesse moyenne de réaction de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  sur l'acide oxalique. Quelle est la concentration molaire de l'acide oxalique dans le bécher après la décoloration ?

3) Une seconde fraction de  $0,2 \text{ cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  versé dans le bécher donne à nouveau une coloration violette qui disparaît en 28s. Calculer la vitesse moyenne de réaction pour cette seconde fraction. Comment peut-on expliquer la variation observée de cette vitesse ?

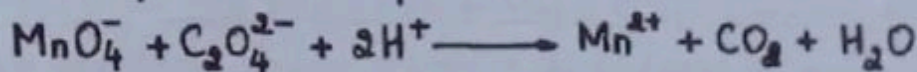
4) A  $70^\circ \text{C}$ , la décoloration de permanganate s'effectue en une fraction de seconde. Pourquoi ?

Rép: 2)  $V_m = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$ ,  $C = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; 3)  $V_m = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$

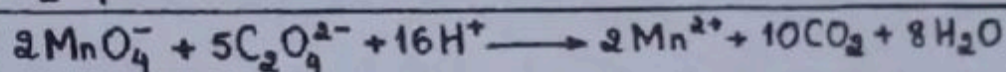
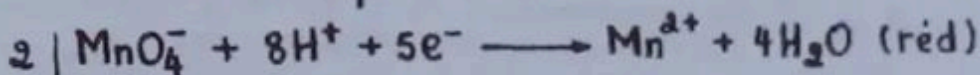
## Résolution

### 1) Équation de la réaction

L'équation ionique s'écrit :



Les demi-équations :



L'équation molaire :



### 2) Calcul de la vitesse moyenne de réaction pour la 1<sup>ère</sup> fraction

Le nombre de moles de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  introduit dans le bécher pour cette 1<sup>ère</sup> fraction est :

$$n_1 = C_p \cdot V_p = 0,2 \times 0,2 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

le volume total dans le bécher est :

$$V = 200 \text{ cm}^3 + 0,2 \text{ cm}^3 = 200,2 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ l.}$$

La concentration de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  dans le bécher à l'instant  $t = 0$  est :

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \implies$$

$$\underline{\underline{C_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}$$

Au bout de 45 s, la solution est décolorée :  $C_2 = 0$ .

La vitesse moyenne de la réaction est :

$$v_m = - \frac{\Delta C}{\Delta t} = - \frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{45 - 0} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$$

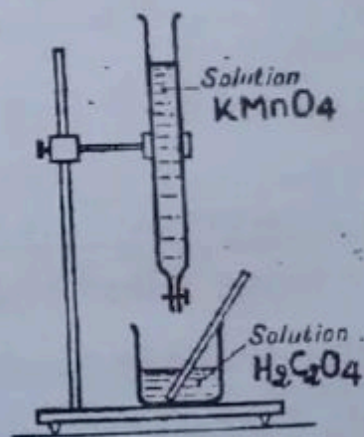


FIG. 1



d'où  $V_m = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$

Calcul de la concentration molaire de l'acide oxalique après décoloration

D'après l'équation, le nombre de moles d'acide oxalique disparu est :

$$n = \frac{5}{2} n_1 = \frac{5}{2} \cdot 4 \cdot 10^{-5} \implies \underline{\underline{n = 10^{-4} \text{ mol}}}$$

Le nombre de moles initial d'acide oxalique est :

$$n_0 = C_A \cdot V_A = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \implies \underline{\underline{n_0 = 10^{-3} \text{ mol}}}$$

Le nombre de moles d'acide oxalique restant dans le bécher après la décoloration est :

$$n' = n_0 - n = 10^{-3} - 10^{-4} = 10^{-4} (10 - 1) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

La concentration molaire de l'acide oxalique après la décoloration est :

$$C = \frac{n'}{V} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\underline{\underline{C = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}$$

3) Calcul de la vitesse moyenne de réaction pour la seconde fraction

On a encore introduit dans le bécher  $n'_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  d'ion  $\text{MnO}_4^-$ .

Le volume de la solution devient :

$$V' = 200 \text{ cm}^3 + 0,2 \text{ cm}^3 + 0,2 \text{ cm}^3 \approx 200 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ l}$$

La concentration de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  dans le bécher à l'instant  $t=0$

$$\text{est : } C'_1 = \frac{n'_1}{V'} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 2 \cdot 10^{-4} \implies \underline{\underline{C'_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}$$

Au bout de 28 s, la solution est décolorée :  $C'_2 = 0$ .

La vitesse moyenne de réaction pour cette seconde fraction est

$$\text{donc : } V'_m = -\frac{\Delta C'}{\Delta t} = -\frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{28 - 0} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$$

$$V'_m = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M/S}$$

Nous constatons une augmentation de la vitesse de la réaction. Cette variation est due à la présence de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  qui catalyse la réaction : C'est le phénomène d'auto-catalyse.

#### 4.) Influence de la température

L'accroissement de la température observée est :

$$\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = 70^\circ - 15^\circ = 55^\circ\text{C}$$

Un accroissement de température de  $55^\circ$  accélère considérablement la réaction observée.

#### Problème 3 : (Sujet du Bac SM, Guinée 1994)

Rappeler l'équation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle. A la date  $t = 0$ , le mélange réactionnel contient  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de chacun des réactifs. Il est maintenu à  $30^\circ$ , et des prises d'essai de  $10 \text{ cm}^3$  (volume négligeable devant le volume total du mélange) sont effectuées de temps en temps et dosées par  $x \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-2} \text{ M}$ . On obtient les résultats suivants :

temps (mn)	4	9	15	24	37	53	83	143
$X (\text{cm}^3)$	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

1.) Tracer la courbe traduisant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps jusqu'à 143 mn. Echelles: 1cm pour 10mn ; 1cm pour  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Commenter brièvement l'allure de cette courbe.

A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle

la plus grande ? Justifier.

A quelle date la concentration en éthanol vaudra t-elle

$$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} ?$$

2) Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9mn et 15mn et entre les dates 83mn et 143mn.

3) On reprend la même étude à  $50^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs de  $x$  mesurées pour les mêmes valeurs de  $t$  seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à  $30^{\circ}\text{C}$  ?

Rép: 1)  $t_{1/2} = 30\text{mn}$ ; 2)  $v_m = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M/mn}$ ;  $v'_m = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M/mn}$

Résolution

Equation - bilan de la réaction

L'équation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle s'écrit:



1) Tracé de la courbe  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$

L'équation de dosage acido-basique est:



A l'instant  $t$ , le nombre de moles de HCl introduit est:

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 10^{-2} \cdot x \cdot 10^{-3} = x \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Le nombre de moles d'ion  $\text{OH}^-$  restant est donnée par l'équivalence acido-basique:

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{HCl}} = x \cdot 10^{-5} \text{ mol} \implies \boxed{n_{\text{OH}^-} = x \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  disparu ou le nombre de moles d'éthanol formé est:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_0 - n_{\text{OH}^-} = (5 \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-5}) \text{ mol.}$$

La concentration en éthanol formé est donc:

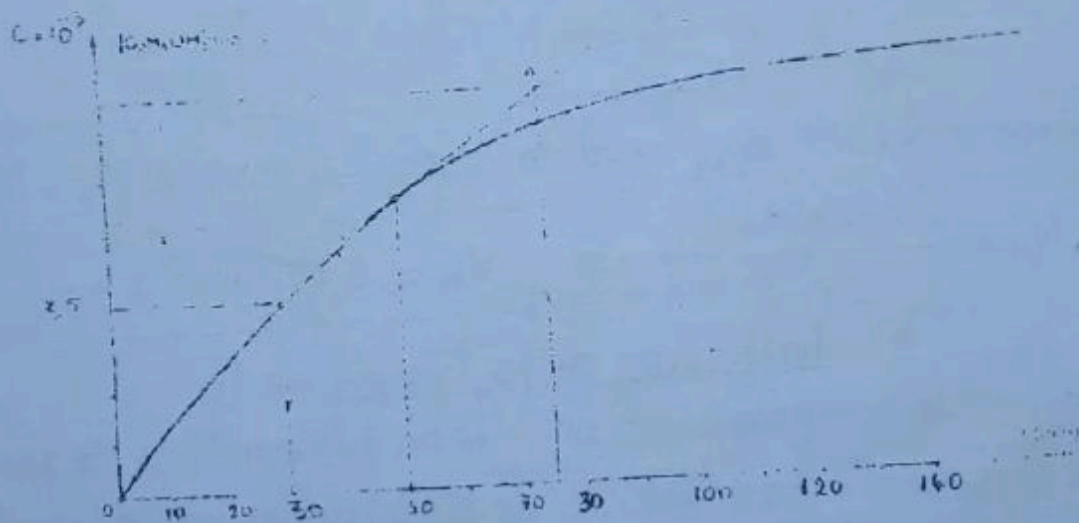
$$[C_2H_5OH] = \frac{n_{C_2H_5OH}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-5}}{10 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3}$$

soit  $[C_2H_5OH] = (50 - x) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

A l'instant  $t = 0$ ,  $x = 50 \text{ cm}^3 \implies [C_2H_5OH] = 0$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

tem. s (mn)	0	4	9	15	24	37	53	83	143
X (cm <sup>3</sup> )	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH]	0								



- La courbe qui représente les variations de la concentration en éthanol, montre que la vitesse de la réaction diminue au cours du temps.

- La vitesse de formation de l'éthanol est maximale au début de la réaction c'est-à-dire à l'instant  $t = 0$ , car

les concentrations en réactifs sont maximales.

Calcul de la date pour  $[C_2H_5OH] = 2,5 \cdot 10^{-2} M$

Elle correspond à l'abscisse du point d'ordonnée  $2,5 \cdot 10^{-2} M$ .  
C'est le temps de demi-réaction, c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié de réactifs est transformée en produit.

On trouve:

$$t_{1/2} = 30 \text{ mn}$$

2) Calcul de la vitesse moyenne de formation de l'éthanol

La vitesse moyenne de formation entre  $t_1 = 9 \text{ mn}$  et  $t_2 = 15 \text{ mn}$

est: 
$$V_m = \frac{\Delta[C_2H_5OH]}{\Delta t} = \frac{[C_2H_5OH]_2 - [C_2H_5OH]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_m = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.mn}$$

La vitesse moyenne de formation entre  $t'_1 = 83 \text{ mn}$  et  $t'_2 = 143$

est: 
$$V'_m = \frac{\Delta[C_2H_5OH]}{\Delta t} \implies V'_m = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.mn}$$

3) Influence de la température

L'élévation de température accélère la réaction de formation de l'éthanol. Les valeurs de  $x$  mesurées pour les mêmes valeurs de  $t$  seront donc plus faibles à  $50^\circ C$  qu'à  $30^\circ C$ .

Problème 4: (Sujet du Bac SE, Guinée 2002)

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester  $R-COO-R'$  et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié. A l'instant  $t=0$ , chaque réactifs a pour

Concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

1) Ecrire l'équation-bilan de réaction.

Le mélange est maintenu dans un bain à la température  $\theta$  et des prises d'essai de  $10 \text{ cm}^3$  sont effectuées de temps en temps. On dose les ions  $\text{OH}^-$  restants par une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-2} \text{ mol/l}$ ; l'indicateur coloré est la phénolphthaléine. Préciser les couleurs observées.

2) Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant :

Temps (mn)	4	9	15	24	37	53	83	143
$V_{\text{HCl}}$ ( $\text{cm}^3$ )	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer pour chaque prélèvement, la concentration en ester restant. On expliquera les calculs pour le premier prélèvement, puis on présentera les autres valeurs calculées dans un tableau.

3) Tracer la courbe  $[\text{ester}] = f(t)$ .

Échelles : 1 cm pour 10 mn ; 1 cm pour  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

4) On appelle temps de demi-réaction (noté  $t_{1/2}$ ), le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifiée.

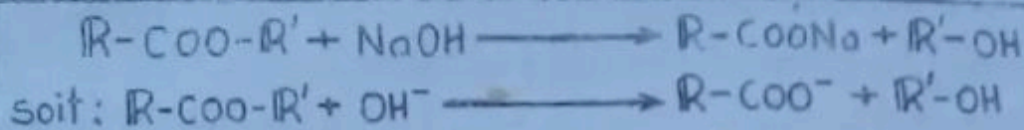
A l'aide du graphique, déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et le pourcentage d'ester saponifié à l'instant  $t = 2t_{1/2}$ .

Rép: 4)  $t_{1/2} = 30 \text{ mn}$  ; 65,6% d'ester saponifié.

Résolution

1) Equation-bilan de la réaction

Chauffés en présence de la soude, les esters subissent une réaction de saponification suivant l'équation-bilan :

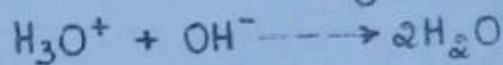


### Couleurs observées

Au début de dosage la solution prend la couleur rose de la phénolphtaléine (solution basique) et, à la fin de dosage elle devient incolore (solution acide).

2) Calcul de la concentration de l'ester pour chaque prélèvement

L'équation de la réaction de dosage s'écrit :



A l'équivalence, on a :

$$n_A = n_B \iff C_{\text{HCE}} \cdot V_{\text{HCE}} = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-} \implies$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCE}} \cdot V_{\text{HCE}}}{V_{\text{OH}^-}} \implies [\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{HCE}} \cdot V_{\text{HCE}}}{V}$$

or, d'après l'équation de la réaction de saponification :

$$n_{\text{RCO}_2\text{R}'} = n_{\text{OH}^-} \implies [\text{RCO}_2\text{R}'] = [\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{HCE}} \cdot V_{\text{HCE}}}{V}$$

$$[\text{RCO}_2\text{R}'] = \frac{10^{-2} \cdot V_{\text{HCE}}}{10} = V_{\text{HCE}} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$\boxed{[\text{RCOOR}'] = V_{\text{HCE}} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

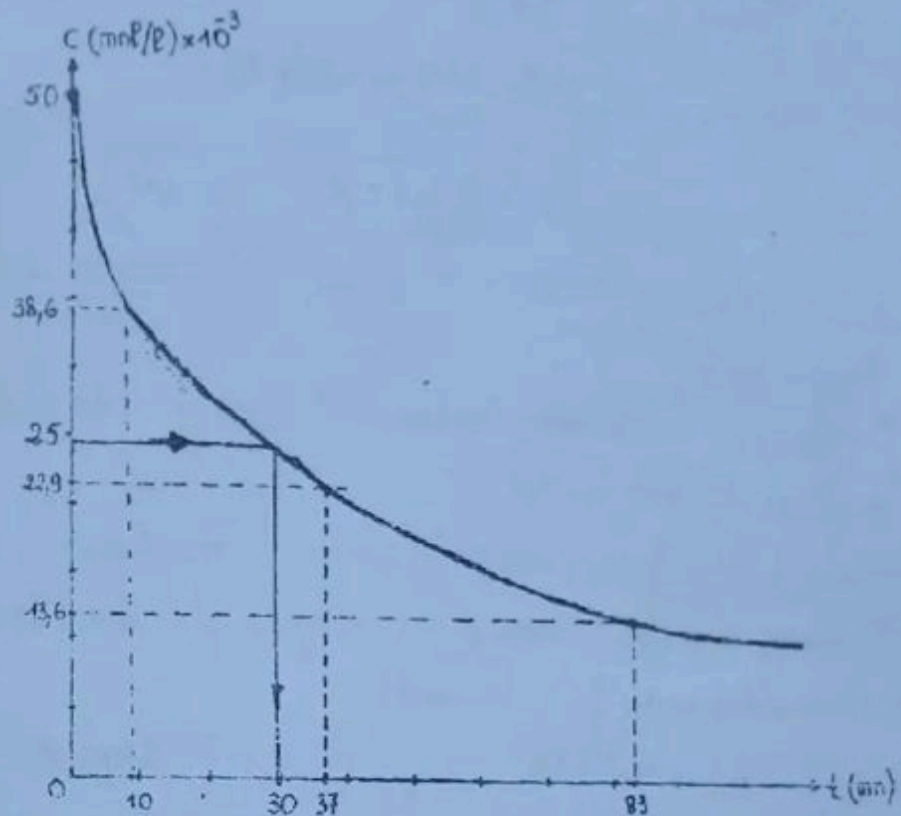
A l'instant  $t = 0$ ,  $[\text{RCO}_2\text{R}']_0 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \implies V_{\text{HCE}} = 50 \text{ cm}^3$

Pour  $t = 4 \text{ mn}$ ,  $V_{\text{HCE}} = 44,1 \text{ cm}^3 \implies [\text{RCO}_2\text{R}'] = 44,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

$t \text{ (mn)}$	0	4	9	15	24	37	53	83	143
$[\text{RCO}_2\text{R}'] \times 10^3$	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

### Tracé de la Courbe $[RCO_2R'] = f(t)$



#### 4) Détermination graphique du temps de demi-réaction

À l'instant  $t_{1/2}$ , la concentration en ester est :

$$[RCO_2R'] = \frac{[RCO_2R']_0}{2} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{2} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est l'abscisse du point d'ordonnée  $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

Graphiquement on trouve :  $t_{1/2} = 30 \text{ mn}$

#### Calcul du pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2t_{1/2}$

On a :  $t = 2t_{1/2} = 2 \cdot 30 = 60 \text{ mn} \implies t = 60 \text{ mn}$

Par la méthode graphique ou par l'interpolation linéaire :

on trouve :  $[RCO_2R']_{60 \text{ mn}} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

Le pourcentage d'ester saponifié est donc :

100

$$\% [\text{RCO}_2\text{R}'] = \frac{\Delta [\text{RCO}_2\text{R}'] \times 100}{[\text{RCO}_2\text{R}]_0} = \frac{[\text{RCO}_2\text{R}]_0 - [\text{RCO}_2\text{R}]_{60}}{[\text{RCO}_2\text{R}]_0} \times 100$$

$$\% [\text{RCO}_2\text{R}'] = \frac{50 - 17,3}{50} \times 100 \approx 65,4 \%$$

$$\% [\text{RCO}_2\text{R}'] \approx 65,4 \%$$

### Problème 5:

1) On chauffe un mélange renfermant 1 mol d'acide acétique et 1 mol d'un alcool inconnu  $\text{R-OH}$ .

Formuler la réaction et en préciser les caractères.

2) On dose d'heure en heure l'acide qui reste dans le mélange et l'on trouve les résultats suivants.

Après 1 heure : 0,57 mol

Après 5 heures : 0,335 mol

Après 2 heures : 0,42 mol

Après 6 heures : 0,33 mol

Après 3 heures : 0,35 mol

Après 7 heures : 0,33 mol

Après 4 heures : 0,34 mol

En déduire la courbe qui donne, en fonction du temps, la fraction  $x$  de mol de l'ester qui s'est formée.

Soit A le point A de cette courbe qui correspond à  $t = 1$  heure.

Quelle est la signification chimique de la pente de la sécante OA (O étant le point de rencontre des axes de coordonnées)?

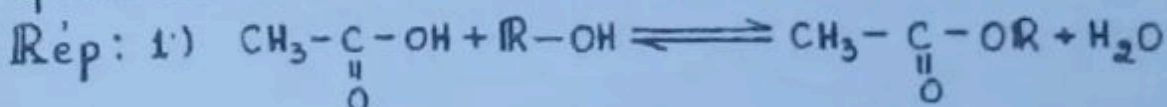
3) On fait ensuite l'analyse quantitative de cet ester et on trouve que 0,51 g d'ester, traité par un excès d'oxyde de cuivre donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

a) Quelle est la formule moléculaire de l'alcool qui a été traité par l'acide acétique? Quel est le nom de cet alcool?

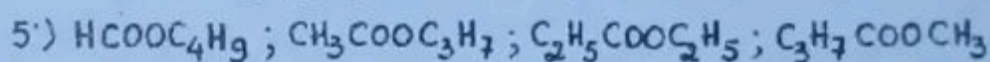
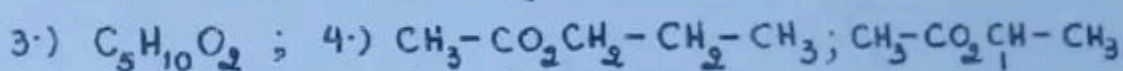
4) Quelles sont les formules développées possibles de cet ester?

Les résultats de l'expérience de la question 2) permettent de choisir la formule vraie : Dire pourquoi, et préciser la formule développée de l'alcool utilisé.

5) Existe-t-il des isomères de cet ester ? Dans l'affirmative dire quels sont ces isomères, en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.



2)  $V_m = 0,43 \text{ mol/h}$  ;  $V_t = 0,243 \text{ mol/h}$



### Résolution

1) Equation de la réaction et caractéristiques



la réaction étudiée est une estérification ; elle est :  
reversible, lente, limitée et athermique.

2) Courbe de variation de  $X=f(t)$

Le nombre de moles d'acide consommé par la réaction est :

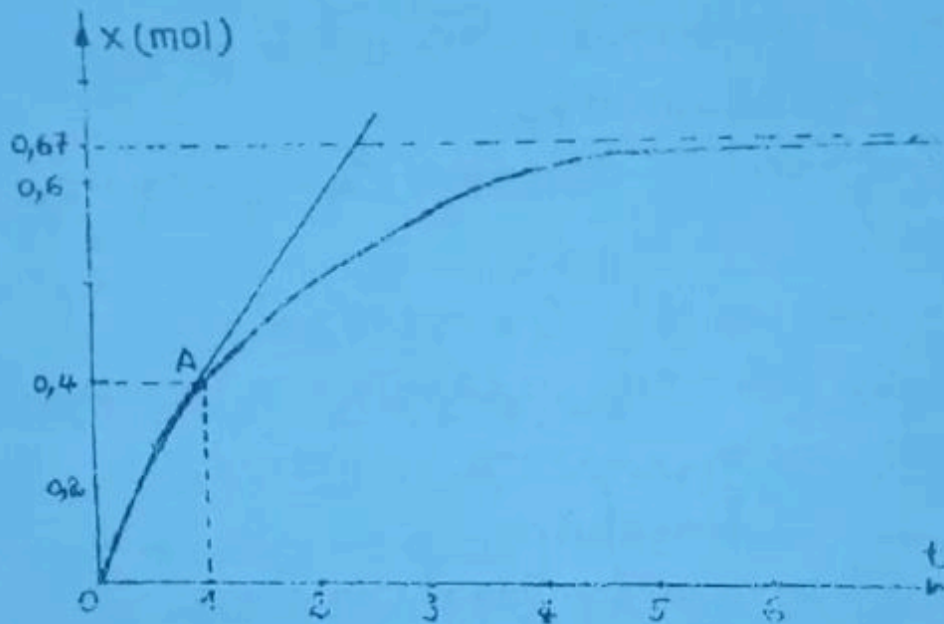
$$n'_A = n_0 - n_A = 1 - n_A \implies \underline{\underline{X = 1 - n_A}}$$

D'après l'équation de la réaction, le nombre de moles d'ester formé est égale au nombre de moles d'acide consommé :

d'où 
$$\boxed{X = 1 - n_A}$$

On en déduit le tableau donnant les valeurs de X différentes dates:

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
$n_A$ (mol)	1	0,57	0,42	0,35	0,34	0,335	0,33	0,33
X (mol)	0	0,43	0,58	0,65	0,66	0,665	0,67	0,67



La pente de la sécante AO est numériquement égale à la vitesse moyenne de formation de l'ester entre 0 et 1 heure :

$$t_{\text{ag}} = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_1 - X_0}{t_1 - t_0} = \frac{0,43 - 0}{1 - 0} = 0,43 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_m = 0,43 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Calcul de la vitesse instantanée en A

On trace, le plus soigneusement possible, la tangente à la courbe  $x = f(t)$  au point A. La vitesse instantanée est égale à la pente de la tangente à la courbe  $c = f(t)$  au point A :

$$V_t = t_{\text{ag}} = \frac{x - x_A}{t - 1} = \frac{0,673 - 0,43}{2 - 1} = 0,243 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_t = 0,243 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

### 3) a) Formule moléculaire de l'ester

Soit  $C_xH_yO_z$  la formule moléculaire de l'ester.

Déterminons d'abord la composition centésimale de l'ester:

$$\%C = \frac{3}{11} \cdot \frac{m_{CO_2}}{m_s} \times 100 = \frac{3}{11} \cdot \frac{1,10}{0,51} = 58,82 \%$$

$$\boxed{C\% = 58,8}$$

$$\%H = \frac{1}{9} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_s} \times 100 = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,45}{0,51} \cdot 100 = 9,8 \%$$

$$\boxed{H\% = 9,8}$$

$$\%O = 100 - (C\% + H\%) = 100 - (58,8 + 9,8) = 31,4 \%$$

$$\boxed{O\% = 31,4}$$

La masse molaire de l'ester est donnée par la loi d'Avogadro:

$$d = \frac{M}{29} \implies M = 29d = 29 \times 3,51 = 101,79 \approx 102$$

$$\text{Soit : } \boxed{M = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

On a la relation de proportionnalité:

$$\frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{M}{100}$$

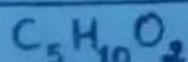
On en déduit:

$$x = \frac{C\% \cdot M}{1200} = \frac{58,8 \cdot 102}{1200} = 4,99 \approx 5 \implies \boxed{x = 5}$$

$$y = \frac{H\% \cdot M}{100} = \frac{9,8 \cdot 102}{100} = 9,99 \implies \boxed{y = 10}$$

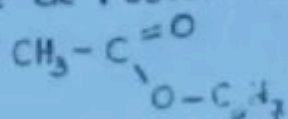
$$z = \frac{O\% \cdot M}{1600} = \frac{31,4 \cdot 102}{1600} = 2,00 \implies \boxed{z = 2}$$

La formule moléculaire de l'ester est donc



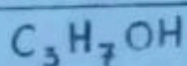
### b) Formule moléculaire de l'alcool

L'alcool étant esterifié par l'acide acétique, la formule semi-développée de l'ester est :



R est donc un radical propyle :  $-\text{C}_3\text{H}_7$

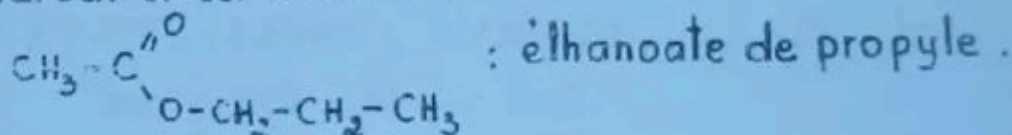
L'alcool esterifié est donc, un propanol de formule



### 4) Formule développées possibles de l'ester

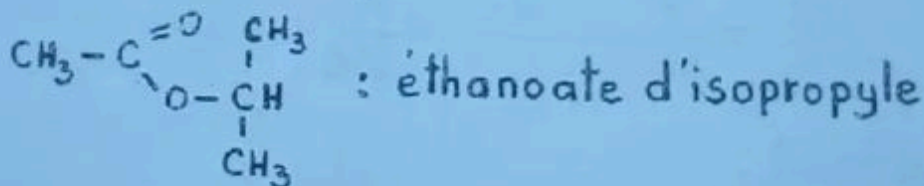
Nous avons deux possibilités

- le radical R est linéaire :



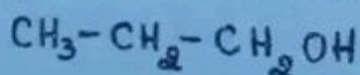
Correspondant à l'alcool primaire :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  (Propanol-1)

- le radical R est ramifié :



Correspondant à l'alcool secondaire :  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  (Propanol-2)

Puisque la limite d'estérification est de 0,67 mol ; il s'agit d'un alcool primaire, donc du premier ester : éthanoate de propyle. L'alcool utilisé est donc le propanol-1 :



### 5) Isomères de l'ester

\* Formule générale des acides :  $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} - \text{COOH}$

\* Formule générale des alcools :  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1} - \text{OH}$

\* Formules des esters correspondants :  $C_{n-1}H_{2n-1}-COOC_mH_{2m+1}$

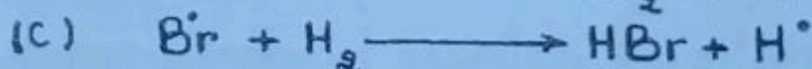
On doit avoir :  $n-1+1+m=5 \implies n+m=5$

Le tableau ci-dessous donne les isomères possible de l'ester :

n	m	Acide	Alcool	Ester	Nom de l'ester
1	4	HCOOH	$C_4H_9OH$	HCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	méthanoate de butyle
2	3	CH <sub>3</sub> COOH	$C_3H_7OH$	CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	éthanoate de propyle
3	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	propanoate d'éthyle
4	1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	butanoate de méthyle

### Problème 6

1) Porté à 300°C, un mélange de dibrome et de dihydrogène réagit, pour donner du bromure d'hydrogène, selon une réaction en chaîne. Le mécanisme proposé comporte les actes élémentaires suivants, mentionnés dans le désordre :



Ordonner logiquement ces différents actes en faisant ressortir les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne.

2) On dit parfois que cette réaction est une réaction à initiation thermique. Justifier cette dénomination.

3) Dès que la concentration en HBr n'est plus négligeable, il faut tenir compte de l'acte élémentaire suivant :

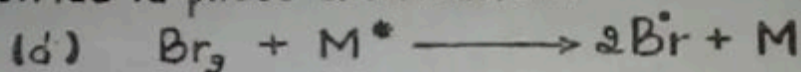


Peut-on classer cet acte dans l'une des phases caractéristiques habituelles d'une réaction en chaîne ?

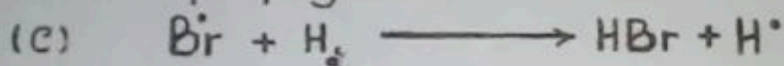
### Résolution

#### 1) Phases Caractéristiques

- L'interaction entre le dibrome et l'espèce  $M^*$  possédant l'énergie nécessaire pour la création des centres actifs  $Br\cdot$  constitue la phase d'initiation.



- La propagation correspond à la consommation et à la régénération des centres actifs. Les étapes (a) et (c) sont donc les phases de la propagation.



- La rupture correspond à la recombinaison des centres actifs entre eux. L'étape (b) est la phase de rupture.



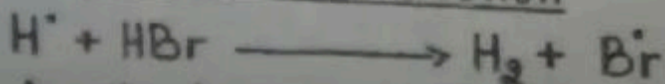
Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Phases Caractéristiques	initiation	propagation	rupture
Actes élémentaires	d	c puis a	b

#### 2) Dénomination

La réaction est une réaction à initiation thermique car, elle peut être déclenchée par une énergie d'origine thermique (haute température).

#### 3) Nature de la réaction



Ce n'est ni un acte d'initiation, ni un acte de rupture

Puisque le nombre de centres actifs est conservé. Ce n'est pas une réaction de propagation car, le produit HBr n'est pas formé mais consommé : c'est une réaction d'inhibition.

### Problème 7

- 1) Rappeler la formule de LEWIS de la molécule de dichlore.
- 2) Pour rompre homolytiquement une liaison chimique entre deux atomes A et B, il faut fournir une énergie minimale, appelée énergie de liaison A-B et notée  $E_{AB}$ . Quelle relation la fréquence  $\nu$  d'une radiation doit-elle vérifier pour que l'absorption d'un de ses photons provoque la dissociation de la liaison A-B ?
- 3) Sachant que  $E_{Cl_2}$  vaut 2,52 eV, calculer la fréquence puis la longueur d'onde limite d'une radiation susceptible de dissocier les molécules de dichlore  $Cl_2$ . Situer cette radiation par rapport à l'intervalle des radiations visibles.

Rép: 3)  $\nu = 0,609 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ ;  $\lambda = 492,5 \text{ nm}$ .

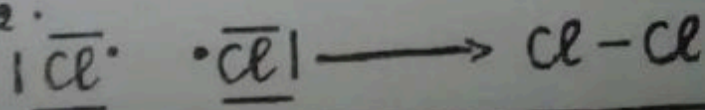
### Résolution

#### 1) Formule de LEWIS de la molécule de dichlore

Rappelons qu'une liaison de covalence entre deux atomes A et B résulte de la mise en commun d'un électron célibataire appartenant à chacun des atomes pour former un doublet d'électrons ou un doublet de liaison.



sur sa couche externe l'atome de chlore possède trois doublets d'électrons et un électron célibataire, d'où le schéma de LEWIS de la molécule  $Cl_2$ :



### 2) Condition de rupture de la liaison A-B

La rupture n'est possible que si l'énergie incidente du photon est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison A-B

$$W \geq E_{AB} \implies h\nu \geq E_{AB}$$

Soit : 
$$\nu \geq \frac{E_{AB}}{h}$$

### 3) Calcul de la fréquence et la longueur d'onde limite

La valeur minimale de la fréquence est :

$$\nu = \frac{E_{AB}}{h} = \frac{2,52 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 0,609 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

d'où 
$$\nu_{\min} = 0,609 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

or :  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ; donc :  $\frac{c}{\lambda} \geq \frac{E_{AB}}{h} \implies \lambda \leq \frac{hc}{E_{AB}}$

La longueur d'onde maximale est donc :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{AB}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{2,52 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 492,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

d'où 
$$\lambda_{\max} = 492,5 \text{ nm}$$

# Exercices et problèmes

## Problèmes

On veut étudier, en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en eau et dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon qui contient déjà une petite quantité de solution de chlorure de fer ( $Fe^{3+} + 3Cl^-$ ). Les ions  $Fe^{3+}$  servent de catalyseur.

A l'instant  $t = 0$ , la concentration molaire en  $H_2O_2$  est égale à  $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  dans un volume total de liquide de 40 ml. Le ballon est maintenu à la température constante pendant toute la durée de l'opération. A l'aide d'un dispositif approprié, on mesure le volume  $V_{O_2}$  de dioxygène dégagé sous une pression constante à des instants  $t$  différents. On obtient les résultats suivants:

$t$ (min)	0	5	10	15	20	30
$V_{O_2}$ (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
- 2) Sachant que le volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience vaut  $24 \text{ l}$ , déduire des résultats obtenus la concentration  $X$  (en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) d'eau oxygénée restant aux divers instants considérés.
- 3) a) Construire la courbe  $X = f(t)$ .  
b) Calculer la vitesse moyenne de disparition de

l'eau oxygénée entre les instants  $t_1 = 10 \text{ min}$  et  $t_2 = 20 \text{ min}$ .  
 e) Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates  $t=0$  et  $t=15 \text{ min}$ . Echelles: 1cm pour 2min en abscisse; 1cm pour  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en ordonnée.

Réponses: 2)  $x = x_0 - 2 \left( \frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \cdot \frac{1}{V_0}$ ; b)  $v_m = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  
 c)  $v_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $v = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Résolution

1) Equation-bilan de la décomposition de l'eau oxygénée:



2) Concentration de l'eau oxygénée restante:

Le nombre de moles de dioxygène formé à la date  $t$  est:

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

Le nombre de moles d'eau oxygénée restant est

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_0 - 2n_{O_2} \implies n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

$n_0$  étant le nombre de moles initial d'eau oxygénée.

La concentration en eau oxygénée restante est donc:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = x = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_0} = \frac{n_0}{V_0} - 2 \left( \frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \cdot \frac{1}{V_0}$$

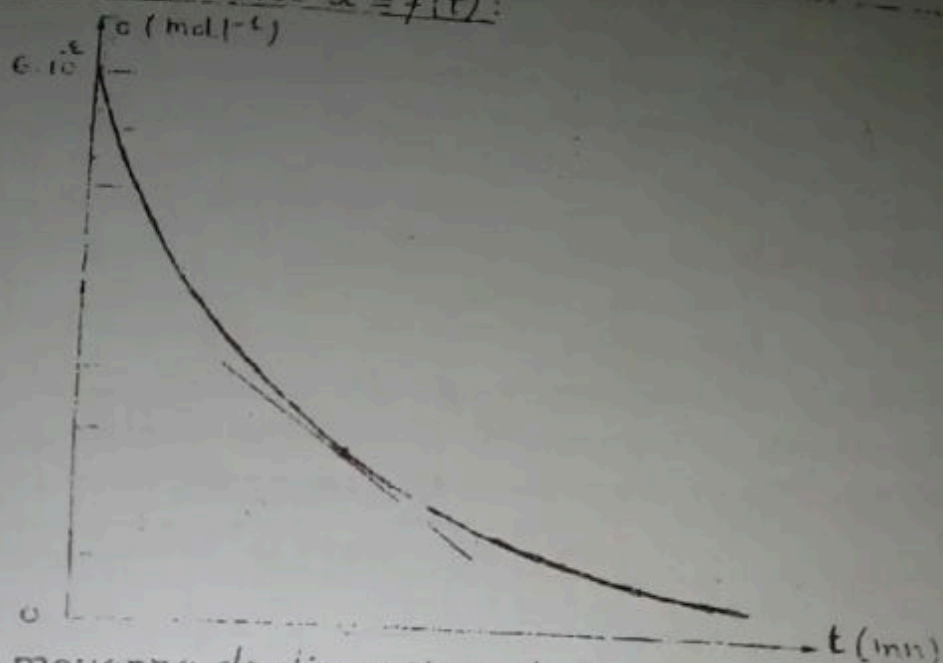
d'où

$$x = x_0 - 2 \left( \frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \cdot \frac{1}{V_0}$$

On obtient donc le tableau suivant:

$t$ (min)	0	5	10	15	20	30
$V_{O_2}$ (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05
$x$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$6 \cdot 10^{-2}$					

3) a) Tracé de la courbe  $x = f(t)$ :



b) Vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée:

On a:

$$V_m = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{[H_2O_2]_2 - [H_2O_2]_1}{t_2 - t_1} \Rightarrow V_m = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Calcul de la vitesse instantanée:

La vitesse de disparition de l'eau oxygénée à l'instant  $t$  est par définition:

$$V = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Cette vitesse est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  au point d'abscisse  $t$ .

• Pour  $t = 0$  :  $V = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

• Pour  $t = 15 \text{ min}$  :  $V = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

Remarques:

- On trace, le plus soigneusement possible, les tangentes à la courbe  $x = f(t)$  pour  $t = 0$  et  $t = 15 \text{ min}$ .
- La vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée diminue au cours du temps.

### Problème 9:

On mélange  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de peroxydisulfate d'ammonium à  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Le mélange est divisé en dix systèmes identiques que l'on dose successivement. Le contenu du troisième bécher subit la trempe au bout de  $320 \text{ s}$ , puis on dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ . La coloration bleue due à l'empois d'amidon disparaît quand on ajoute  $3,8 \text{ cm}^3$  de solution de thiosulfate.

- 1) Calculer la concentration en diiode à l'instant de date  $320 \text{ s}$ .
- 2) En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.
- 3) Les résultats de l'expérience sont rassemblés dans le tableau suivant:

t (s)	60	190	320	560	800	1210	1720	2250	2680	3100
$[I_2] (\text{mol.l}^{-1})$	1,2	2,5	3,8	6,2					15,1	15,6

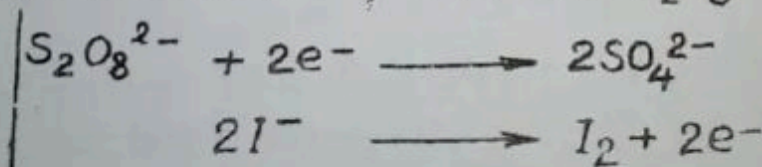
a) Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode entre les instants 0 et  $1000 \text{ s}$  puis entre  $1000$  et  $2000 \text{ s}$ .

b) Calculer les vitesses instantanées de formation de  $I_2$  à l'instant origine et à l'instant de date  $t = 1000 \text{ s}$ .

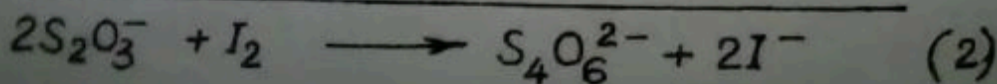
### Résolution

1) Calcul de la concentration en diiode à  $t = 320 \text{ s}$ :

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



- Dosage de  $I_2$  par les ions  $S_2O_3^{2-}$ :



La concentration en diiode se déduit de l'équation qui traduit l'équivalence pour le dosage :

$$2[I_2] \cdot V_{I_2} = C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}} \implies [I_2] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{2V_{I_2}}$$

$$[I_2] = \frac{0,02 \times 3,8}{2 \times 10} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où  $[I_2] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

### 2/ Détermination de la composition du mélange réactionnel à $t = 320 \text{ s}$ .

Déterminons d'abord les concentrations initiales en réactifs :

$$[I^-]_0 = \frac{0,5 \times 50}{100} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1} \implies [I]_0 = 250 \text{ mmol.l}^{-1}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{0,05 \times 50}{100} = 0,025 \text{ mol.l}^{-1} \implies [S_2O_8^{2-}]_0 = 25 \text{ mmol.l}^{-1}$$

On en déduit la composition du mélange réactionnel à  $t = 320 \text{ s}$  :

$$[I^-] = 250 - 2 \times 3,8 = 242,4 \text{ mmol.l}^{-1}$$

d'où  $[I^-] = 242,4 \text{ mmol.l}^{-1}$

$$[S_2O_8^{2-}] = 25 - 3,8 = 21,2 \text{ mmol.l}^{-1}$$

d'où  $[S_2O_8^{2-}] = 21,2 \text{ mmol.l}^{-1}$

### 3) a) Calcul des vitesses moyennes de formation de $I_2$ :

Par définition  $V_m = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$

On détermine sur la courbe ou par interpolation les concentrations en diiode aux dates  $t = 1000 \text{ s}$  et  $t = 2000 \text{ s}$  :

$$[I_2]_{1000 \text{ s}} \approx 9,8 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ et } [I_2]_{2000 \text{ s}} \approx 11,8 \text{ mmol.l}^{-1}$$

• Entre 0 et 1000 s :  $V_m = \frac{9,8 \cdot 10^{-3} - 0}{1000 - 0} = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$V_m = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

• Entre 1000 et 2000 s :

$$V_m = \frac{(11,8 - 9,8) \cdot 10^{-3}}{2000 - 1000} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_m = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Calcul des vitesses de formation de I<sub>2</sub> :

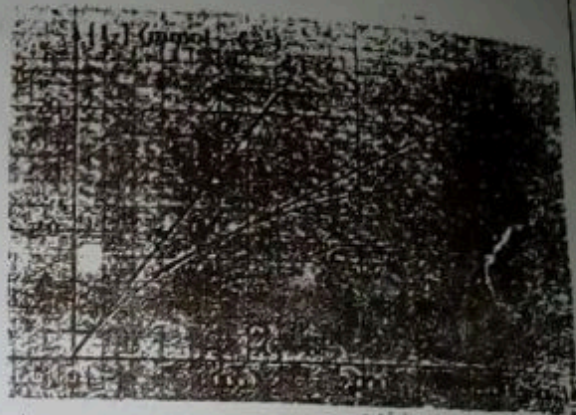
On trace le plus soigneusement possible, les tangentes à la courbe [I<sub>2</sub>] = f(t) aux instants t = 0 et t = 1000 s.

$$\text{D'où : } V_0 = \frac{18,4 \cdot 10^{-3}}{1200} = 15 \cdot 10^{-6}$$

$$V_0 = 15 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V = \frac{11,4 \cdot 10^{-3}}{1800} = 6,3 \cdot 10^{-6}$$

$$V = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



### Problème 10 :

L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, suivant l'équation :



On introduit de l'éthanal, à l'instant t = 0, dans une enceinte de volume invariable, préalablement vidée, portée à la température  $\theta = 477^\circ\text{C}$ , sous la pression initiale  $P_0 = 2,83 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ .

1) Calculer la concentration molaire volumique initiale de l'éthanal. On admettra que l'éthanal gazeux vérifie la loi des gaz parfaits.

2) La mesure de la pression dans l'enceinte permet de suivre l'évolution de la réaction et d'évaluer la molarité du méthane formé en fonction du temps.

t (min)	0	4	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
[CH <sub>4</sub> ] (mol.l <sup>-1</sup> )	0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$11,4 \cdot 10^{-4}$	$13,6 \cdot 10^{-4}$

a) Déterminer graphiquement la vitesse de formation de C<sub>1</sub> au temps t = 13,8 min.

b) Déterminer graphiquement au bout de combien de temps

le  $\frac{1}{5}$  de l'éthanal initial a disparu.

c) Que devient la pression  $P$  du mélange gazeux une fois la réaction terminée ?

On donne: constante des gaz parfaits:  $R = 8,32 \text{ S.I.}$

Réponses: 1)  $C_0 = [\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

2) a)  $V = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}\text{min}^{-1}$ ; b)  $t \approx 19,7 \text{ min}$ ;

c)  $P = 5,66 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

### Résolution

1) Calcul de la molarité initiale de l'éthanal:

L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, suivant l'équation:



L'éthanal gazeux vérifie l'équation des gaz parfaits:

$$PV = nRT \implies P = \frac{n}{V} RT$$

$$\text{Or } c = \frac{n}{V};$$

$$\text{alors } P = cRT \implies c = \frac{P}{RT}$$

$$\text{A l'instant } t=0: C_0 = \frac{P_0}{RT_0} \implies C_0 = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Soit

$$[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

2) Vitesse de formation du méthane à la date  $t = 13,8 \text{ min}$ :

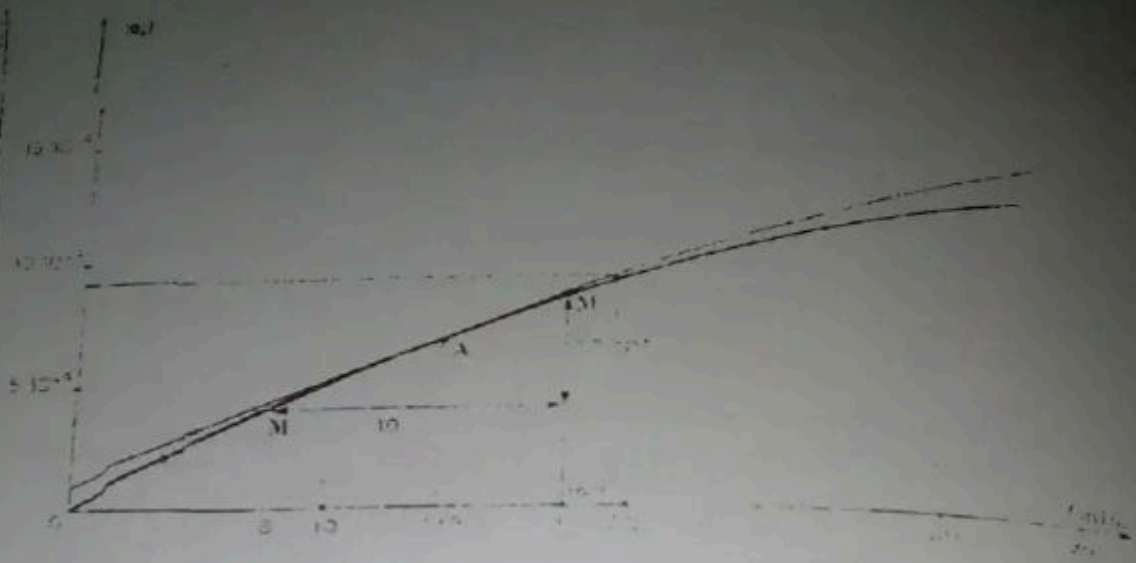
La vitesse de formation du méthane est par définition:

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt};$$

elle est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t$ .

Pour  $t = 13,8 \text{ min}$ :

$$V = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}\text{min}^{-1}$$



b) Temps au bout duquel le 1/5 de l'éthanal a disparu.  
 Lorsque le cinquième de l'éthanal a disparu, la concentration molaire du méthane est :

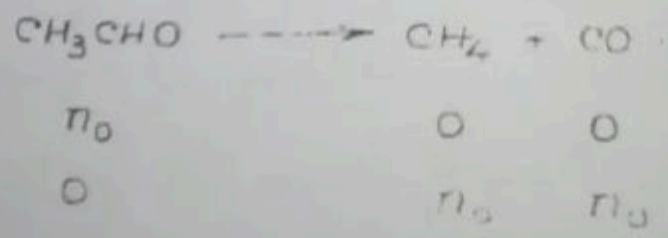
$$[CH_4] = \frac{[CH_3CHO]_0}{5} = \frac{4,54 \cdot 10^{-3}}{5} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Graphiquement, au point d'ordonnée  $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  correspond  $t = 19,7 \text{ min}$ . (C'est d'ailleurs un des points fournis dans le tableau)

D'où  $t = 19,7 \text{ min}$

c) Pression du mélange une fois la réaction terminée :

La réaction est terminée lorsque l'éthanal a totalement disparu :



Etat initial :  $P_0 V = n_0 RT$  ;

Etat final :  $PV = 2n_0 RT$

Donc :  $\frac{P}{P_0} = \frac{2n_0}{n_0} = 2 \implies P = 2P_0$

d'où  $P = 5,66 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

# Exercices et problèmes

## Ce qu'il faut savoir

### Problème 1:

1) Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique? Le zinc est-il l'un d'eux? Si oui écrire l'équation-bilan de la réaction.

2) On étudie la cinétique de la réaction en mesurant le volume de gaz dégagé, à 25°C et sous la pression de 1013 mbar.

t (min.)	0	1	2	3	4	5
V <sub>H<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> )	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates.

Calculer les vitesses moyennes de formation du dihydrogène entre 0 et 1 min, puis entre 4 et 5 min.

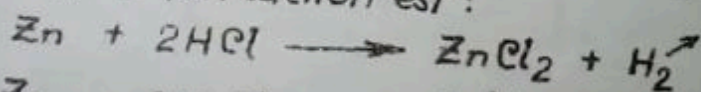
3) Calculer, pour les mêmes dates, les vitesses moyennes de disparition du métal zinc.

### Solution abrégée

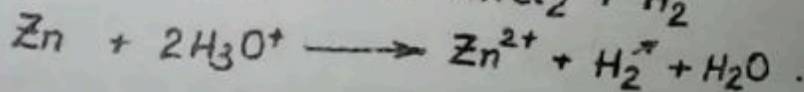
1) Seuls les métaux plus réducteurs que l'hydrogène peuvent être oxydés par l'acide chlorhydrique HCl.

Oui, le zinc est un métal plus réducteur que l'hydrogène.

L'équation-bilan de la réaction est :



Soit



2) Vitesses moyennes de formation du dihydrogène:

$$\bar{V}_{\text{H}_2}(0,1) = 0,26 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2}(4,5) = 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

3) Vitesses moyennes de disparition du zinc:

$$\bar{V}_{\text{Zn}}(t_1, t_2) = \bar{V}_{\text{H}_2}(t_1, t_2)$$

### Problème 2:

On considère  $20 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $20 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . On mélange rapidement ces deux solutions, et on acidifie par addition d'acide sulfurique. On détermine la concentration  $C$  des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps:

$t$ (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$C$ ( $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	100	96	93	60	30	12	5	3	2

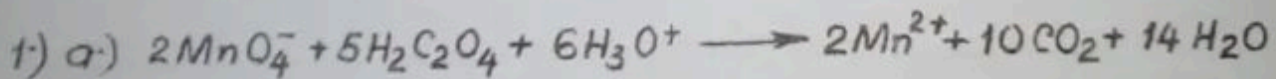
1) a) Ecrire la réaction d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate en milieu acide.

b) Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présents dans le mélange. Reste-t-il de l'acide oxalique à la fin de l'expérience?

2) Tracer la courbe  $C = f(t)$ . Echelles:  $1 \text{ cm}$  pour  $1 \text{ min}$  en abscisse,  $1 \text{ cm}$  pour  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  en ordonnée.

3) Calculer la vitesse de disparition de l'ion permanganate à la date  $t = 2,5 \text{ min}$ . Que peut-on dire de l'évolution de cette vitesse au cours du temps?

### Solution abrégée



b)  $n_0 = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = 0,2 \times 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_0 = 4 \text{ mmol}$$

Non, car le mélange est stœchiométrique et la réaction quantitative (les réactifs disparaissent à la fin de la réaction).

3) Vitesse de disparition de l'ion  $\text{MnO}_4^-$

$$V = 37 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

### Problème 3.

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. A l'instant  $t=0$ , on mélange 0,5 litre d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  et 0,5 litre d'éthanoate d'éthyle à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2) On dose, à des intervalles de temps réguliers, les ions  $\text{OH}^-$  restant en milieu réactionnel. On obtient les résultats suivants:

$t$ [min]	10	20	30	40	50	60	80
$[\text{OH}^-]$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

a) Tracer la courbe représentant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps.

Echelles: 1cm pour 10 min; 1cm pour  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

b) A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande?

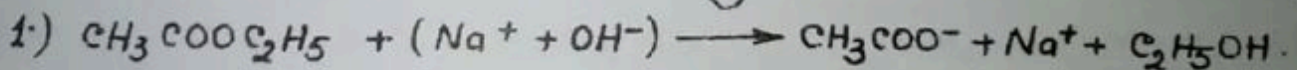
c) A quelle date la concentration de l'éthanol sera-t-elle de  $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ?

3) a) Déterminer graphiquement la vitesse de formation de l'éthanol aux dates  $t=10 \text{ min}$  et  $t=60 \text{ min}$ .

Comment varie la vitesse au cours du temps? Justifier cette évolution.

b) Calculer la  $V_{mf}$  de l'éthanol en 20 et 45 min.

Solution abrégée



2) a)

$t$ (min)	0	10	20	30	40	50	60	80
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	0	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$

b) La vitesse de formation de l'éthanol est la plus grande à la date  $t=0$ , car les concentrations en réactifs sont alors maximales

c)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \Rightarrow t = 45 \text{ min}$

3) a)  $t=10 \text{ min} \Rightarrow V = 1,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $t=60 \text{ min} \Rightarrow V = 0,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

b)  $V_{mf} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

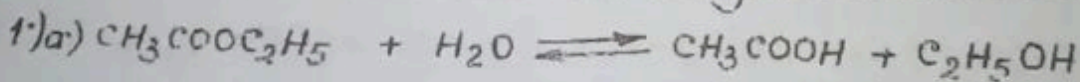
### Problème 4:

On se propose de déterminer la vitesse d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. Pour cela, on dissout une masse  $m = 4,4 \text{ g}$  de cet ester dans 1 litre à  $25^\circ\text{C}$ . On répartit cette solution dans 10 tubes de  $100 \text{ cm}^3$ . A intervalle de temps régulier, on dose l'acide éthanoïque formé dans chaque tube par un volume  $V_b$  ( $\text{cm}^3$ ) d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . On obtient les résultats suivants:

$t$ (min)	0	10	20	40	50	60	90	120
$V_b$ ( $\text{cm}^3$ )	0	10,3	18,5	30,3	34,4	37,5	43,2	46,8

- a) Ecrire les équations des réactions d'hydrolyse de l'ester et de dosage de l'acide.  
b) Calculer le nombre de moles d'ester contenu dans chaque tube à l'instant initial.
- Pour chaque valeur de  $t$ , déterminer:
  - le nombre de moles  $n_a$  d'acide formé;
  - le nombre de moles  $n_e$  d'ester restant.Porter ces résultats dans un tableau.
- Tracer la courbe  $n_e = f(t)$ . Echelles: 1 cm pour 10 min; 1 cm pour  $2 \cdot 10^{-4}$  mol.
- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction et la vitesse d'hydrolyse à cet instant.

Solution abrégée



$$b) n_0 = \frac{n}{10} = \frac{m}{10 \cdot M} \implies n_0 = 0,005 \text{ mol.}$$

$$2) \text{ A l'équivalence: } n_a = n_b \implies n_a = C_b \cdot V_b \text{ et } n_e = n_0 - C_b V_b$$
$$n_e = 0,005 - C_b V_b$$

$$4) \text{ Pour } n_e = \frac{n_0}{2} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ mol, on a: } t = 30 \text{ min.}$$

$$v = - \frac{dn}{dt} = 0,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

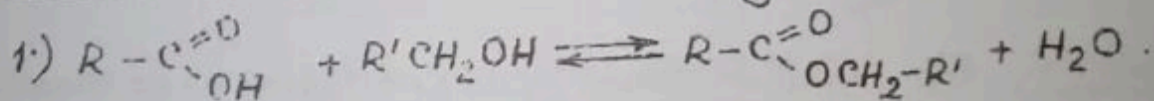
### Problème 5:

On réalise l'estérification d'une mole d'acide  $\text{RCOOH}$  par une mole d'alcool primaire  $\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$ . On dose d'heure en heure l'acide restant et on trouve les résultats suivants:

t (h)	1	2	3	4	5	6	7
$n_a$ (mol)	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33

- 1.) Écrire la réaction et préciser ses caractéristiques.
- 2.) a.) Tracer la courbe représentant le nombre de moles d'ester formé en fonction du temps.
  - b.) Comment peut-on vite atteindre l'équilibre?
  - c.) Déterminer la vitesse de formation de l'ester à l'instant origine et à l'instant  $t = 2\text{h}$ .
- 3.) L'ester obtenu a pour formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .
  - a.) Quels sont les noms et les formules semi-développées de cet ester?
  - b.) Par action de l'ammoniac sur l'acide  $\text{RCOOH}$  on obtient un carboxylate d'ammonium qui par déshydratation conduit à une espèce chimique A de formule brute  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$ .
    - Écrire les équations des réactions et en déduire la formule développée et le nom de A.
    - Donner les noms de l'acide  $\text{RCOOH}$ , de l'alcool  $\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$  et de l'ester formé.

### Solution abrégée

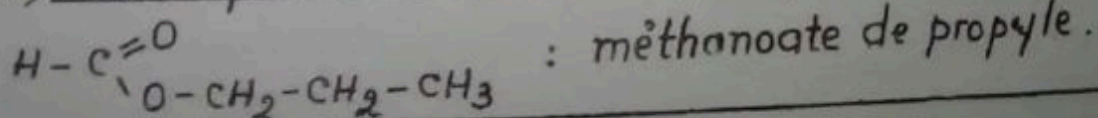


- 2.) a.) Faire la représentation graphique.
- b.) On peut accélérer cette réaction par catalyse ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou par élévation de température (la réaction étant athermique).
- c.) Vitesse de formation de l'ester:  $v = \frac{dn_e}{dt}$

$$\text{Pour } t = 0 : v = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$$

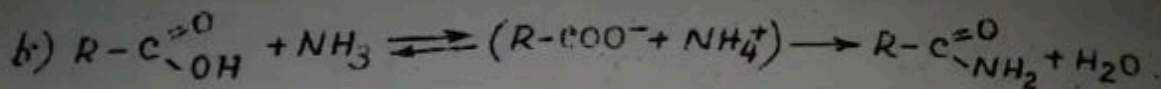
$$\text{Pour } t = 2\text{h} : v = 0,08 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$$

- 3.) a.) Noms et formules semi-développées possibles de l'ester:



$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  : éthanoate d'éthyle.

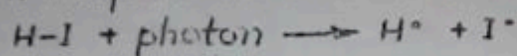
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$  : propanoate de méthyle.



$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$  : éthanamide ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : acide éthanoïque ;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  : éthanol ;  $\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$  : éthanoate d'éthyle.

Problème 6: Le mécanisme de la photolyse de l'iodure d'hydrogène a été déterminé; il comporte les seuls actes élémentaires suivants:



1) S'agit-il d'une réaction en chaîne? Si oui, préciser les différentes phases du mécanisme: initiation, propagation et rupture.

2) Quel est le bilan de cette séquence réactionnelle? Quel est le rendement quantique, <sup>ou la réaction,</sup> c'est-à-dire le nombre de molécules d'iodure d'hydrogène décomposées pour chaque photon absorbé.

3) Sachant que l'énergie de liaison H-I est égale à 3,12 eV, quelle est la longueur d'onde maximale pouvant être utilisée dans cette photolyse?

Réponses: 1) Non. 2)  $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ ;  $p=2$ . 3)  $\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ nm}$ .

Problème 7: On définit le rendement quantique de la réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène comme le nombre de molécules de HCl formées par photon absorbé: il vaut environ  $10^5$ .

1) Quel est le nombre de photons nécessaire pour obtenir 1 mole de chlorure d'hydrogène?

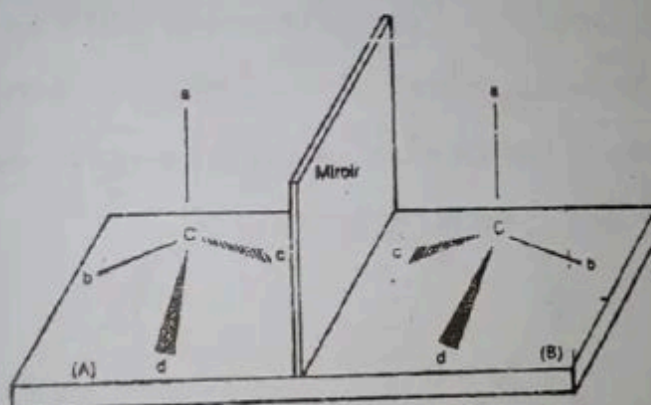
2) Quelle est l'énergie fournie par la lumière si l'on opère avec une radiation dont la longueur d'onde est 450 nm?

Réponses: 1)  $N = 6,02 \cdot 10^{18}$  photons.

2)  $E = 2,66 \text{ J}$ .

# Chimie organique

## stéréochimie



124

# 3

## Notions de stéréochimie

### Exercice 1

Définir les termes : Carbone tétragonal et carbone trigonal.  
Préciser la disposition des liaisons dans chaque cas.

### Réponses

- On appelle carbone tétragonal, un atome de carbone qui échange quatre liaisons simples avec quatre atomes. Il se place au centre d'un tétraèdre dont les quatre atomes voisins occupent les sommets.
- Un carbone trigonal est un atome de carbone qui n'a que trois voisins. Il échange donc deux liaisons simples et une double. Il se trouve au centre d'un triangle dont ses trois voisins occupent les sommets.






### Exercice 2


Indiquer les conventions de représentation des liaisons issues d'un atome dans le plan de la feuille


### Réponses

Pour représenter sur une feuille une molécule spatiale, on utilise des notations conventionnelles ayant une signification spatiale :

- un trait plein ( — ) représente une liaison dans le plan de la figure.
- un triangle allongé plein (  ) représente une liaison en avant du plan de la figure
- un triangle allongé hachuré (  ) ou un pointillé ( ···· ) représente une liaison en arrière de ce plan.

 liaison dans le plan de la figure.

 liaison en avant de ce plan

 liaison en arrière de ce plan



### Exercice 3:

Qu'est ce qu'une Conformation ? Comment passe t-on d'une conformation à l'autre pour une molécule donnée ?

#### Réponses

- On appelle conformation d'une molécule les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotation autour de ses liaisons simples.
- Le passage d'une isomère à l'autre se fait uniquement par rotation autour des liaisons simples.

### Exercice 4:

Que signifie l'expression : libre rotation ? Implique-t-elle l'absence d'une barrière d'énergie s'opposant à la rotation ?

#### Réponses

- C'est la possibilité de rotation autour d'une liaison simple.
- Non, la molécule doit franchir une barrière d'énergie pour passer d'une conformation à une autre conformation.

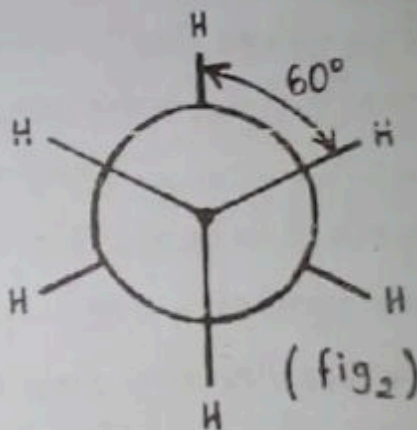
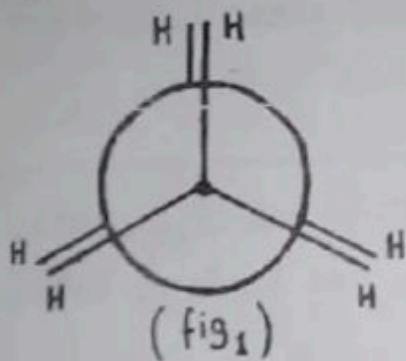
### Exercice 5

Dessiner et nommer les conformations remarquables de la molécule d'éthane. Comparer leurs énergies. En déduire le confor-  
mère le plus abondant.

### Réponses

On distingue deux conformations remarquables de la molécule méthane :

- la conformation éclipsée :  $\alpha = 0^\circ ; 120^\circ ; 240^\circ ; 360^\circ$  (fig<sub>1</sub>).
- la conformation décalée (ou étoilée) :  $\alpha = 60^\circ ; 180^\circ ; 300^\circ$  (fig<sub>2</sub>)  
( $\alpha$  étant l'angle qui repère la position d'un groupe CH<sub>3</sub> par rapport à l'autre)



L'énergie d'une molécule est d'autant plus faible que les répulsions sont plus faibles.

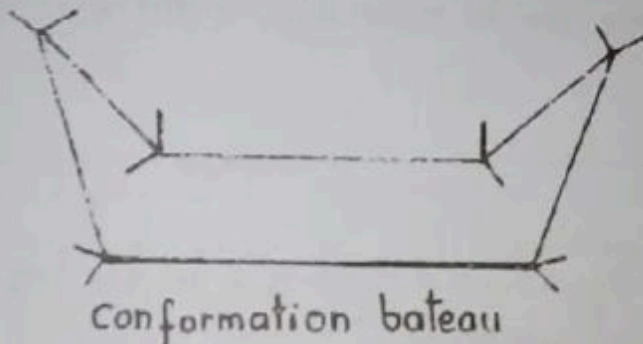
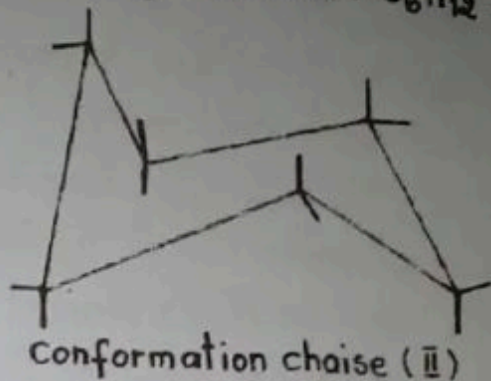
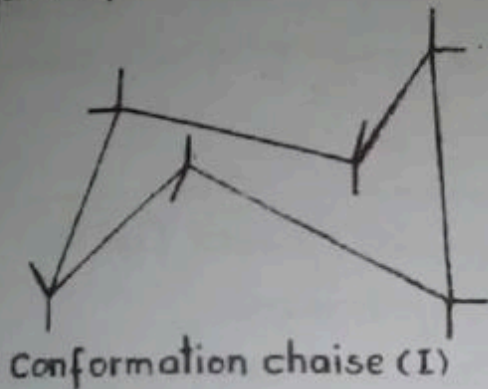
L'énergie de la molécule d'éthane est donc maximale dans la conformation éclipsée et minimale dans la conformation décalée ou étoilée (à cause de l'éloignement maximum des atomes d'hydrogène dans cette conformation). Une molécule est d'autant plus stable que son énergie est plus faible.

### Exercice 6

Dessiner les conformations chaise et bateau du Cyclohexane.  
Est-il possible d'observer le cyclohexane dans une conformation plane ?

Réponses

- Conformations chaise et bateau du Cyclohexane :  $C_6H_{12}$



- Il n'est pas possible d'observer le cyclohexane dans une conformation plane, car la molécule du cyclohexane n'est pas plane.

### Exercice 7

Comparer les énergies des conformations chaise et bateau du cyclohexane. Quel est le plus abondant de ces deux conformères ?

Réponses

La conformation chaise est celle du plus basse énergie (les différentes liaisons étant décalées) elle correspond donc à la conformation la plus stable de toutes les conformations

du cyclohexane .

- La conformation bateau possède l'énergie supérieure et non maximale (il existe des conformères dont l'énergie est supérieure à celle de la conformation bateau).

### Exercice 8:

Qu'appelle-t-on énantiomères ? le chloro-2-propane possède-t-il des énantiomères ? pourquoi ?

#### Réponses

- Des énantiomères sont des isomères qui sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

- Le chloro-2-propane de formule:  $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$ , ne possède pas d'énantiomères car la molécule ne possède aucun carbone asymétrique.

### Exercice 9

Définir la chiralité. Est-il exact que toutes les molécules d'énantiomères sont chirales ?

#### Réponses

- La chiralité désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.

- Oui, d'après la définition même de la chiralité, il est évident que les molécules des énantiomères sont chirales.

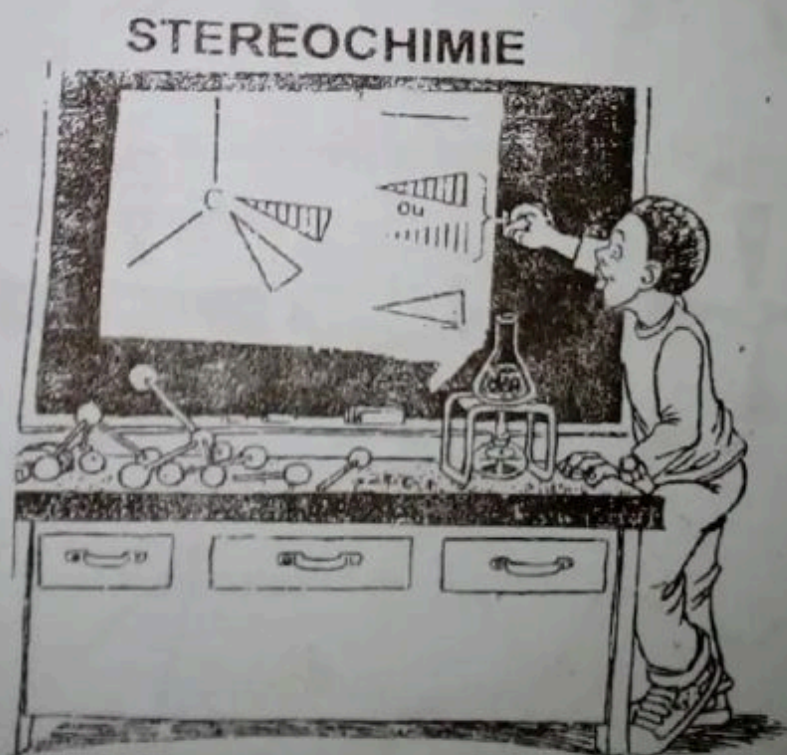
### Exercice 10

Définir les termes: Pouvoir rotatoire, dextrogyre, lévogyre, et mélange racémique.

un mélange racémique est-il optiquement actif ?

Réponses

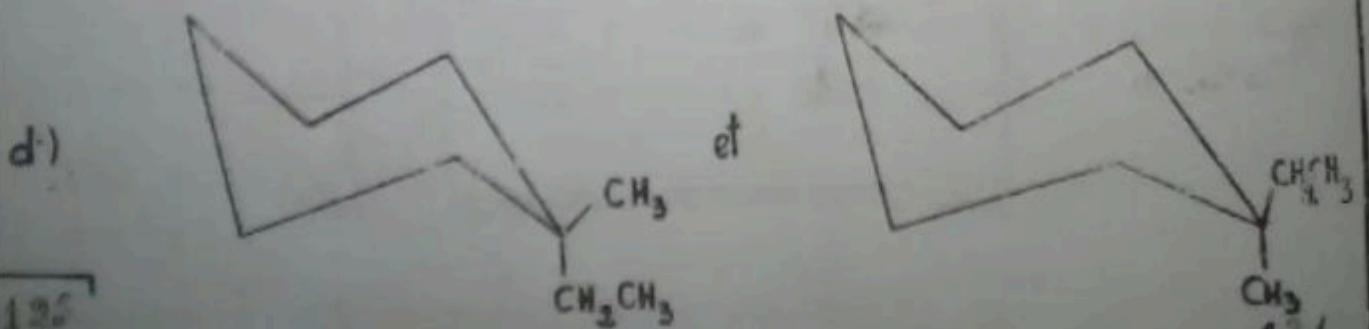
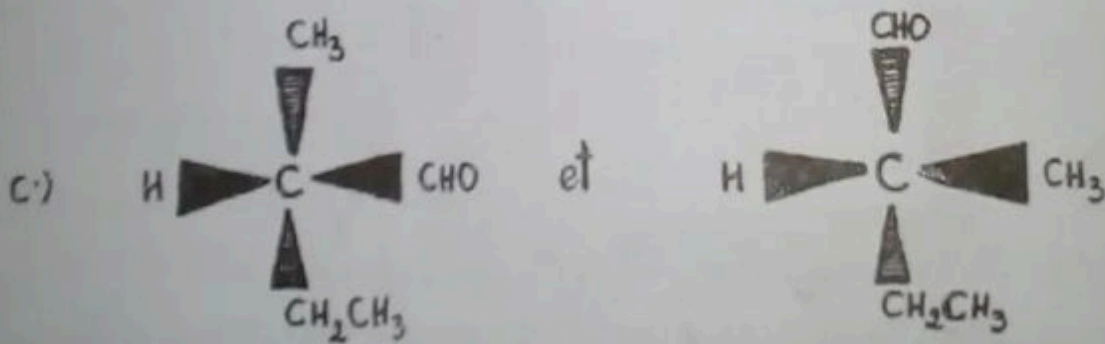
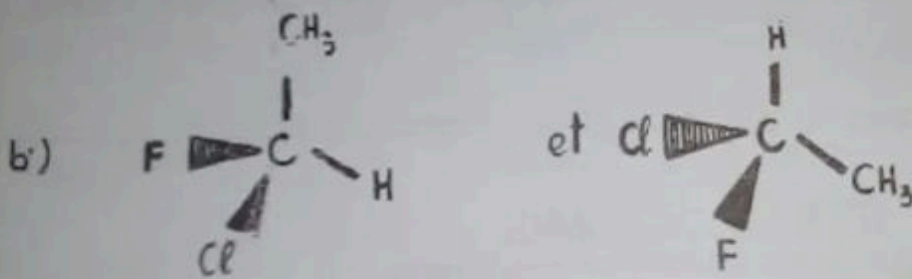
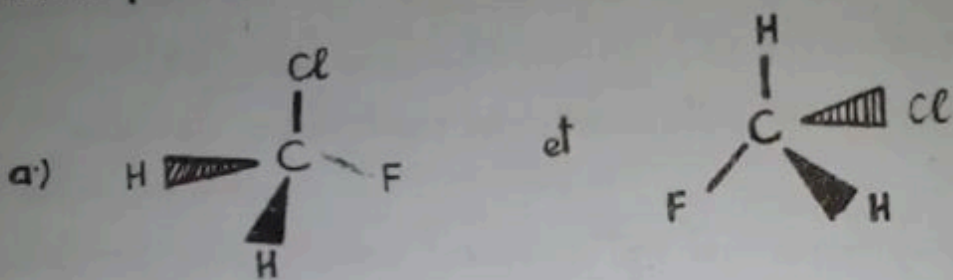
- On appelle pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active, l'angle dont elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée.
- une substance est dite dextrogyre lorsqu'elle fait tourner le plan de polarisation dans le sens horaire.
- Dans le cas contraire la substance est dite lévogyre.
- un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.
- un mélange racémique est optiquement inactif car, les deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques égaux et de signes opposés.



# Exercices et problèmes

## Exercice 1:

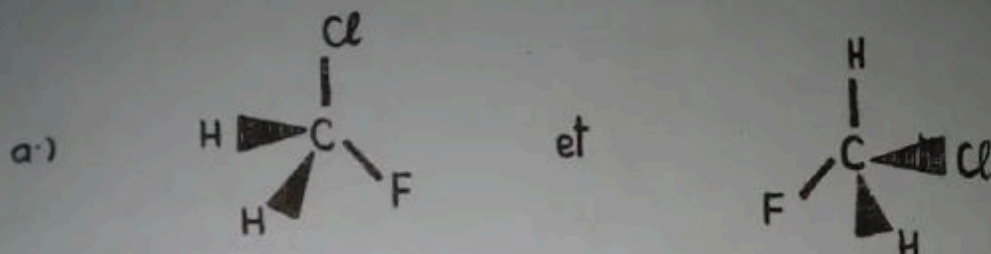
Les paires de structures schématisées ci-dessous correspondent-elles à des couples d'énantiomères ou à des paires de molécules identiques ?



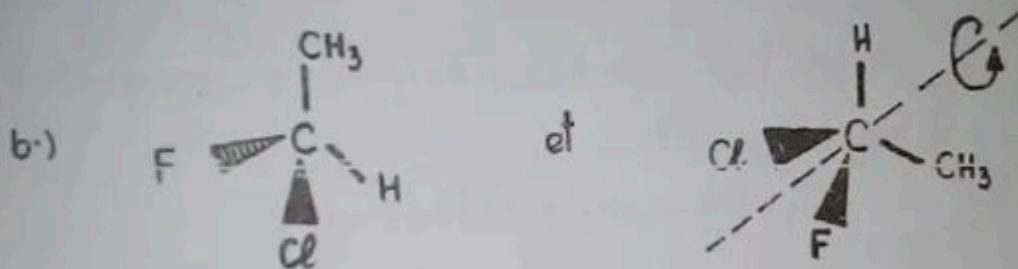
# Résolution

## Rélation d'isomeries éventuelles

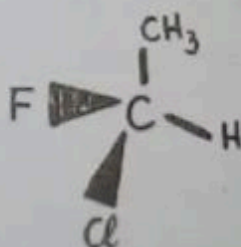
Conseils de résolution:



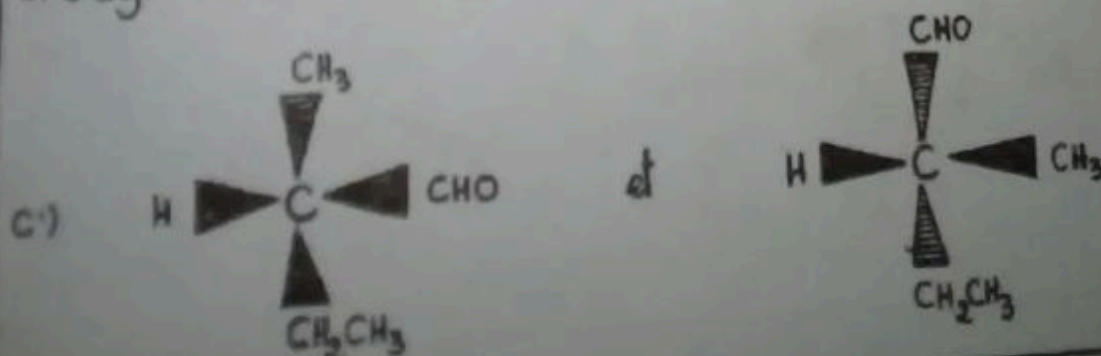
Ces deux molécules sont identiques car il n'y pas de Carbone asymétrique  $C^*$  (molécule achirale).



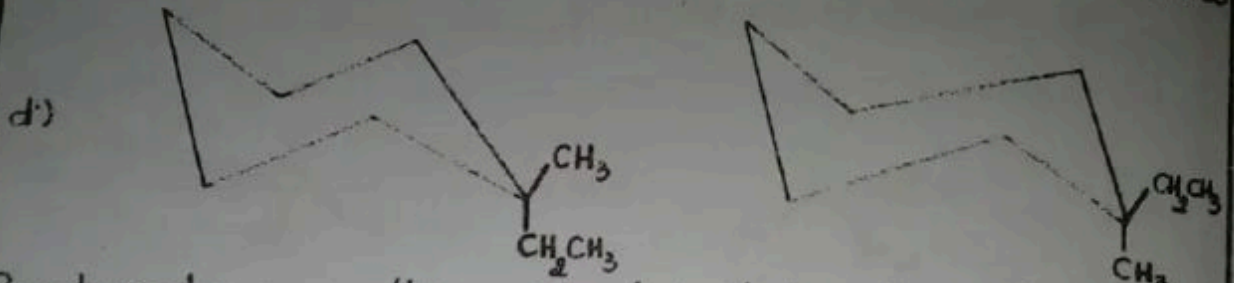
Une rotation de  $180^\circ$  autour de la bissectrice de l'angle  $\widehat{FC\text{Cl}}$  conduit à la 1<sup>ère</sup> structure



Il s'agit donc des molécules identiques.



On passe d'une molécule à l'autre en permutant le groupe méthyle  $\text{CH}_3$  et le groupe  $\text{CHO}$ . Une telle opération nécessite la rupture et réconstitution des liaisons: il s'agit donc d'un couple d'énantiomères

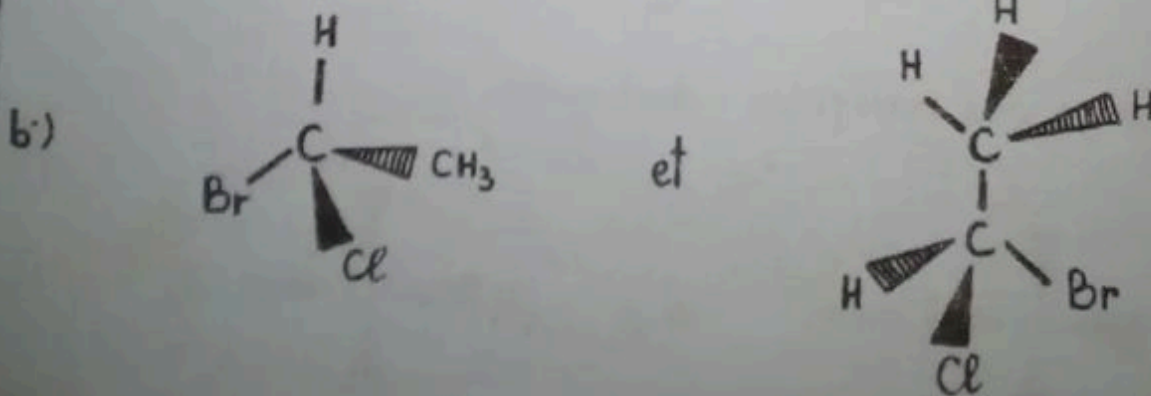
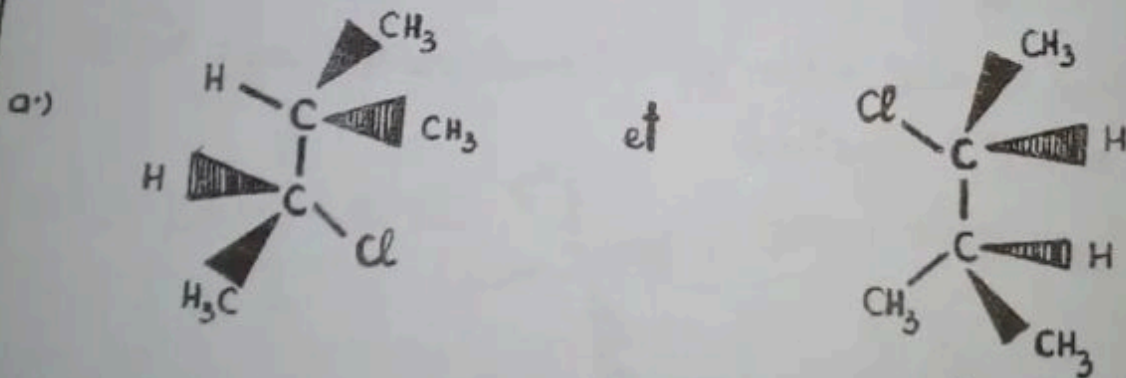


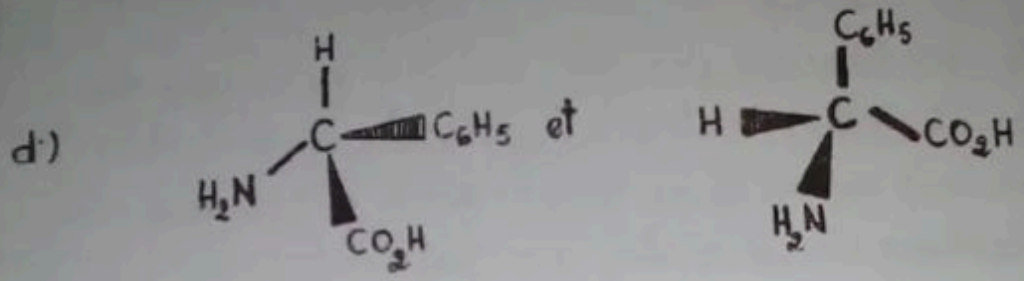
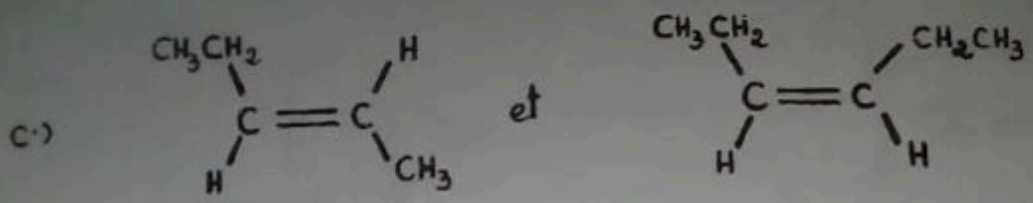
Pas de carbone asymétrique  $\text{C}^*$ : il s'agit donc des molécules identiques.

### Exercice 2:

Les différentes structures schématisées ci-dessous correspondent-elles à un ou plusieurs corps purs ?

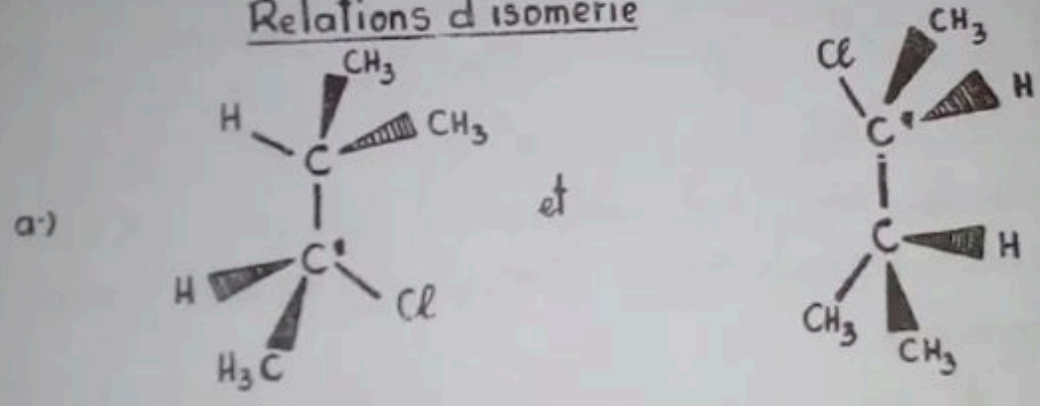
Préciser les relations d'isomérisie éventuelles.



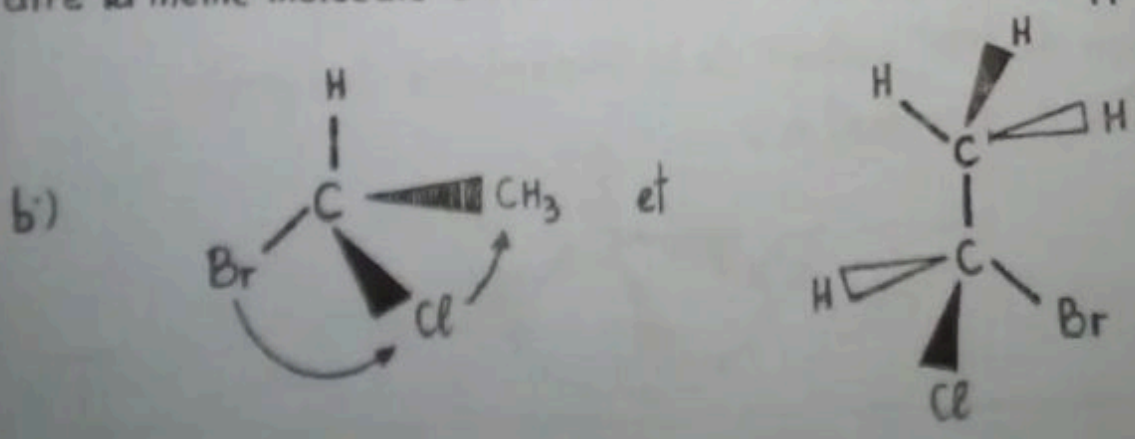


Résolution

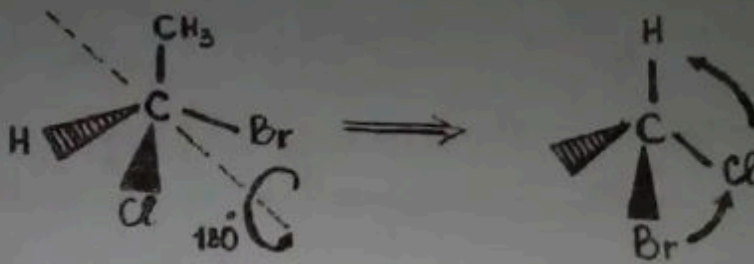
Relations d'isomerie



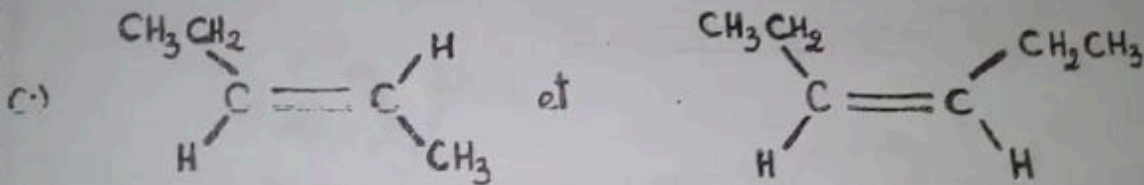
En bloquant l'atome de Carbone asymétrique une rotation de  $120^\circ$  autour de la liaison  $C^*-C$  permet de passer d'une structure à l'autre. Ces deux molécules sont donc des Conformères c'est-à-dire la même molécule dans deux états de rotation différente.



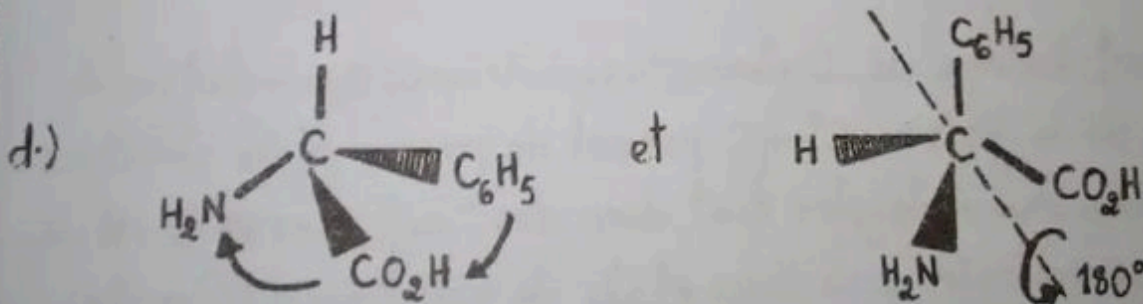
Cette dernière structure peut s'écrire :



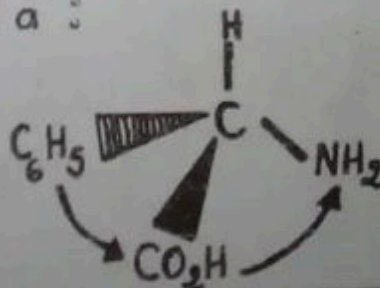
On constate dès lors que pris dans un ordre quelconque par exemple (Br, Cl, CH<sub>3</sub>) les trois substituants se distribuent dans le même sens autour de la liaison C-H ce sont donc des molécules identiques c'est-à-dire des Conformères.



Ces deux molécules sont fondamentalement différentes car elles n'ont pas la même formule brute. Il s'agit donc de deux corps purs non isomères



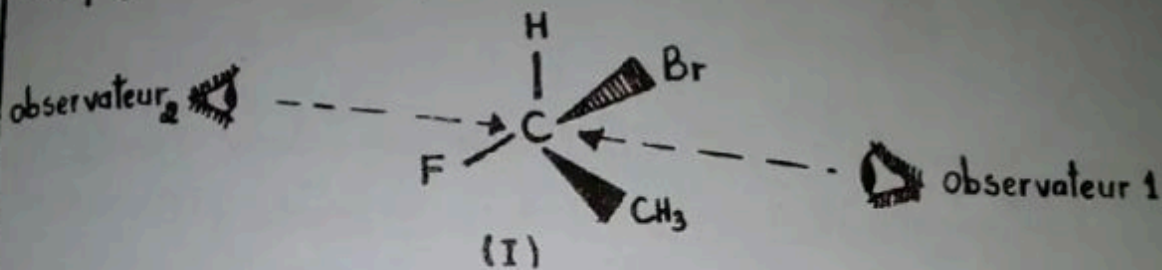
Une rotation de 180° autour de la bissectrice de l'angle (CO<sub>2</sub>H, C, NH<sub>2</sub>) conduit à :



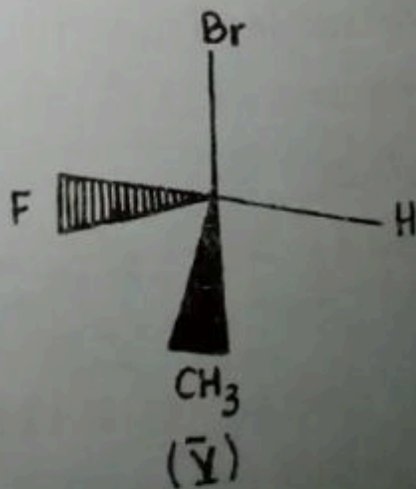
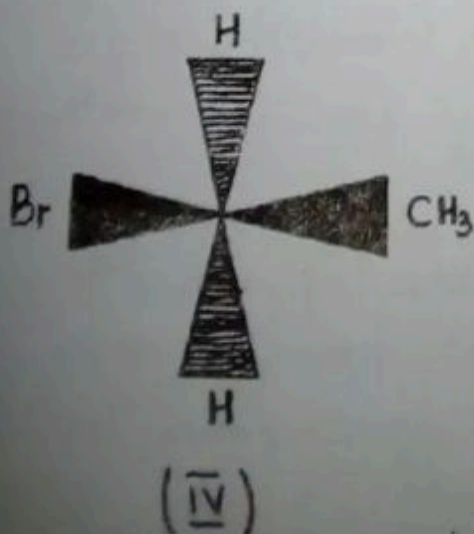
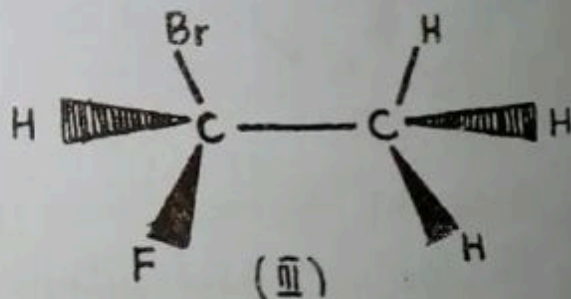
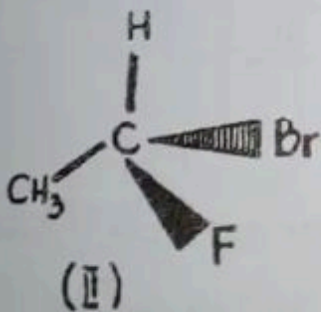
De là, on constate que les trois (3) substituants ne se distribuent pas dans le même sens : il s'agit donc de deux énantiomères c'est à dire deux corps purs.

Exercice 3:

On considère la molécule de bromo-1fluoro-1 éthane dans la configuration (I) représentée ci-dessous :

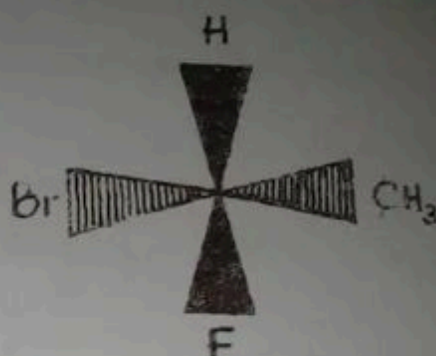


- 1) Dessiner la molécule telle que la verraient les observateurs 1 et 2.
- 2) Parmi les structures représentées ci-dessous, lesquelles sont identiques à (I) ? Lesquelles sont énantiomères de (I) ?



## Résolution

### 1) Vues des observateurs 1 et 2

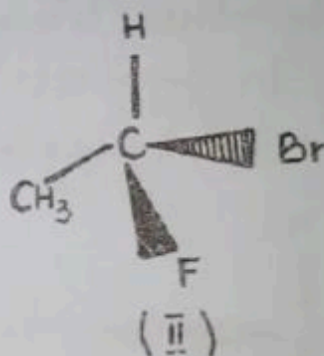
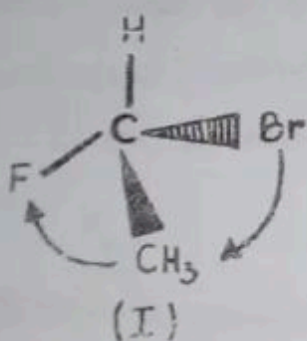


(I) vue par l'observateur 1.

(II) vue par l'observateur 2.

### 2) Comparaison des différentes structures à (I)

#### a) Comparaison de (I) et (II)



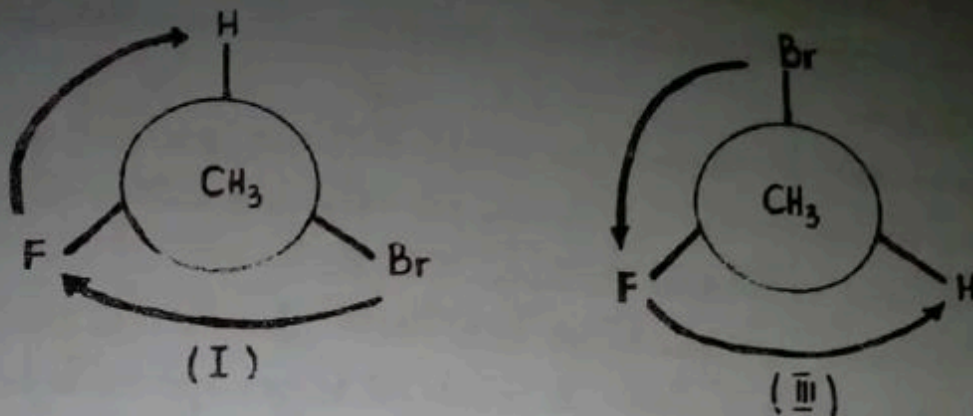
prenons l'une des liaisons comme repère, par exemple  $C^* - H$  et regardons comment sont distribuées les autres autour d'elle. On constate que les trois substituants ne se distribuent pas dans le même sens : (I) et (II) forment donc d'un couple d'énantiomères

#### 2<sup>ème</sup> méthode

On passe de (I) à (II) en permutant l'atome de fluorure et le groupe méthyle  $-CH_3$  ; ce qui nécessite la rupture et la reconstitution des liaisons : (I) et (II) constituent un couple d'énantiomères

#### Comparaison de (I) et (II)

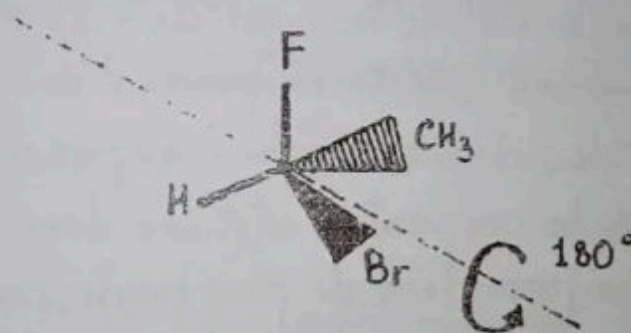
En observant (I) puis (II) le long de l'axe  $\text{CH}_3\text{-CHBrF}$  ( $\text{CH}_3$  étant en avant) On obtient :



On constate que les trois substituants ne se distribuent pas dans le même sens : (I) et (III) forment donc un couple d'énantiomères.

### Comparaison de (I) et (IV)

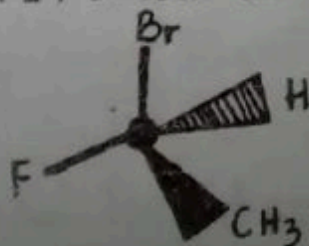
Pour comparer (I) et (IV), on peut redessiner (IV) à l'aide de la convention utilisée par l'observateur 1 pour (I) :



une rotation de  $180^\circ$  autour de la bissectrice de l'angle ( $\widehat{\text{Br, C, CH}_3}$ ) permet de retrouver (I) ; donc (I) et (IV) sont identiques.

### Comparaison de (I) et (V)

une rotation de  $60^\circ$  de (V) autour de l'axe C-Br conduit à :



Puis une permutation de Br et H permet retrouver (I).  
(I) et (V) constituent donc un couple d'énantiomères.

#### Exercice 4:

On considère les différentes conformations que peut prendre la molécule de bromo-1propane par rotation autour de la liaison entre les deux atomes de carbone 1 et 2.

1) En utilisant la convention habituelle, dessiner la conformation pour laquelle l'atome de bromo et le groupe méthyle sont éclipsés.

2) Dessiner la même conformation, mais vue par un observateur regardant la molécule le long de l'axe  $\text{BrH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ .

3) Soit  $\theta$  l'angle qui repère la rotation du groupe  $\text{BrH}_2\text{C} -$  par rapport au groupe  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . La valeur 0 de  $\theta$  correspond à la conformation définie dans les questions 1) et 2).

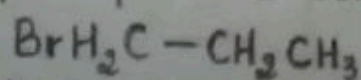
Quelles sont les valeurs de  $\theta$  correspondant aux autres conformations remarquables de la molécule? Représenter ces conformations à l'aide de la convention utilisée dans la question 1).

4) Quelle est la conformation de plus haute énergie? Quelle est celle de plus basse énergie? En déduire la conformation la plus stable.

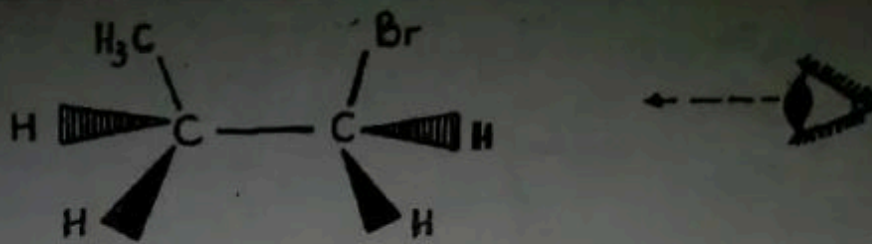
#### Résolution

1) Représentation de la conformation du bromo-1propane pour laquelle le Br et le CH sont éclipsés

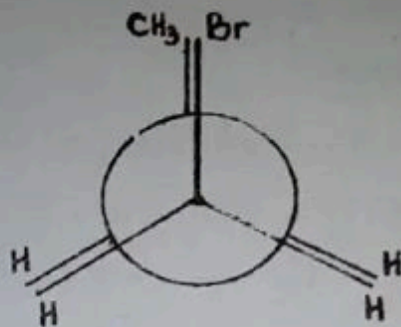
Le bromo-1propane à pour formule semi-développée :



La conformation éclipsée demandée est donc :

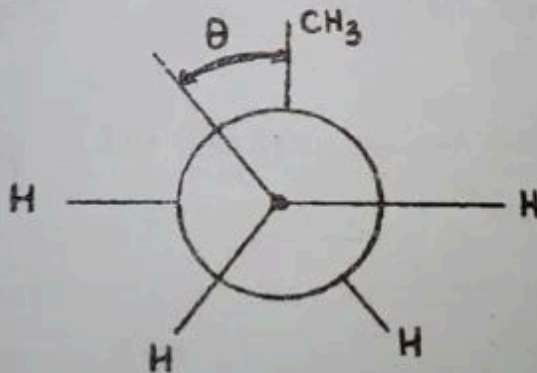


2) Vue d'un observateur regardant la molécule suivant l'axe  $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 En observant la molécule le long de l'axe C-C, avec le groupe  $\text{BrH}_2\text{C}$  - devant soi, on voit alors la molécule de la façon suivante:



Il s'agit de la représentation de NEWMAN.

3) Valeurs de  $\theta$  correspondant aux autres conformations remarquables

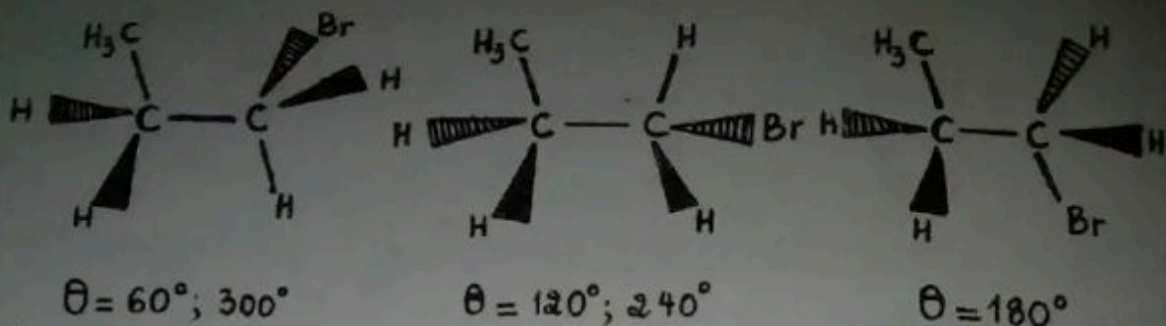


Comme pour la molécule d'éthane, on trouve des conformations remarquables quand:

$\theta = 60^\circ ; 120^\circ ; 180^\circ ; 240^\circ$  et  $300^\circ$

Représentons ces différentes conformations:

2/0



Rémarque : Pour  $\theta = 360^\circ$ , on retrouve la conformation définie au 1) (Br et  $\text{CH}_3$  éclipsés).

#### 4) Aspect énergétique

L'énergie de la molécule est d'autant plus faible que les répulsions sont plus faibles. Or, la répulsion  $\text{Br} \longleftrightarrow \text{CH}_3$  est plus importante que la répulsion  $\text{Br} \longleftrightarrow \text{H}$  ou  $\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{H}$  (à cause de leurs encombrements).

La Conformation de plus haute énergie est donc obtenue pour  $\theta = 0^\circ$ ; celle de plus basse énergie, pour  $\theta = 180^\circ$  (à cause de l'éloignement maximum des groupes Br et  $\text{CH}_3$  dans cette conformation).

La conformation de plus basse énergie est la plus stable c'est à dire pour  $\theta = 180^\circ$ .

#### Exercice 5:

Parmi les corps suivants, quels sont ceux qui peuvent présenter l'isomérisation Z/E ? Combien de configurations différentes chacun d'eux peut-il adopter ?

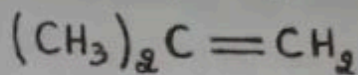
- a) Le méthyl-2 propène ;
- b) Le diphenyl-1,2 éthylène (ou stilbène) ;
- c) Le cristal :  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CHO}$  ;

d) l'acide  $\alpha$ -linoléique, principal acide gras présent dans l'huile de lin :  $\text{CH}_3\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}_2\text{H}$ .

### Résolution

Existence de l'isomérisme Z/E et nombre de configurations

a) Le méthyl-2 propène a pour formule semi-développée :



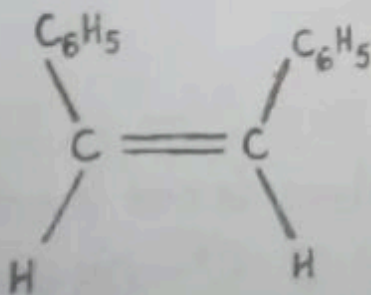
Cette molécule ne peut pas présenter l'isomérisme Z/E, car chacun des atomes de carbone de la double liaison est lié à deux groupes identiques.

D'autre part, la molécule ne comportant pas de carbone asymétrique ( $\text{C}^*$ ), elle existe sous une seule configuration.

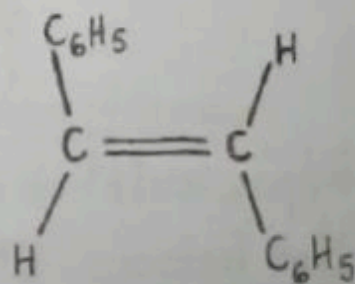
b) Le diphenyl-1,2 éthylène a pour formule :



chacun des carbones de la double liaison étant lié à deux groupes distincts, la double liaison correspondante présente donc l'isomérisme Z/E la molécule existe donc sous deux configurations différentes.

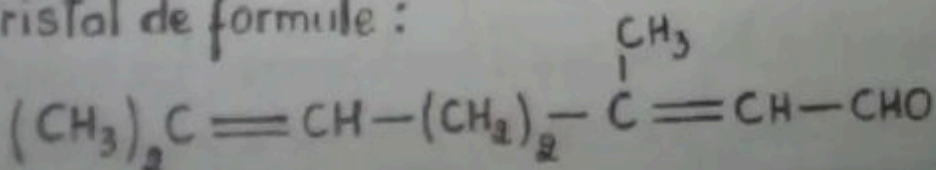


L'isomère Z



L'isomère E

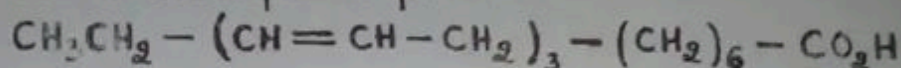
c) Le cristal de formule :



Possède deux doubles liaisons:

- la 1<sup>ère</sup> ne présente pas l'isomérisme Z/E, car elle est liée à deux groupes identiques (deux groupes -CH<sub>3</sub>);
- la 2<sup>ème</sup> présente l'isomérisme Z/E; elle peut donc exister sous deux configurations différentes:

d) L'acide  $\alpha$ -linoléique de formule:

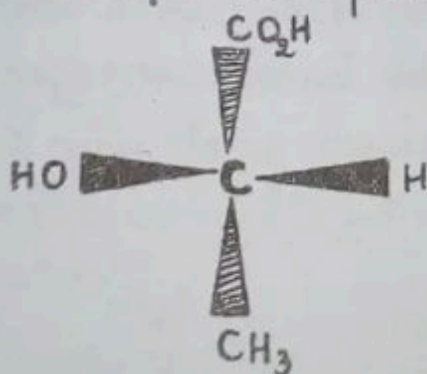


Possède trois doubles liaisons présentant l'isomérisme Z/E, le nombre de configurations différentes qu'il peut adopter est donc:

$$N_c = 2^3 = 8$$

### Exercice 6:

1) Le (+) acide lactique est représenté ci-dessous:



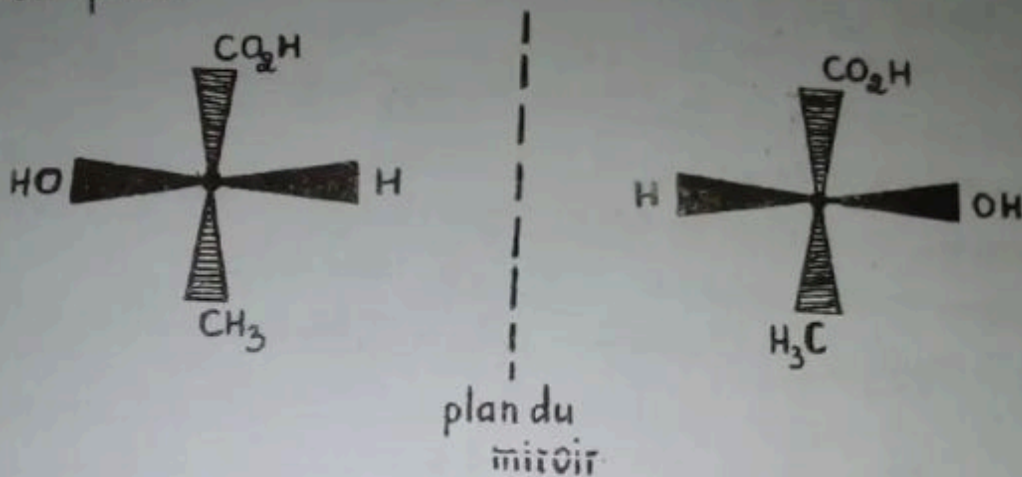
Dessiner la représentation perspective de son énantiomère en plaçant les liaisons C\*-CO<sub>2</sub>H et C\*-OH dans le plan de la feuille.

2) Dans 1 l d'une solution à 0,12 mol/l de (+) acide lactique, on dissout 3,6 g de son énantiomère. La solution obtenue est-elle lévogyre, dextrogyre ou sans activité optique?

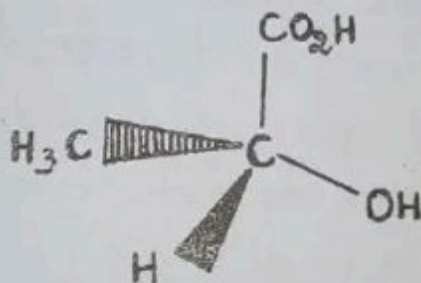
3.) Quelle masse aurait-il fallu dissoudre pour obtenir un mélange racémique ? Pourquoi est-il optiquement inactif ?

### Résolution

1.) Représentation perspective de (-) acide lactique  
 Les deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan.



d'où la représentation perspective :



2.) Nature optique de la solution obtenue

Déterminons le nombre de moles de chacun des deux énantiomères.

$$n_{(+)} = C \cdot V = 0,12 \times 1 = 0,12 \text{ mol.}$$

$$n_{(+)} = 0,12 \text{ mol}$$

144

144

$$n_{(-)} = \frac{m}{M} = \frac{3,6}{90} = 0,04 \text{ mol}$$

$$\underline{\underline{n_{(-)} = 0,04 \text{ mol}}}$$

Comme  $n_{(+)} > n_{(-)}$  : le mélange est plus riche en acide dextrogyre qu'en acide lévogyre.

3.) Calcul de la masse de l'acide lévogyre pour obtenir un mélange racémique

Rappelons qu'un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères ; c'est-à-dire :

$$n_{(-)} = n_{(+)} \iff \frac{m}{M} = 0,12 \implies m = 0,12 M$$

$$m = 0,12 \times 90 = 10,8 \text{ g}$$

$$\boxed{m = 10,8 \text{ g}}$$

Il est optiquement inactif, car les deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques égaux et de signes opposés. En effet, le pouvoir rotatoire du mélange est :

$$\alpha_0 = (+\alpha) + (-\alpha) = 0$$

### Exercice 7:

On dissout 0,6 g d'un composé organique A dans du chloroforme de façon à obtenir une solution dont le volume total est  $10 \text{ cm}^3$ . Le pouvoir rotatoire de cette solution, mesuré au polarimètre à l'aide d'une cuve de 20 cm de long, est de  $+15,04^\circ$  pour la raie D du sodium à  $25^\circ \text{C}$ .

1) Que signifie le signe (+) du pouvoir rotatoire ?

145

Comment appelle-t-on de tels composés ?  
 2) Calculer le pouvoir rotatoire spécifique du composé A à 25°C pour la raie D du sodium, en n'oubliant pas de préciser son unité.

### Résolution

#### 1) Signification du signe (+) du pouvoir rotatoire

Le signe (+) signifie que la déviation a lieu dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre.

une telle substance est dite dextrogyre.

#### 2) Calcul du pouvoir rotatoire spécifique

D'après la loi de Biot :

« le pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active est proportionnelle à la concentration  $C$  de la substance et à la longueur  $l$  de la cuve contenant la solution ».

$$\alpha = \alpha_0 \cdot C \cdot l$$

$\alpha$  en degré

$l$  en dm

$C$  en  $g/cm^3$

Le coefficient de proportionnalité  $\alpha_0$  est le pouvoir rotatoire spécifique.

$$\alpha = \alpha_0 \cdot C \cdot l \longrightarrow$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha}{C \cdot l}$$

AN:  $C = \frac{m}{V} = \frac{0,6}{10} = 6 \cdot 10^{-2} g/cm^3, l = 20cm = 2dm$

On a:  $\alpha_0 = \frac{+15,04}{6 \cdot 10^{-2} \cdot 2} = 125,3$

d'où

$$\alpha_0 \approx 125^\circ \cdot g^{-1} \cdot cm^3 \cdot dm^{-1}$$

### Exercice 8:

1) Évaluer la distance  $d_1$  séparant les deux atomes de Carbone tétraédronaux dans la molécule de butène-2 (E). On admettra pour cela que tous les angles de liaisons sont égaux à  $120^\circ$  et que les longueurs des liaisons C=C et C-C valent respectivement 134 pm et 150 pm. Comparer cette distance à la plus petite des distances séparant les deux extrémités de la chaîne carbonée du butane :

$$\text{C}-\text{C} = 154 \text{ pm et } \widehat{\text{CCC}} = 110^\circ.$$

2) Écrire la formule du cyclohexène. Cette molécule peut-elle présenter l'isomérie Z/E ?

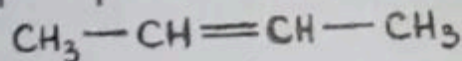
3) En utilisant les résultats du 1), justifier le fait que le cyclohexène n'existe que sous la configuration Z.

Rép: 1)  $d_1 = 385 \text{ pm}$ ;  $d_2 = 259 \text{ pm}$ .  $d_2 \ll d_1$

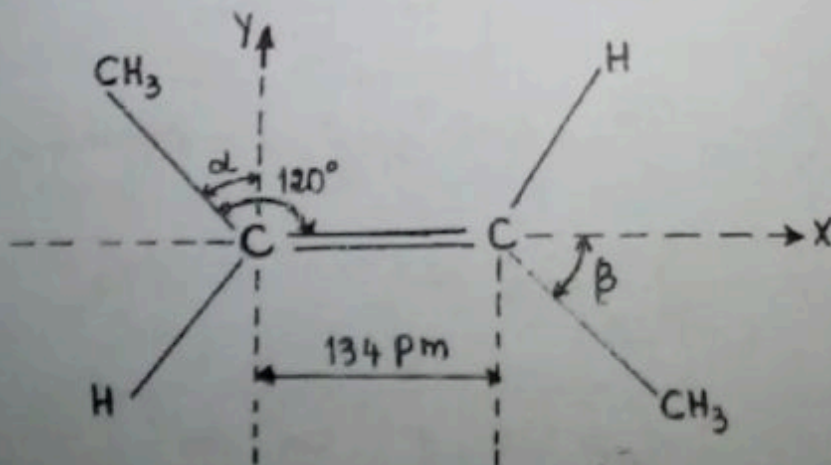
### Résolution

#### 1) Calcul de la distance $d_1$

Le butène-2 (E) a pour formule semi-développée :



Sa formule spatiale s'écrit :



Déterminer les angles  $\alpha$  et  $\beta$  :

147

147

$$\alpha = 120^\circ - 90^\circ = 30^\circ \implies \underline{\underline{\alpha = 30^\circ}}$$

$$\beta = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ \implies \underline{\underline{\beta = 60^\circ}}$$

Déterminons ensuite les coordonnées des deux carbones tétraédriques

$$\begin{cases} X_1 = -150 \sin \alpha \\ Y_1 = 150 \cos \alpha \end{cases} \implies \begin{cases} X_1 = -150 \sin 30^\circ \\ Y_1 = 150 \cos 30^\circ \end{cases} \implies \begin{cases} X_1 = -75 \text{ pm} \\ Y_1 = 129,9 \text{ pm} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_2 = 134 + 150 \cos \beta \\ Y_2 = -150 \cos (90^\circ - \beta) \end{cases} \implies \begin{cases} X_2 = 134 + 75 \\ Y_2 = -150 \cos 30^\circ \end{cases} \implies \begin{cases} X_2 = 209 \text{ pm} \\ Y_2 = -130 \text{ pm} \end{cases}$$

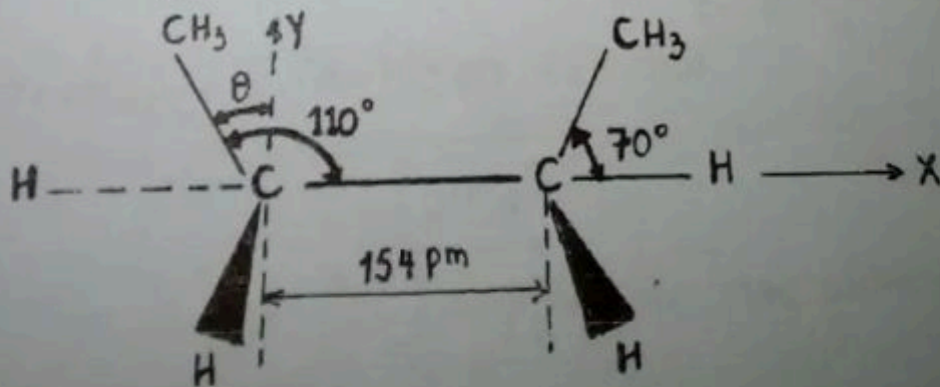
La distance demandée est donc :

$$d_1 = \sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2} = \sqrt{(209 + 75)^2 + (-130 - 129,9)^2}$$

$$\boxed{d_1 = 385}$$

Calcul de la distance minimale séparant les deux extrémités de la chaîne carbonée du butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

La distance minimale est obtenue lorsque les deux groupes méthyle sont éclipsés :



148

On a:  $\theta = 110^\circ - 90^\circ = 20^\circ$

$\theta = 20^\circ$

$$\begin{cases} X_1 = -154 \sin \theta \\ Y_1 = 154 \cos \theta \end{cases} \implies \begin{cases} X_1 = -154 \sin 20^\circ \\ Y_1 = 154 \cos 20^\circ \end{cases} \implies \begin{cases} X_1 = -52,67 \text{ pm} \\ Y_1 = 144,71 \text{ pm} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_2 = 154 + 154 \cos (180^\circ - 110^\circ) \\ Y_2 = 154 \sin (180^\circ - 110^\circ) \end{cases} \implies \begin{cases} X_2 = 206,67 \text{ pm} \\ Y_2 = 144,71 \text{ pm} \end{cases}$$

Alors on a:

$$d_2 = \sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2} = \sqrt{(259,34)^2 + (0)^2}$$

$$d_2 \approx 259 \text{ pm}$$

Par Comparaison, On constate que :

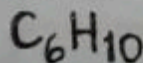
$$d_2 \ll d_1$$

2) Formule du cyclohexène et l'existence de l'isomerie Z/E

L'hexène appartient à la série des alcènes de formule générale :  $C_nH_{2n}$ .

une cyclisation entraîne à la perte de deux atomes d'hydrogène:  $C_nH_{2n-2}$

Pour  $n=6$ , on obtient le Cyclohexène



formule semi-développée ???

# Exercices et problèmes

## Ce qu'il faut savoir

Le  
jour  
du BAC

### Exercice 1

- 1) Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères répondant à la formule  $C_4H_{10}O$ . Les nommer.
- 2) Classer les corps obtenus selon le type d'isomérisation qu'ils présentent vis-à-vis du butanol-1.
- 3) Parmi les molécules précédentes, quelles sont celles qui présentent l'énantiomérisation ?

Rép:

### Exercice 2

Un alcène A réagit avec le bromure d'hydrogène et donne naissance à un composé B qui contient 48,5% de brome en masse.

- 1) Sachant que la masse atomique molaire du brome Br vaut  $80 \text{ g/mol}$ , déterminer les formules brutes de A et B.
- 2) Ecrire toutes les formules semi-développées possibles pour l'alcène A ; nommer les composés correspondants et préciser ceux qui présentent une stéréoisomérisation de type Z/E. Donner les formules semi-développées des stéréoisomères.

Rép:

### Exercice 3

150

150

# LES ALCOOLS, les ALDEHYDES et les CETONES

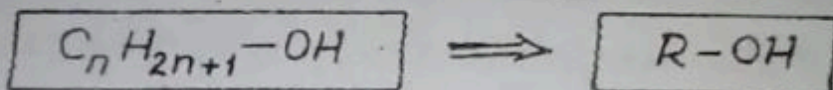
## L'essentiel du cours

### 1. Les alcools.

1.1 - Définition: On appelle alcool tout composé organique dont la formule possède un groupe hydroxyle  $-OH$ , lié à un carbone tétraédrique.

#### 1.2. Formule générale des alcools:

La formule des alcools dérive de celle des alcanes par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle  $-OH$ .



R étant un radical alkyle  $= -C_n H_{2n+1}$ .

#### 1.3. Nomenclature des alcools:

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le "e" final par le suffixe "ol" suivi de l'indice de position de l'atome de carbone porteur du groupe  $-OH$ . La chaîne principale étant numérotée de façon que ce carbone ait le plus petit numéro possible.

Exemple:  $\overset{3}{C}H_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{2}{C}}H - \overset{1}{C}H_2 - OH$  : méthyl-2 propanol-1.

#### 1.4. Différentes classes d'alcool:

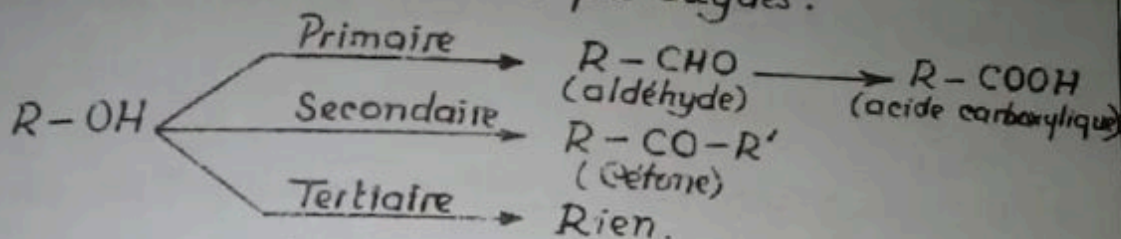
On distingue trois classes d'alcool: les alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
Formule	$R - CH_2 - OH$	$R - \underset{\underset{R'}{ }}{C}H - OH$	$R - \underset{\underset{R'}{ }}{\overset{R''}{C}} - OH$

### 1.5 - Oxydation ménagée des alcools:

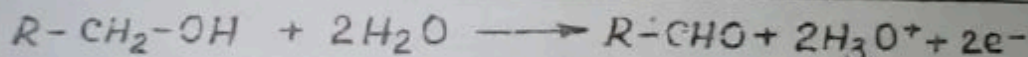
L'oxydation ménagée est une oxydation qui ne modifie pas le squelette carboné. Par action d'un oxydant introduit en défaut ou en excès:

- Les alcools primaires sont oxydés en aldéhyde ou en acide carboxylique;
- Les alcools secondaires sont oxydés en cétone;
- Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés.

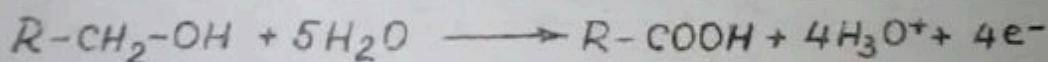


#### Demi-équations électroniques:

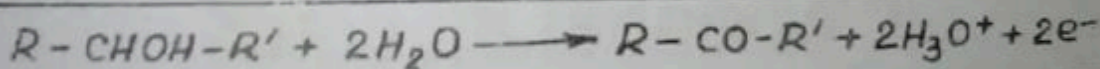
- Oxydation ménagée d'un alcool primaire en aldéhyde:



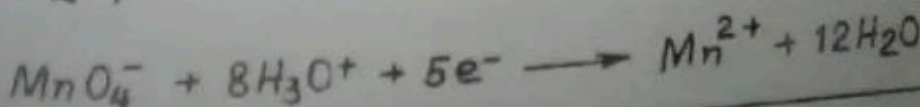
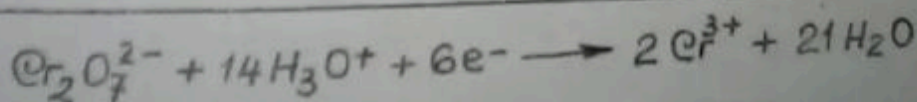
- Oxydation ménagée d'un alcool primaire en acide carboxylique:



- Oxydation ménagée d'un alcool secondaire en cétone:

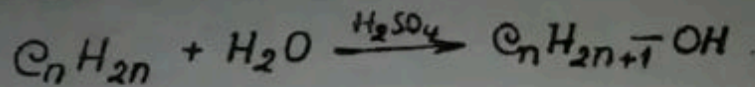


Remarque: Les oxydants les plus utilisés sont le bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) en milieu acide:



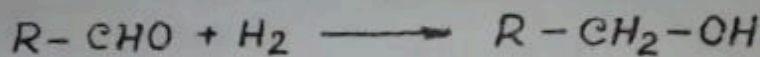
### 1.6 - Préparation des alcools:

\* Par hydratation des alcènes: on peut obtenir toutes les classes d'alcools:



N.B.: Si l'hydratation peut conduire à deux alcools, on obtient essentiellement l'alcool de la classe la plus élevée.

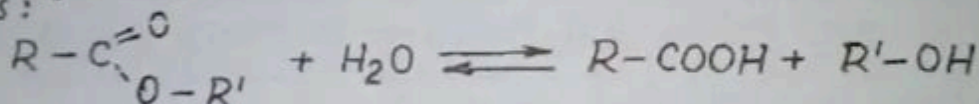
\* Par hydrogénation d'un aldéhyde: on obtient un alcool primaire:



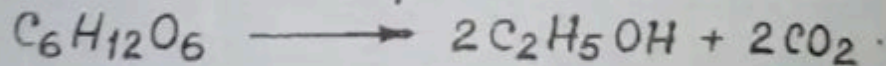
\* Par hydrogénation d'une cétone: on obtient un alcool secondaire:



\* Par hydrolyse d'un ester: on obtient toutes les classes d'alcools:



\* Par fermentation alcoolique:

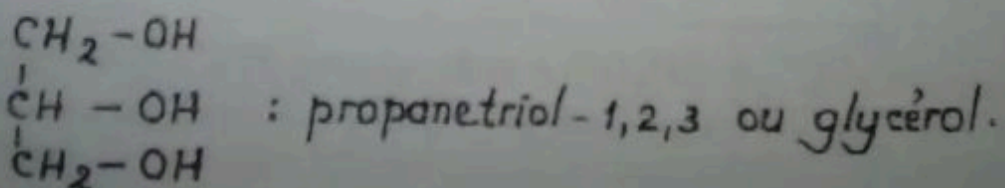


## **poly alcools.**

### L'essentiel du cours

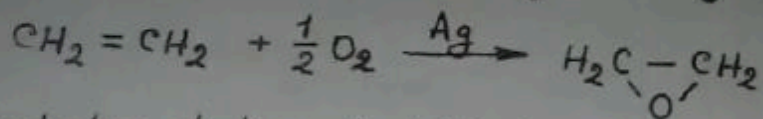
1 - Définition: Un polyalcool est un composé organique comportant plusieurs groupements fonctionnels alcools:

Exemples:



2. Préparation du glycol: La synthèse de l'éthanediol-1,2 se fait en deux étapes à partir de l'éthylène:

- Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène:



- Hydratation de l'oxyde d'éthylène en glycol:

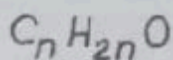


## les ALDEHYDES et les CETONES

### L'essentiel du cours

1. Formules générales:

Les aldéhydes et les cétones correspondent à la même formule brute:



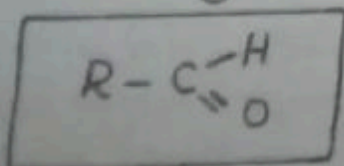
mais les cétones ne font leur apparition qu'à partir de  $n=3$ .

Bien qu'ils soient des isomères de fonction, les aldéhydes et les cétones comportent le même groupement fonctionnel caractéristique,  $\text{>C=O}$ , appelé groupe "carbonyle", d'où leur nom de composés carbonylés.

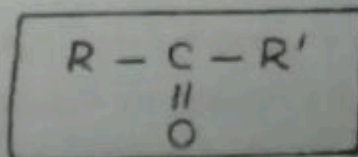
- Si le carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène, le composé carbonylé est un aldéhyde.
- Si au contraire, le carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone, le composé carbonylé est une cétone.

D'où les formules générales:

Aldéhydes



Cétones



## 2. Nomenclature:

a) Aldéhydes: Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison "e" par "al", la chaîne principale étant toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Exemples:  $\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{1}{\text{C}}\text{HO}$  : propanal.

$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{3}{\text{C}}\text{H}_2 - \underset{\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3}{\overset{2}{\text{C}}\text{H}} - \overset{1}{\text{C}}\text{HO}$  : méthyl-2 butanal.

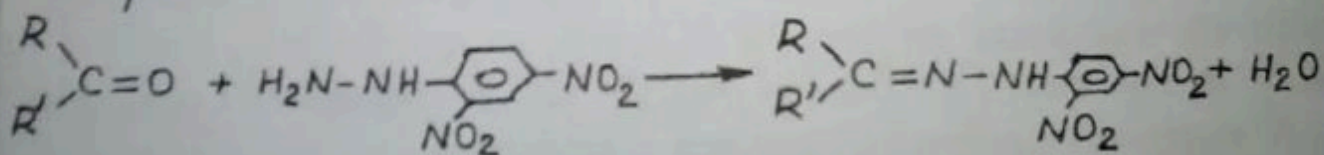
b) Cétones: Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le "e" final par "one" suivi de l'indice de position du carbone fonctionnel; la chaîne principale étant numérotée de façon que ce carbone ait le plus petit numéro possible.

Exemple:  $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\overset{2}{\text{C}}} - \overset{3}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{4}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{5}{\text{C}}\text{H}_3$  : pentanone-2.

## 3. Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones: test à la D.N.P.H.

La dinitro-2,4 phénylhydrazine souvent notée D.N.P.H. réagit sur les aldéhydes et les cétones en donnant un précipité jaune de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit:



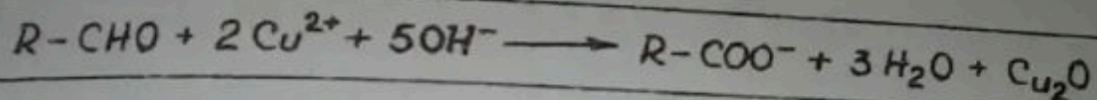
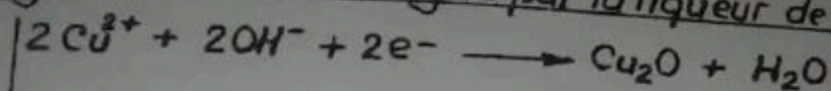
Ce test est utilisé pour mettre en évidence la présence du groupe carbonyle  $\text{>C}=\text{O}$ , commun aux aldéhydes et aux cétones.

## 4. Test spécifique des aldéhydes: caractère réducteur des aldéhydes.

- Aldéhyde + Réactif de Schiff  $\longrightarrow$  Coloration rose
- Aldéhyde + Liqueur de Fehling  $\longrightarrow$  Précipité rouge brique
- Aldéhyde + Nitrate d'argent ammoniacal  $\longrightarrow$  Dépôt d'argent.  
(ou réactif de Tollens)

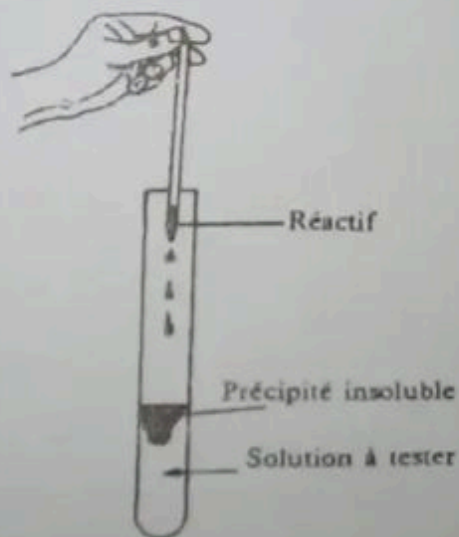
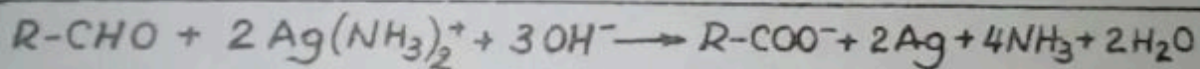
Ces réactifs permettent de différencier les aldéhydes des cétones.

- Oxydation d'un aldéhyde par la liqueur de Fehling:



Cette réaction est utilisée en médecine pour mettre en évidence la présence du sucre dans les urines (diagnostic du diabète).

- Oxydation d'un aldéhyde par le nitrate d'argent ammoniacal:



Sujets d'Examen (BAC)

<sup>le</sup> BAC

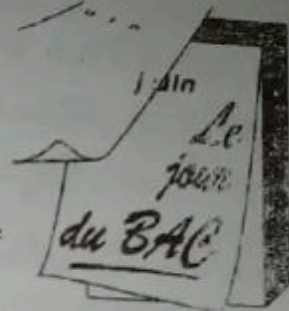
<sup>en</sup> POCHE

# Exercices et problèmes

## LES ALCOOLS, les ALDEHYDES et les CETONES

Corrigés- type des sujets d'Examen

Ce qu'il faut savoir



### Problème 1 (Bac 92 SE)

1. Un vin contient 9% de son volume en éthanol. Quelle est la masse d'éthanol contenu dans un litre de ce vin ?
2. On laisse ce vin à l'air libre, ce qui permet l'oxydation de l'éthanol en acide éthanóique.
  - a) Ecrire l'équation chimique représentant cette réaction.
  - b) Quelle est la normalité de la solution d'acide éthanóique (vinaigre) obtenue ?
3. On contrôle l'acidité en versant dans une prise d'essai de  $10\text{ cm}^3$  de vinaigre, additionnés d'une goutte de phtaleine, une solution de soude de normalité  $2\text{ N}$ , jusqu'au virage de l'indicateur. Pour quel volume de soude obtiendra-t-on ce virage ? On donne masse volumique de l'éthanol :  $780\text{ kg/m}^3$ .

Rép: 1 -  $70,2\text{ g}$  ; 2 - b)  $1,53\text{ N}$  ; 3 -  $7,65\text{ cm}^3$ .

### Résolution

#### 1 Calcul de la masse de l'éthanol.

Déterminons le volume d'alcool absolu (alcool pur) dans un litre de vin à 9% (9% v/v)

$$\begin{array}{l} \text{Si } 100\text{ cm}^3 \text{ (vin)} \longrightarrow 9\text{ cm}^3 \text{ (alcool)} \\ 1000\text{ cm}^3 \text{ (vin)} \longrightarrow v \text{ (alcool)} \end{array} \quad \longrightarrow \quad v = \frac{9 \cdot 10^3}{10^2} = 90$$

$$\rho = 90 \text{ cm}^3$$

La masse d'éthanol est donnée par la relation:

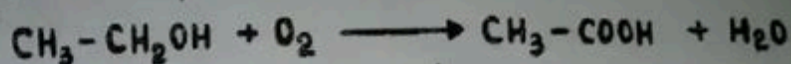
$$J = \frac{m}{\rho} \longrightarrow m = J \cdot \rho = 780 \cdot 10^{-3} \cdot 90 = 70,2 \text{ g}$$

d'où

$$m = 70,2 \text{ g}$$

2- a) Equation de la réaction.

L'éthanol s'oxyde à l'air et se transforme en vinaigre (solution diluée d'acide éthanoïque) suivant l'équation:



b) Calcul de la normalité de la solution d'acide éthanoïque.

Soit  $m'$  la masse d'acide éthanoïque obtenu.

$$\text{On a: } N = \frac{m'}{E_{\text{q}} \cdot V} \text{ où } E_{\text{q}} = \frac{M'}{n_{\text{H}^+}} = M' \text{ car } n_{\text{H}^+} = 1 \text{ pour } \text{CH}_3\text{-COOH.}$$

$$\text{Alors: } N = \frac{m'}{M' \cdot V} = \frac{m'}{M \cdot V} \quad (1)$$

$$\text{D'autre part, d'après l'équation on a: } \eta_{\text{acide}} = \eta_{\text{alcool}} \iff \eta' = \eta = \frac{m}{M}$$

En remplaçant  $\eta'$  dans la relation (1), on obtient:

$$N = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \longrightarrow$$

$$N = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\text{AN: } N = \frac{70,2}{46,1} = 1,526 \approx 1,53; \text{ d'où}$$

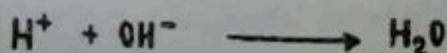
$$N_A \approx 1,53 \text{ N}$$

3- Calcul du volume de NaOH.

La réaction de neutralisation de l'acide par la soude s'écrit:



ou sous forme ionique



A l'équivalence on a:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \longrightarrow V_B = \frac{N_A \cdot V_A}{N_B} = \frac{1,53 \cdot 10}{2}$$

d'où

$$V_B \approx 7,65 \text{ cm}^3$$

159

159

### Problème 2

1. L'alcène  $R-CH=CH_2$  est hydraté en présence d'acide sulfurique. Quels sont les deux composés susceptibles d'être obtenus?

2. Pratiquement, on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20 g de A dans une solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu, de masse molaire  $M = 58 \text{ g/mol}$ , donne un précipité avec la D.N.P.H, mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.

a) En déduire la nature de B et de A. Ecrire leur formule développée et donner leur nom.

b) Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion dichromate.

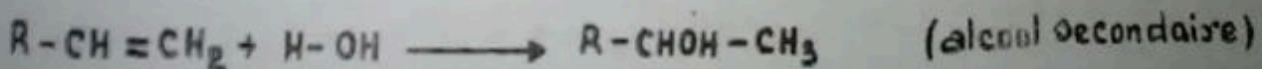
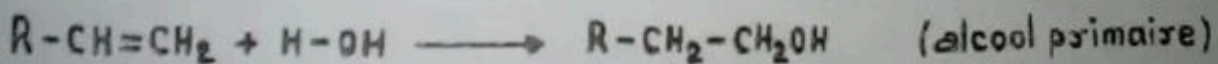
3. Quel volume minimal de solution de dichromate de concentration  $C = 1 \text{ mol/l}$  faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé?

Rép: 1.  $R-CHOH-CH_3$  et  $R-CH_2-CH_2OH$ ; 2. a) B: cétone. Propanone  $CH_3-CO-CH_3$ ; donc A: Propanol-2  $CH_3-CHO-CH_3$ ; 3.  $V = 111 \text{ cm}^3$

### Résolution

1. Résultats de l'hydratation de l'alcène  $R-CH=CH_2$ .

L'hydratation d'un alcène conduit à une réaction d'addition. Théoriquement, on obtient un mélange de deux alcools; car le groupe  $-OH$  de l'eau, peut être fixé soit par le carbone terminal, soit par le second atome de carbone:



2. a) Nature de B et de A.

B donnant un précipité jaune avec la D.N.P.H, possède le groupement carbonyle:  $>C=O$ . Il peut s'agir d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Puisqu'il ne réduit pas la liqueur de Fehling, B est une cétone.

B = cétone

15

160

Seul un alcool secondaire peut donner une cétone par oxydation ménagée; A est donc un alcool secondaire.

A = Alcool secondaire

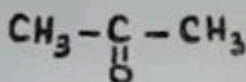
b/ Formule développée et Nom de A et de B.

La formule brute d'une cétone étant  $C_nH_{2n}O$  ;

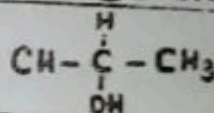
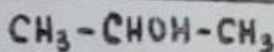
$$M = 12n + 2n + 16 = 14n + 16 \implies n = \frac{M-16}{14} = \frac{58-16}{14} = 3$$

La formule brute de B est alors:  $C_3H_6O$ .

B est donc la propanone de formule développée:

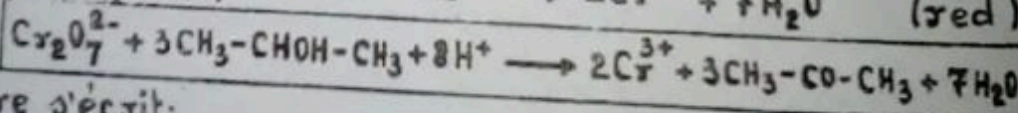
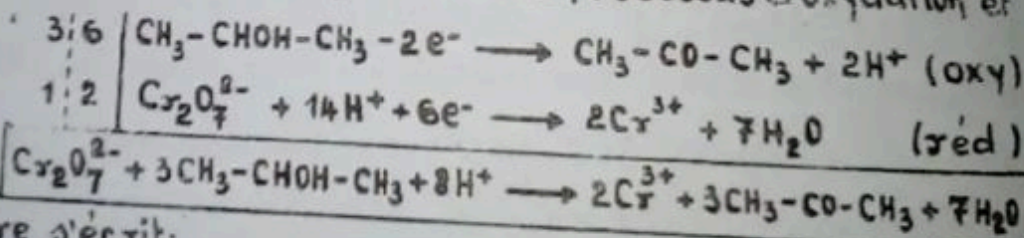


L'alcool correspondant est le propanol-2, de formule développée:

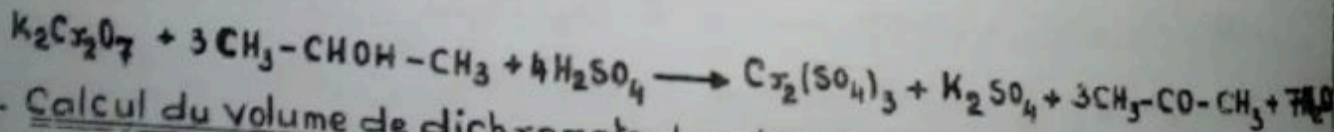


c/ Equation de la réaction d'oxydo-réduction.

Ecrivons les demi-équations correspondant aux processus d'oxydation et de réduction.



L'équation molaire s'écrit:



3. Calcul du volume de dichromate de potassium.

D'après l'équation précédente, on a:

$$\eta_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{3} \eta_{CH_3 - CHOH - CH_3} = \frac{1}{3} \frac{m_A}{M_A}$$

La concentration est par définition:

$$C = \frac{\eta}{V} \implies V = \frac{\eta}{C} = \frac{1}{3} \frac{m_A}{M_A \cdot C}$$

AN:  $V = \frac{1}{3} \cdot \frac{20}{60.1} = 0,111 \ell$

$V = \frac{1}{3} \frac{m_A}{M_A \cdot C}$

$V = 111 \text{ cm}^3$

Problème 3 (Bac 2000 SM)

L'hydratation d'un alcène conduit à un produit oxygéné A, renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

- 1- Quelle est la fonction chimique du produit A ?
- 2- Déterminer sa formule brute et indiquer les différentes formules développées possibles.
- 3- Le produit A est oxydé, en milieu sulfurique, par du bichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la dinitro-2,4 phenylhydrazine mais est sans action sur le réactif de Schiff.
  - a) En déduire, en la justifiant, la formule développée de B et le nom du composé.
  - b) Ecrire la réaction d'oxydo-réduction observée en milieu acide.
  - c) Donner la formule développée et le nom de l'alcène de départ.

Rép: 2-  $C_3H_8O$  ;  $CH_3-CH_2-CH_2OH$  et  $CH_3-CHOH-CH_3$

3- a) B:  $CH_3-CO-CH_3$  (propanone) ; c)  $CH_3-CH=CH_2$  (Propène)

Résolution

1. Fonction chimique du produit A

L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool:



A est donc un alcool

2. Formule brute et différentes formules développées possibles de A.

La masse molaire de A est:  $M = 14n + 18$

$$\text{donc } \frac{16}{\%O} = \frac{M}{100} \iff \frac{16}{26,7} = \frac{14n+18}{100} \implies n = \frac{1600 - 26,7 \cdot 18}{14 \cdot 26,7} = 3$$

La formule brute de A est donc:  $C_3H_7OH$        $C_3H_8O$

Différentes formules développées possibles de A.

Il ya deux alcools répondant à la formule brute  $C_3H_8O$ :

152

162

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  : Propanol-1 (alcool primaire)

$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$  : Propanol-2 (alcool secondaire)

a- a) Formule et nom de B.

L'action de B sur la D.N.P.H, montre que B est un composé carbonyle: aldéhyde ou cétone. B ne réagissant pas avec le réactif de Schiff; B est une cétone (Produit de l'oxydation d'un alcool secondaire): le propanol-2.

B est donc la propanone:  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

b) Équation de la réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.

Les demi-équations



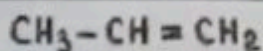
L'équation molaire s'écrit



c) Formule développée et nom de l'alcène.

La formule brute d'un alcène étant  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ;

$n=3 \implies \text{C}_3\text{H}_6$  L'alcène de départ est donc le propène, de formule développée:



#### Problème 4

1. Un alcool primaire a pour densité par rapport à l'air 1,58.

Quel est cet alcool ?

2. On chauffe  $40\text{cm}^3$  de cet alcool pur de masse volumique  $0,8\text{g}/\text{cm}^3$  avec une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour obtenir de l'aldéhyde. Quelle est la masse minimale de bichromate de potassium nécessaire pour l'opération ?

3. En réalité, la réaction est plus compliquée, car l'aldéhyde peut également s'oxyder. Pour déterminer le bilan de l'opération, les vapeurs résultant du traitement des 40 cm<sup>3</sup> d'alcool sont condensées dans un réfrigérant et on ajoute de l'eau avec ce mélange liquide de façon à obtenir 100 cm<sup>3</sup> de solution (solution A).

a) 10 cm<sup>3</sup> de A, chauffés avec un excès de la liqueur de Fehling donne un précipité de masse 5,72 g.

b) 10 cm<sup>3</sup> de A, exigent pour leur neutralisation 15 cm<sup>3</sup> d'une solution normale de soude. En déduire les pourcentages d'alcool transformé en aldéhyde et en acide, ainsi que le pourcentage d'alcool qui n'a pas réagi.

Rép: 1 - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ; 2 - 68,17g ; 3 - 56,87% ; 21,56% ; 21,57%.

### Résolution

#### 1. Formule et nom de l'alcool

La formule générale d'un alcool à chaîne carbonée saturée est:



$$M = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 14n + 18$$

La masse molaire approchée est donnée par la loi d'Avogadro - Ampère.

$$d = \frac{M}{29} \implies M = 29d = 29 \cdot 1,58 = 46$$

$$M = 46 \text{ g/mol}$$

$$\text{Donc: } 14n + 18 = 46 \implies n = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

$$n = 2$$

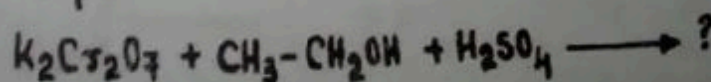
L'alcool correspondant a pour formule:



L'alcool étudié est donc l'alcool éthylique ou éthanol.

2. Calcul de la masse minimale de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pour effectuer la transformation de l'éthanol en éthanal.

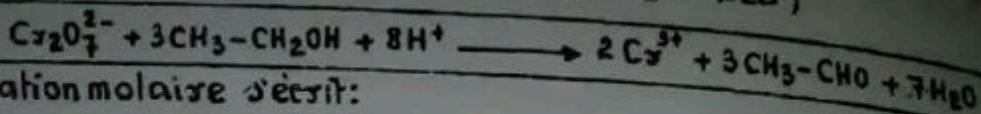
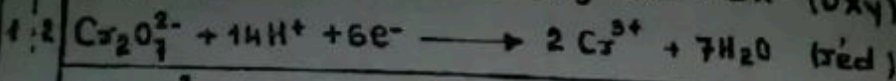
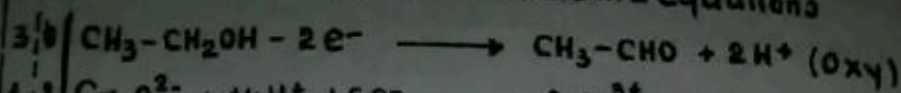
Équation de la réaction:



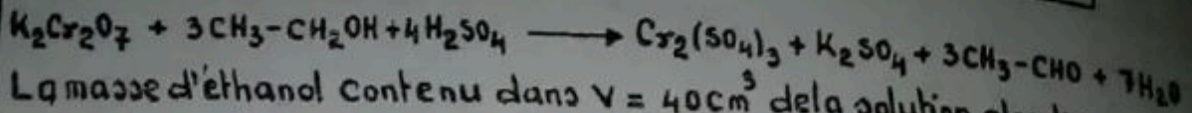
164

164

Ecrivons les demi-équations



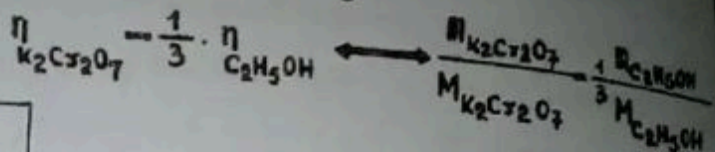
L'équation molaire s'écrit:



La masse d'éthanol contenu dans  $V = 40\text{cm}^3$  de la solution alcoolique est:

$$\rho = \frac{m_A}{V} \implies m_A = \rho \cdot V = 0,8 \cdot 40 = 32\text{g}$$

D'après l'équation, on a:



$$\frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{3 M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

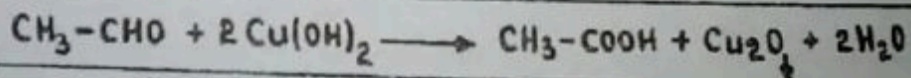
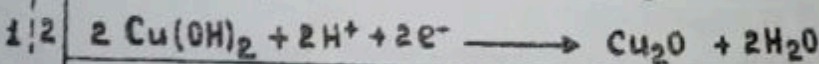
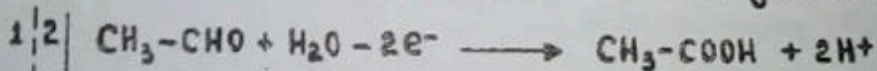
$$\text{AN: } m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294}{3} \cdot \frac{32}{46} = 68,17$$

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 68,17\text{g}$$

### 3. Calcul des pourcentages.

Le bichromate de potassium en milieu sulfurique, oxyde l'éthanol en éthanal et en acide éthanóique.

a) L'aldéhyde (éthanal) réduit la liqueur de Fehling suivant les demi-équations:



La masse initiale d'alcool est:

$$m_0 = \rho \cdot V = 0,8 \cdot 40 = 32\text{g}$$

Soit  $m_1$  la masse d'alcool transformé en aldéhyde.

D'après les équations précédentes on a:

$$\eta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \eta_{\text{CH}_3\text{-CHO}} \text{ et } \eta_{\text{CH}_3\text{-CHO}} = \eta_{\text{Cu}_2\text{O}} \implies \eta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \eta_{\text{Cu}_2\text{O}}$$

$$\frac{m_1}{46} = \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{144} \implies m_1 = 46 \cdot \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{144} = 46 \cdot \frac{5,72}{144} = 1,82\text{g}$$

185  
185

Cette masse se trouve dans  $V = 10\text{cm}^3$ .

La masse contenue dans  $V = 100\text{cm}^3$  de la solution est:

$$m'_1 = \frac{1,82 \cdot 100}{10} = 18,2\text{g}$$

Le pourcentage d'alcool transformé en aldéhyde est donc:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{18,2 \cdot 100}{32} = 56,87$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 56,87\%$$

b) Pourcentage d'alcool transformé en acide.

L'acide que contient la solution est neutralisée par la soude.



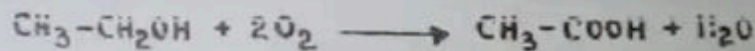
À l'équivalence, on a:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \quad \text{soit} \quad C_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B : (\text{monoacide})$$

Le nombre de moles d'acide dans  $V = 10\text{cm}^3$  de la solution est:

$$n_A = 1 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

Provenant de l'oxydation de l'alcool:



La masse d'alcool correspondante est:

$$n_A = \frac{m_2}{M} \longrightarrow m_2 = M \cdot n_A = 46 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 0,69$$

La masse totale d'alcool transformé en acide est:

$$m'_2 = \frac{m_2 \cdot 100}{10} = \frac{0,69 \cdot 100}{10} = 6,9$$

Le Pourcentage d'alcool transformé en acide est donc:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{m'_2 \cdot 100}{m_0} = \frac{6,9 \cdot 100}{32} = 21,56$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 21,56\%$$

Pourcentage d'alcool non transformé:

1<sup>ère</sup> méthode:

La masse d'alcool non transformé est:

$$m' = m_0 - (m'_1 + m'_2) = 32 - (18,2 + 6,9) = 6,9\text{g}$$

168  
166

Le pourcentage d'alcool non transformé est donc:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{m' \cdot 100}{m_0} = \frac{6,9 \cdot 100}{32} = 21,57$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 21,57\%$$

2<sup>e</sup> méthode: Le Pourcentage d'alcool non transformé est la différence:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 - (56,87 + 21,56) = 21,57\%$$

### Problème: 5

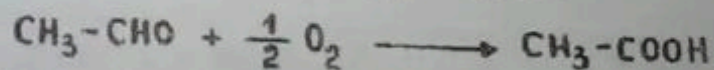
Un mélange d'éthanol et d'éthanal pèse 80 grammes. On le traite de manière à en obtenir l'oxydation complète (sans toutefois provoquer la rupture des molécules.). On isole complètement le produit obtenu. On prélève le dixième en masse de ce produit; on le dissout dans l'eau et on complète à  $100 \text{ cm}^3$ . On prend alors  $10 \text{ cm}^3$  de cette solution étendue, on ajoute du tournesol, et on verse peu à peu jusqu'à virage une solution normale de soude. Il a fallu employer  $17,5 \text{ cm}^3$  de cette solution titrée. Déterminer les quantités des deux corps existants dans le mélange primitif.

Rép: 11g et 69g.

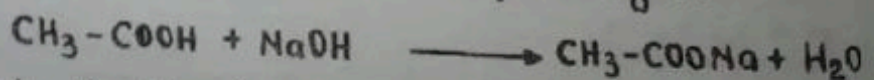
### Résolution

Calcul des quantités d'éthanal et d'éthanol dans le mélange Primitif:

Ecrivons les équations des réactions effectuées:



Neutralisation de l'acide éthanóique par la soude ( dosage ) :



Déterminons la masse totale d'acide éthanóique obtenu.

- Calcul de la masse  $m_1$  dans l'opération de dosage.

167

1

À l'équivalence on a:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B ; \text{ Or } N_A = \frac{m_1}{Eq_A \cdot V_A} \longrightarrow N_A \cdot V_A = \frac{m_1}{Eq_A}$$

donc:  $\frac{m_1}{Eq_A} = N_B \cdot V_B \longrightarrow m_1 = Eq_A \cdot N_B \cdot V_B$

$$m_1 = 60 \cdot 1 \cdot 17,5 \cdot 10^{-3} = 1,050$$

$$\boxed{m_1 = 1,050g}$$

- Calcul de la masse  $m_p$  prélevée:

si  $10 \text{ cm}^3 \longrightarrow 1,050g$

$100 \text{ cm}^3 \longrightarrow m_p$

$$\implies m_p = \frac{100 \cdot 1,050}{10} = 10,50$$

$$\boxed{m_p = 10,50g}$$

$$\boxed{m_p = 10,50g}$$

- Calcul de la masse  $m_T$  totale de l'acide.

Or d'après l'énoncé:  $m_p = \frac{1}{10} m_T \longrightarrow m_T = 10 m_p$

$$m_T = 10 \cdot 10,50 = 105g$$

$$\boxed{m_T = 105g}$$

Soit  $x$  et  $y$  les masses respectives d'éthanal et d'éthanol existant dans le mélange primitif.

Donc on a :

$$x + y = 80 \quad (1)$$

- Le nombre de moles d'acide éthanóique provenant de l'oxydation de l'éthanal est:

$$\eta_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \eta_{\text{CH}_3\text{-CHO}} = \frac{x}{44}$$

- Le nombre de moles d'acide éthanóique produit par l'éthanol est:

$$\eta'_{\text{CH}_3\text{-COOH}} = \eta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \frac{y}{46}$$

- Le nombre de moles total d'acide est donc:

$$\eta_T = \eta_{\text{CH}_3\text{-COOH}} + \eta'_{\text{CH}_3\text{-COOH}} \implies \frac{x}{44} + \frac{y}{46} = \frac{105}{60} ; (2)$$

Le système d'équations (1) et (2) permet de calculer  $x$  et  $y$ :

$$\begin{cases} x + y = 80 & (1) \\ \frac{x}{44} + \frac{y}{46} = \frac{105}{60} & (2) \end{cases}$$

Après résolution, on trouve:  $x = 11$  et  $y = 69$

D'où

$$m_{C_2H_4O} = 11 \text{ g}$$

et

$$m_{C_2H_5OH} = 69 \text{ g}$$

Problème 6: (Extrait du Bac, SE, Guinée 2002)

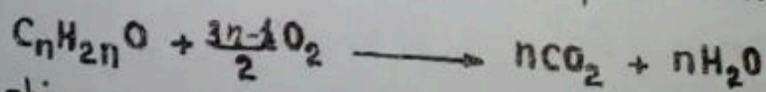
Soit un corps A de formule brute  $C_nH_{2n}O$ .

1. L'oxydation complète de 1 g de A donne 2,45 g de dioxyde de carbone. Déterminez n. En déduire la formule brute de A.
2. Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, A donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses sur la nature de A ?
3. Le composé A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Conclusion.
4. En milieu acide, A est oxydé par le permanganate de potassium et donne l'acide méthyl-2 propanoïque.
  - a) En déduire la nature et la formule développée du corps A; quel est son nom?
  - b) Ecrire la réaction d'oxydo-réduction observée en milieu acide.

Résolution

1. Détermination de n.

L'équation de la réaction de combustion complète de A s'écrit:



D'après cette équation on a:

$$n_A = \frac{n_{CO_2}}{n} \iff \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{CO_2}}{44 \cdot n}$$

La masse molaire de A est:

$$M_A = 12n + 2n + 16 \iff M_A = 14n + 16$$

$$\text{Alors on a: } \frac{1}{14n+16} = \frac{2,45}{44n} \iff 44 \cdot n = 2,45(14n+16)$$

d'où

$$n = 4$$

169



### Problème 7

Dans une unité de synthèse industrielle d'éthanol à partir d'éthylène, on fait passer, sous 70 bars et à  $300^{\circ}\text{C}$ , un mélange gazeux dont la composition molaire est 62% d'éthylène et 38% de vapeur d'eau. Sachant que, lors du passage sur le catalyseur, le rendement molaire  $r$  de la conversion de l'éthylène en éthanol est de 4%, Calculer :

1) La masse d'éthanol obtenu pour une tonne de mélange gazeux traversant le réacteur ;

2) Le volume de gaz entrant dans le réacteur et en sortant, toujours pour une tonne de mélange et en supposant les gaz parfaits ;

3) La masse de gaz recyclé après condensation de l'eau et de l'éthanol.

Rép: 1)  $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 47\text{Kg}$  ; 2)  $V_e \approx 28,1\text{m}^3$  ;  $V_s \approx 27,4\text{m}^3$

3)  $m_{\text{recyclé}} = 690\text{Kg}$

### Résolution

1) Masse d'éthanol obtenu

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Pour une tonne de mélange entrant dans le réacteur, on a :

$$m_{\text{C}_2\text{H}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}} = m_T \implies n_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = m_T$$

$$\text{Soit : } 28n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 18n_{\text{H}_2\text{O}} = 10^6 \text{ g} \quad (1)$$

D'autre part, le mélange initiale est tel que :

$$\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\% \text{C}_2\text{H}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\% \text{H}_2\text{O}} \implies \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{62} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{38}$$

$$\text{Soit : } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{38}{62} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (2)$$

D'où le système :

$$\begin{cases} 28n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 18n_{\text{H}_2\text{O}} = 10^6 \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{38}{62} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_4} \end{cases}$$

$$\text{d'où : } \boxed{n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 25,6 \cdot 10^3 \text{ mol}}$$

Le nombre de mole d'éthanol obtenu est :

$$n_{C_2H_5OH} = r \cdot n_{C_2H_4} = 0,04 \times 25,6 \cdot 10^3$$

$$n_{C_2H_5OH} = 1024 \text{ mol}$$

La masse d'éthanol obtenu est donc :

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} \implies m_{C_2H_5OH} = n_{C_2H_5OH} \cdot M_{C_2H_5OH}$$

$$m_{C_2H_5OH} = 1024 \times 46 = 47104 \text{ g} = 47,104 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$m_{C_2H_5OH} = 47 \text{ kg}$$

2) Calcul du volume de gaz entrant dans le réacteur.

Soit  $V_e$  le volume de gaz entrant dans le réacteur.

Les gaz étant supposés parfaits :

$$P \cdot V_e = n_e RT = (n_{C_2H_4} + n_{H_2O}) RT \iff P V_e = n_{C_2H_4} \left(1 + \frac{38}{62}\right) \cdot RT$$

$$V_e = n_{C_2H_4} \cdot \left(1 + \frac{38}{62}\right) \cdot \frac{RT}{P}$$

$$\text{AN : } V_e = 25,6 \cdot 10^3 \cdot \left(1 + \frac{38}{62}\right) \cdot \frac{8,31 \times 573}{70 \cdot 10^5} \approx 28,1 \text{ m}^3$$

$$V_e \approx 28,1 \text{ m}^3$$

Calcul du volume de gaz sortant du réacteur

La quantité totale de gaz sortant du réacteur est :

$$n_s = n'_{C_2H_4} + n'_{H_2O} + n_{C_2H_5OH}$$

$$\text{On a : } n'_{C_2H_4} = (1-r) \cdot n_{C_2H_4}; \quad n'_{H_2O} = n_{H_2O} - r \cdot n_{C_2H_4}; \quad n_{C_2H_5OH} = r \cdot n_{C_2H_4}$$

$$\text{Donc : } n_s = (1-r) n_{C_2H_4} + n_{H_2O} - r \cdot n_{C_2H_4} + r \cdot n_{C_2H_4}$$

$$n_s = n_{C_2H_4} \cdot \left(1 - r + \frac{n_{H_2O}}{n_{C_2H_4}}\right) = n_{C_2H_4} \cdot \left(1 - r + \frac{38}{62}\right)$$

$$n_s = 1,57 \cdot n_{C_2H_4}$$

172

172

La loi des gaz parfaits s'écrit :

$$PV_5 = n_5 RT \rightarrow V_5 = n_5 \cdot \frac{RT}{P} = 1,57 \times 25,6 \cdot 10^3 \cdot \frac{8,31 \times 573}{70 \times 10^5}$$

$$V_5 \approx 27,4 \text{ m}^3$$

3) Calcul de la masse de gaz recyclé

L'éthanol et l'eau étant condensés, seul l'éthylène est recyclé.  
Sa masse est :

$$m_{\text{recyclé}} = (1-r) \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_4} = (1-0,04) \cdot 25,6 \cdot 10^3 \times 28$$

$$m_{\text{recyclé}} = 690 \text{ kg}$$

le **BAG**  
en **POCHE**

173

173

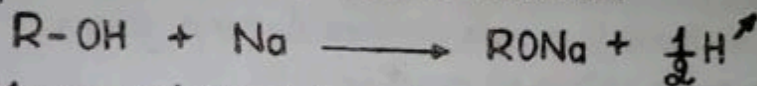
### Problème 2 :

5,4 g d'un alcool primaire aromatique, en solution dans du toluène, réagissent avec un excès de sodium. Le volume de dihydrogène dégagé, mesuré à 0°C, sous 1,013 bar est 0,56 l.

- 1°) Ecrire l'équation générale de la réaction d'un alcool sur le sodium.
- 2°) Déterminer la masse molaire puis la formule brute de l'alcool utilisé. Préciser sa formule développée et son nom.

#### Solution abrégée

- 1°) Equation de la réaction avec le sodium



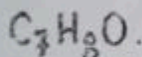
- 2°) Masse molaire et formules.

$$n = \frac{P \cdot V}{RT} \implies n = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

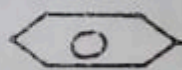
$$n_A = \alpha n \implies$$

$$M = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Formule brute :



- Formule développée :



$-CH_2OH$  : Phénylméthanol.

### Problème 3 :

On a traité 2g d'un corps gras X chaud par 500mg de soude (NaOH). L'opération achevée, on constate qu'il reste 229 mg de soude non entrée en réaction.

- 1°) Que s'est-il passé ?
- 2°) Quelle masse de glycérine pourra-t-on extraire par saponification d'une tonne de X ?
- 3°) Quelle masse d'acide gras pourra-t-on extraire par hydrolyse complète d'une tonne de X ?
- 4°) En supposant que ce corps gras ne renferme qu'une seule espèce d'acide saturé, déterminer la formule semi-développée

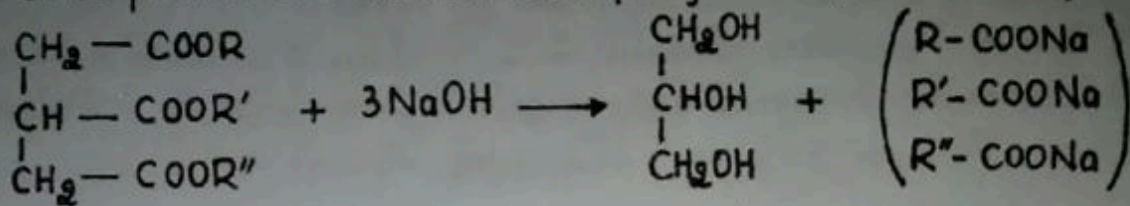
274

174

et le nom du corps gras X.

### Résolution

1°) Il se produit une réaction de saponification, suivant l'équation :



Corps gras + soude  $\longrightarrow$  Glycérol + Savon

2°) Calcul de la masse de glycérine.

Déterminons d'abord la masse molaire du corps gras X.

La masse de soude entrée en réaction est :

$$m_{\text{NaOH}} = 500 - 229 = 271 \text{ mg} \implies \boxed{m_{\text{NaOH}} = 271 \text{ mg}}$$

D'après l'équation de la réaction, On a :

$$n_x = \frac{1}{3} n_{\text{NaOH}} \implies \frac{m_x}{M} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m_{\text{NaOH}}}{40}$$

$$M = \frac{3 \times 40 \cdot m_x}{m_{\text{NaOH}}} = \frac{3 \times 40 \times 2}{0,271} = 885,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{M = 886 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Déterminons maintenant la masse de glycérine (ou glycérol).

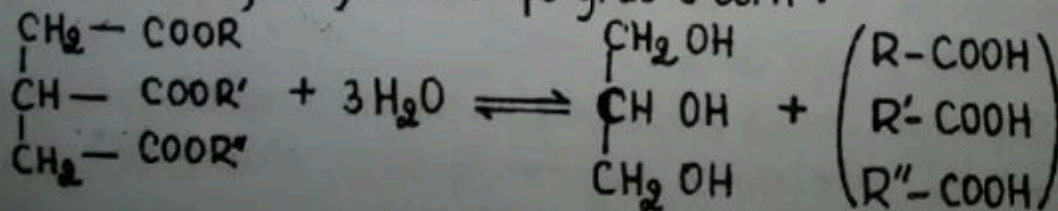
$$\text{On a : } n_{\text{Gly}} = n_x \implies m_{\text{Gly}} = M_{\text{Gly}} \times \frac{m_x}{M} = 92 \times \frac{10^3}{886}$$

d'où :

$$\boxed{m_{\text{Gly}} = 103,8 \text{ Kg}}$$

3°) Calcul de la masse d'acide gras.

La réaction d'hydrolyse du corps gras s'écrit :



Corps gras + eau  $\longrightarrow$  Glycérol + acide gras.

La masse molaire de l'acide gras est :

$$M_A = R + R' + R'' + 135$$

$$\text{Or: } M = R + R' + R'' + 173 \implies R + R' + R'' = M - 173$$

$$\text{soit: } R + R' + R'' = 713 \text{ g}$$

$$\text{d'où } \boxed{M_A = 848 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La masse d'acide gras obtenu est donc :

$$m_A = M_A \times \frac{m_X}{M_X} = 848 \times \frac{10^3}{886} = 957,1 \text{ Kg.}$$

$$\text{d'où } \boxed{m_A = 957 \text{ Kg}}$$

4) Formule semi-développée et nom du corps gras X.

Le Corps gras ne renferme qu'une seule espèce d'acide :

$R = R' = R''$ , alors :

$$3R = 713 \implies R = \frac{713}{3} = 237,66 \text{ g} \approx 238 \text{ g}$$

$$\boxed{R = 238 \text{ g}}$$

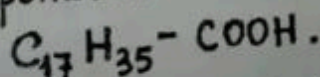
L'acide étant saturé, R est un radical alkyle

-  $C_n H_{2n+1}$  Donc :

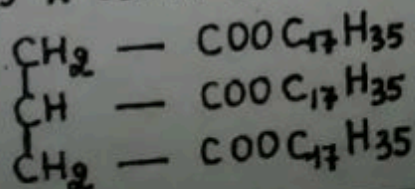
$$14n + 1 = 238 \implies n = \frac{238 - 1}{14} = 16,9.$$

$$\text{d'où } \boxed{n = 17}$$

L'acide gras correspondant est l'acide stéarique :



Le Corps gras X est la stéarine de formule :



176

176

### Problème 10 :

Un savon est constitué par 65% de palmitate de sodium et le reste d'oléate de sodium.

1°) Ecrire les équations de la réaction de formation de ce savon.

2°) Quelle quantité de graisse sera nécessaire pour l'obtention de 8Kg de savon ?

3°) Quel volume d'une solution centinormale de soude faut-il pour la saponification ?

4°) On fait agir ce savon sur le sulfate de Zinc, formuler la réaction.

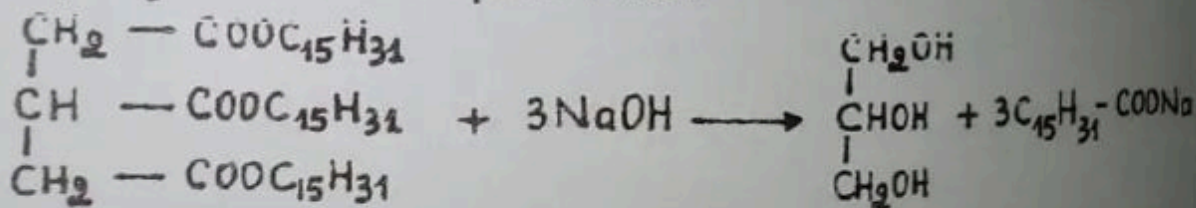
Rép: 2°) 7,72 Kg, 3°)  $V = 2,75 \text{ cm}^3$ .

### Résolution

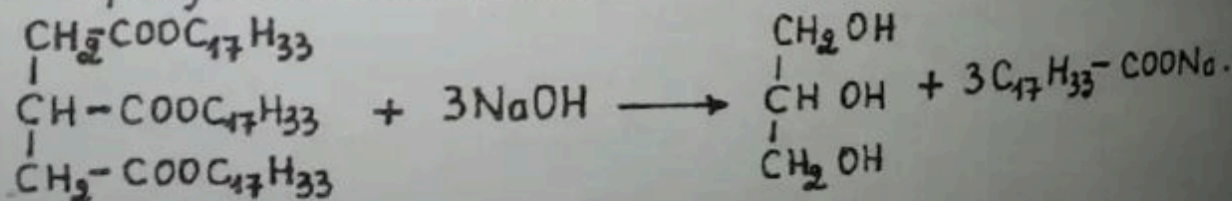
1°) Equation de formation du savon

Il se produit une réaction de saponification de deux triesters.

• Saponification de la palmitine :



• Saponification de l'oléine :



2°) Calcul de la quantité de graisse nécessaire.

\* La masse de palmitate de sodium est :

$$x = \frac{8 \times 65}{100} = 5,20 \text{ Kg.}$$

$$\boxed{x = 5,20 \text{ Kg}}$$

\* La masse d'oléate de sodium est alors :

$$y = 8 \text{ Kg} - 5,20 \text{ Kg} = 2,80 \text{ Kg.}$$

$\frac{177}{177}$

$$\boxed{Y = 2,80 \text{ Kg}}$$

\* La masse de palmitine employée est :

$$m_1 = \frac{1}{3} M_1 \cdot \frac{X}{M_p} = \frac{1}{3} \times 806 \times \frac{5,20}{278} = 5,02 \text{ Kg}$$

$$\boxed{m_1 = 5,02 \text{ Kg}}$$

\* La masse d'oléine employée est :

$$m_2 = \frac{1}{3} M_2 \times \frac{Y}{M_o} = \frac{1}{3} \times 884 \times \frac{2,80}{304} = 2,70 \text{ Kg.}$$

$$\boxed{m_2 = 2,70 \text{ Kg}}$$

La quantité de graisse nécessaire pour la saponification est :

$$m = m_1 + m_2 = 5,02 + 2,70 = 7,72 \text{ Kg.}$$

d'où :  $\boxed{m = 7,72 \text{ Kg}}$

3°) Calcul du volume de soude employée

$$\text{On a : } N = \frac{m}{\text{Eq} \cdot V} \implies V = \frac{m}{\text{Eq} \cdot N}$$

Déterminons la masse de soude employée.

La masse de soude nécessaire pour la saponification de la palmitine

est :

$$X_1 = \frac{5,20 \times 40}{278} = 0,74 \text{ Kg} \implies$$

$$\boxed{X_1 = 0,74 \text{ Kg}}$$

La masse de soude employée pour la saponification de l'oléine est :

$$X_2 = \frac{2,80 \times 40}{304} = 0,36 \text{ Kg} \implies$$

$$\boxed{X_2 = 0,36 \text{ Kg}}$$

La masse totale de soude employée est alors :

$$m = X_1 + X_2 = 0,74 + 0,36 = 1,10 \text{ Kg.}$$

$$\boxed{m = 1,10 \text{ Kg}}$$

178

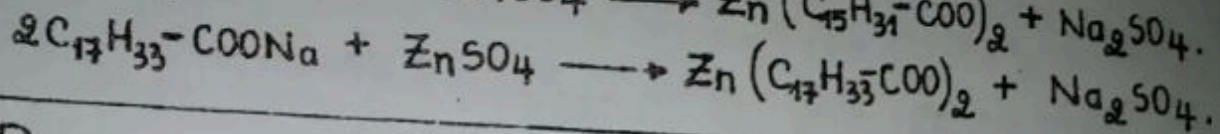
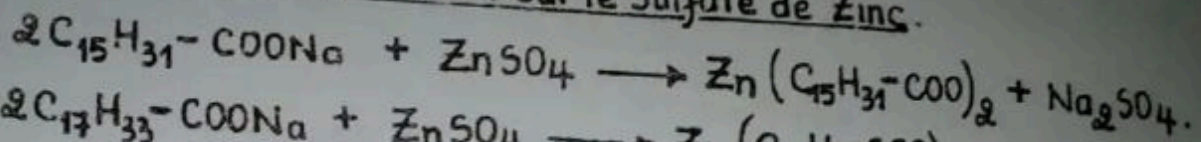
178

Le volume de soude employé est donc :

$$V = \frac{1,10 \cdot 10^3}{40 \times 10^{-2}} \text{ l} = 2,75 \cdot 10^3 \text{ l}.$$

$$V = 2,75 \text{ m}^3$$

4°) Réaction du savon sur le sulfate de Zinc.



### Problème 11 :

On traite par une lessive concentrée de soude en excès, à chaud, un Corps gras contenant 60% de la stéarine et 40% de l'oléine, les proportions étant en masse. Après plusieurs heures de cuisson, on ajoute au mélange de l'eau fortement salée (relargage) et l'on voit se former un solide blanc-jaunâtre qui surnage et que l'on recueille.

- 1°) Quelle est la nature de ce solide ? Que reste-t-il dans la solution ?
- 2°) Quelle est la masse de savon peut-on produire à partir d'une tonne de ce corps gras ? Quelle est la masse de soude nécessaire ?
- 3°) Aurait-on pu répéter les opérations précédentes en utilisant de la potasse à la place de la soude ?

Solution abrégée

1°) Action de la soude sur les corps gras.

On obtient le stéarate et l'oléate de sodium (écrivez les équations de la réaction).

2°) Masse de savon produit.

$$m_{\text{savon}} = 1031 \text{ Kg}$$

Masse de soude nécessaire

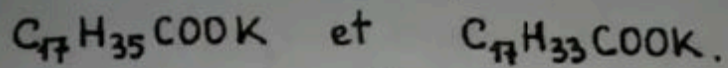
179

179

$$m_{\text{NaOH}} = 135,2 \text{ kg}$$

3) Remplacement de la soude par la potasse.

On obtient les savons de potasse :



Mais le relargage par l'eau salée est impossible, car l'ion  $\text{Na}^+$  apporté par l'eau salée déplace le potassium et l'on obtient des savons de soude.

!!

180

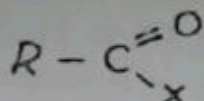
180

# Les ACIDES CARBOXYLIQUES et leurs DERIVES

## L'essentiel du cours

### 1. Présentation.

Toute fonction dérivée (et la fonction acide) peut s'écrire :

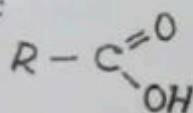


avec  $X = \text{OH}$ ,  $\text{OR}'$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OCOR}'$  ou  $\text{NH-R}'$ .

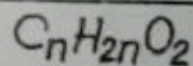
X	OH	OR'	Cl	OCOR'	NH-R'
Nom du composé	Acide carboxylique	Ester	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide	Amide
Groupe caractéristique	$-\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$-\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{array}$	$-\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	$-\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

### 2. Les acides carboxyliques

2.1. Définition: Les acides carboxyliques sont des composés organiques dont la formule générale est :



Un acide carboxylique a pour formule brute :



2. - Nomenclature: Le nom d'un acide carboxylique, toujours précédé du mot acide, s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane de même chaîne carbonée par la terminaison "oïque". La chaîne principale étant toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Exemples:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  : acide propanoïque ;

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  : acide méthyl-3butanoïque.

### 2.3 - Présentation de quelques acides carboxyliques:

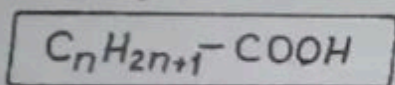
● Les acides dits gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne linéaire saturée ou non. Ces acides sont plus connus sous leurs noms origines.

Exemples:

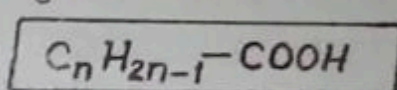
- acide palmitique:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$  (ou  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ )
- acide stéarique:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$  (ou  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ )
- acide oléique:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  (ou  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ).

On en déduit les formules générales:

Acides gras saturés:



Acides gras insaturés (à une double liaison):

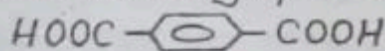


● Certains acides peuvent présenter plusieurs groupes carboxyles: ce sont des polyacides.

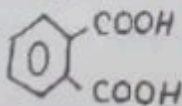
Exemples: - acide éthanedioïque ou acide oxalique:  $\text{HOOC}-\text{COOH}$

- acide hexanedioïque ou acide adipique:  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

- acide benzène dicarboxylique - 1,4 (ou acide téréphtalique):



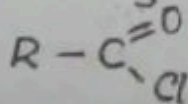
- acide benzène dicarboxylique - 1,2 (ou acide orthophtalique):



### 3 - Fonctions dérivées des acides carboxyliques.

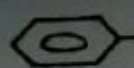
#### 3.1 - Chlorures d'acyle: $\text{R}-\text{COCl}$

a) Définition: On appelle chlorure d'acyle le dérivé d'un acide carboxylique, dont la formule générale est:

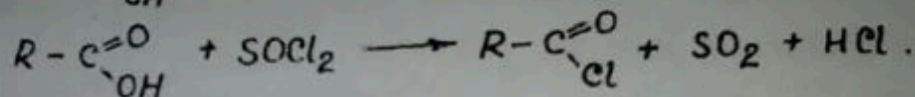
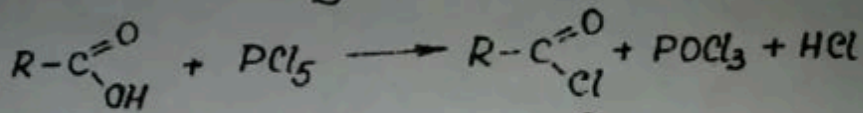


b) Nomenclature: Le nom d'un chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant le mot acide par "chlorure de" et la terminaison "oïque" par "oyle".

Exemples:  $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{matrix}$  : chlorure d'éthanoyle

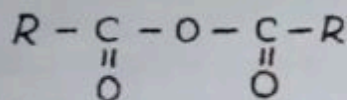
 -  $\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{matrix}$  : chlorure de benzoyle.

c) Préparation: On les prépare en faisant réagir l'acide anhydre sur un réactif: le chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$  ou le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ :



### 3.2 - Anhydrides d'acides: $(\text{RCO})_2\text{O}$

a) Définition: On appelle anhydride d'acide le dérivé d'un acide carboxylique dont la formule générale est:



b) Nomenclature:

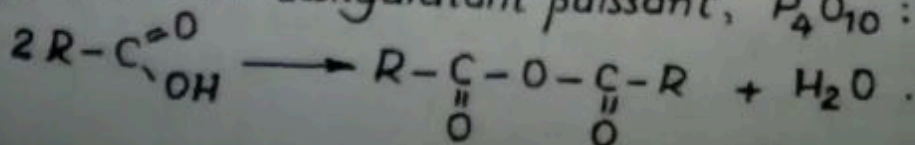
Le nom d'un anhydride s'obtient en remplaçant le mot acide par "anhydride" dans le nom de l'acide correspondant (ou des acides correspondants dans le cas d'un anhydride mixte).

Exemples:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$  : anhydride éthanoïque

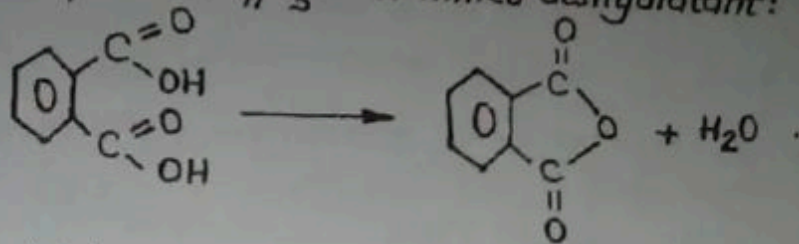
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : anhydride éthanoïque et propanoïque

Remarque: Un anhydride est dit mixte si ses deux chaînes carbonées sont différentes.

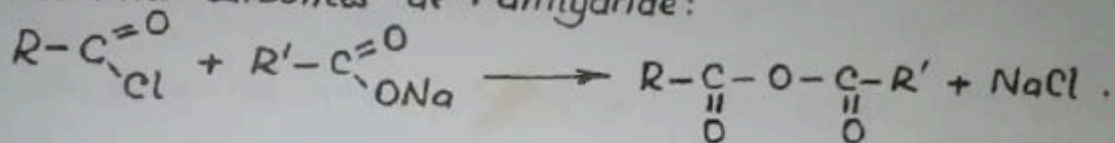
c) Préparation: - Par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique (déshydratation inter moléculaire) en présence d'un déshydratant puissant,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :



- Par déshydratation intramoléculaire d'un diacide carboxylique par simple chauffage en milieu déshydratant:

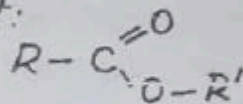


- Les anhydrides mixtes s'obtiennent par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium, chacun apportant l'une des chaînes carbonées de l'anhydride:

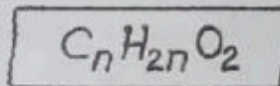


### 3.3 - Esters: $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$

a) Définition: On appelle ester, le dérivé d'un acide carboxylique dont la formule générale est:

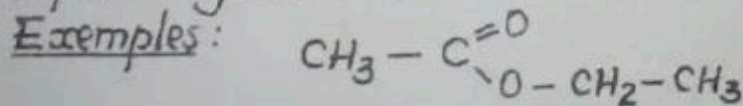


Un ester a pour formule brute:

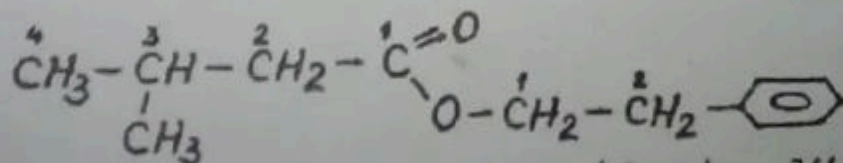


Les esters et les acides carboxyliques ont la même formule brute: ce sont des isomères de fonction.

b) Nomenclature: Le nom d'un ester dérive de celui de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison "oïque" par "oate" auquel on ajoute le nom du radical  $\text{R}'$  de l'alcool correspondant.



éthanoate d'éthyle;



méthyl-3 butanoate de phényl-2 éthyle.

c) Préparation :

- A partir d'un acide carboxylique et d'un alcool (estérification directe):  $R-C(=O)OH + R'OH \rightleftharpoons R-C(=O)OR' + H_2O$

Cette estérification est lente, athermique et limitée par la réaction inverse d'hydrolyse.

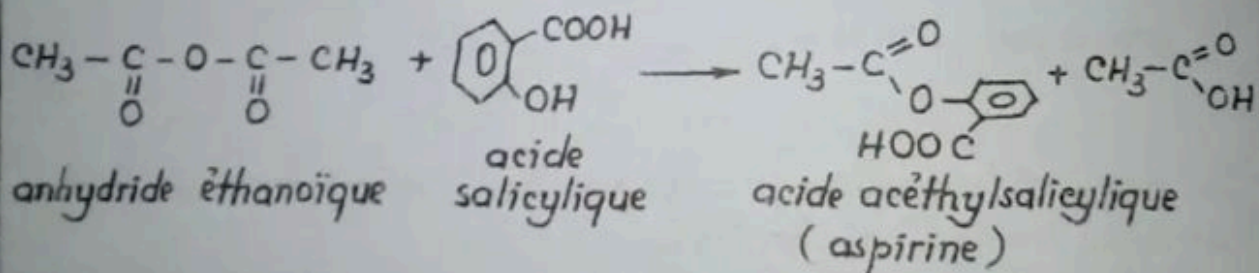
- A partir d'un chlorure d'acyle et d'un alcool; la réaction est rapide, totale et exothermique :



- A partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool; la réaction est rapide et totale :



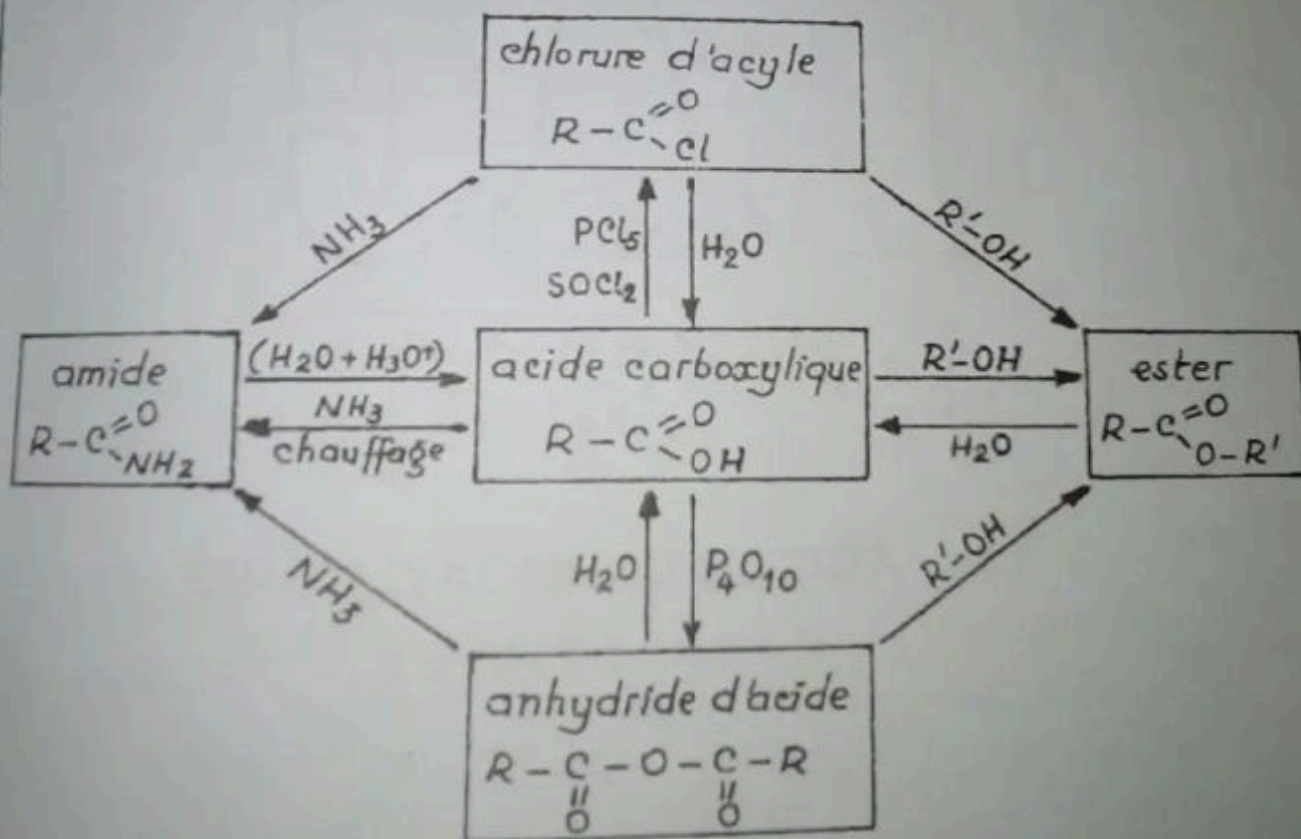
L'une des importantes applications industrielles de cette réaction est la préparation de l'aspirine, suivant la réaction :



Remarque : L'acide salicylique agit ici comme un alcool, grâce au groupe hydroxyle -OH de sa fonction phénol.

# Fonctions dérivées des acides carboxyliques

- Le chlorure d'acyle est la fonction la plus réactive, elle se transforme en toutes les autres fonctions.
- L'amide est la fonction la moins réactive, elle réagit difficilement pour donner un ester ou un acide et jamais un chlorure ou un anhydride.
- Les anhydrides permettent d'obtenir les autres fonctions à l'exception des chlorures d'acyle.
- Les esters : passage impossible au chlorure et à l'anhydride, passage à l'acide par hydrolyse.



Sujets d'Examen (BAC)

<sup>le</sup>  
**BAC**

<sup>en</sup>  
**ROCHE**

Les ACIDES CARBOXYLIQUES  
et leurs DERIVÉS

# Exercices et problèmes

## Les ACIDES CARBOXYLIQUES et leurs DERIVÉS

### Ce qu'il faut savoir

Problème 1 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 1998)

1°) Un ester a été préparé en faisant réagir de l'alcool éthylique sur un acide organique A. L'oxydation totale de 0,66g de cet ester donne 1,32g de gaz carbonique et 0,54g d'eau. La densité de vapeur de cet ester étant égale à 3, trouver sa formule moléculaire, sa formule développée ainsi que celle de l'acide organique correspondant.

2°) Quelle est la formule moléculaire générale d'un ester obtenu par action d'un acide organique, homologue de l'alcool éthylique ?

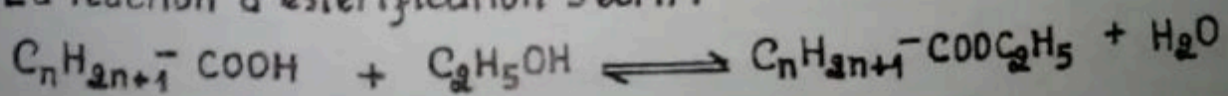
3°) L'un de ces esters a une densité de vapeur par rapport à l'air égale à 4,01 et il réagit sur la soude en donnant un sel dont la masse est les 24/29 de la sienne.

Trouver les formules semi-développées de cet ester ainsi que celles de l'acide organique et de l'alcool primaire qui lui correspondent.

#### Résolution

1°) Formule de l'ester.

La réaction d'esterification s'écrit :



1<sup>ère</sup> méthode :

Soit  $C_x H_y O_z$ , la formule moléculaire de l'ester.

$$\text{On a : } \frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{M}{m_S}$$

Déterminons les masses.

• masse de carbone :

133

168

$$m_C = \frac{3}{11} m_{CO_2} = \frac{3}{11} \times 1,32 \implies \boxed{m_C = 0,36g}$$

- masse de l'hydrogène :

$$m_H = \frac{1}{9} m_{H_2O} = \frac{1}{9} \times 0,54 \implies \boxed{m_H = 0,06g}$$

- masse de l'oxygène :

$$m_O = m_S - (m_C + m_H) = 0,66 - (0,36 + 0,06)$$

$$\boxed{m_O = 0,24g}$$

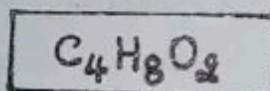
- La masse molaire de l'ester est :

$$M = 29d = 29 \times 3 \implies \boxed{M = 87g \cdot mol^{-1}}$$

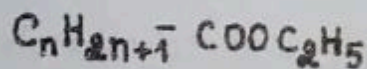
On en déduit :

$$\boxed{x = 4} \quad ; \quad \boxed{y = 8} \quad ; \quad \boxed{z = 2}$$

D'où la formule moléculaire de l'ester :

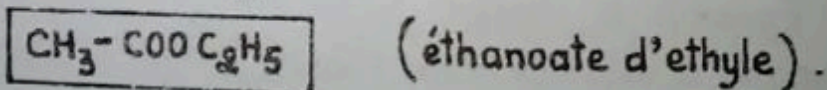


La formule semi-développée déduite de l'équation étant :

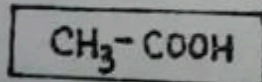


On a donc :  $n + 1 + 2 = 4 \implies \boxed{n = 1}$

D'où la formule semi-développée de l'ester :



L'acide correspondant est l'acide éthanique :



2<sup>ème</sup> méthode :

La masse molaire est :

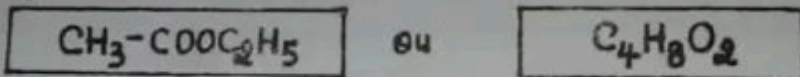
$$M = 29d \implies \boxed{M = 87g \cdot mol^{-1}}$$

La formule semi-développée étant  $C_nH_{2n+1}COOC_2H_5$ , sa masse molaire est :

$$M = 14n + 74 \implies n = \frac{M - 74}{14} = \frac{87 - 74}{14} = 0,9$$

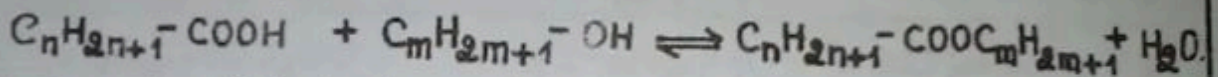
$$\boxed{n = 1}$$

D'où les formules :

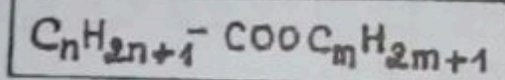


2°) Formule générale d'un ester.

La réaction d'estérification s'écrit :



D'où la formule générale d'un ester :

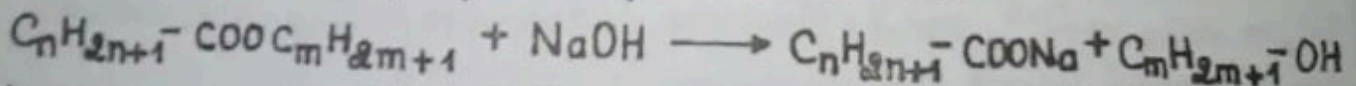


3°) Formules semi-développées de l'ester, de l'acide et de l'alcool primaire.

La masse molaire approchée de l'ester est :

$$M = 29d = 29 \times 4,01 \implies \boxed{M = 116,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction de saponification par la soude s'écrit :



La masse molaire du sel obtenu est :

$$\boxed{M' = 14n + 68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{Or: } M = \frac{24}{29} M' \implies 14n + 68 = \frac{24}{29} \times 116,29$$

$$\boxed{n = 2}$$

D'autre part, la masse molaire de l'ester est :

$$M = 14(n+m) + 46 \implies n+m = \frac{M - 46}{14} = 5$$

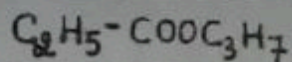
190

190

alors :  $n + m = 5 \implies m = 5 - n$

soit :  $m = 3$

D'où la formule de l'ester :



Comme  $n + m = 5$ , on a les différentes formules semi-développées :

n	m	acide $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$	alcool $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-OH}$	ester $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOC}_m\text{H}_{2m+1}$
0	5	HCOOH	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$	$\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$
1	4	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-COOC}_4\text{H}_9$
2	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOC}_3\text{H}_7$
3	2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOC}_2\text{H}_5$
4	1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOCH}_3$

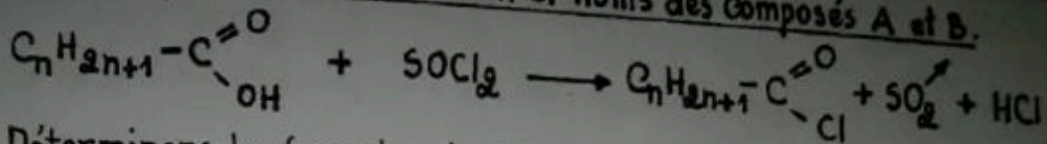
Problème 2 : (Extrait du Bac, SE, Guinée 2002)

On traite 10g d'un acide carboxylique A, de masse molaire  $M_A = 60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , par du chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$ . On obtient un composé liquide B.

- 1) a) Ecrire l'équation de la réaction; nommer les composés A et B.
- b) Déterminer la masse du composé B obtenu.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de B. Décrire l'expérience correspondante en précisant les précautions à prendre pour la réaliser.
- 3) Quel composé C obtient-on par action de B sur le propanol-1 ? Est-il possible de fabriquer C directement à partir de A ? Si oui, Comparer les deux procédés d'obtention de C.

## Résolution

1) a) Equation de la réaction et noms des composés A et B.



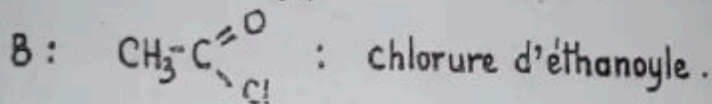
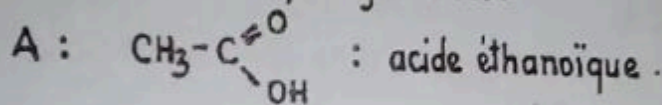
Déterminons les formules de A et B.

La masse molaire de l'acide A est :

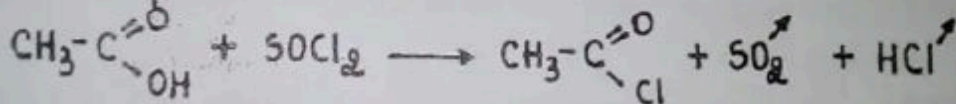
$$M_A = 14n + 46 \implies n = \frac{M_A - 46}{14}$$

$$n = \frac{60 - 46}{14} = 1 \implies \boxed{n = 1}$$

A et B ont donc pour formules.



D'où l'équation-bilan de la réaction :



b) Calcul de la masse de B obtenu.

D'après l'équation de la réaction

$$n_A = n_B \implies m_B = M_B \cdot \frac{m_A}{M_A} = 78,5 \times \frac{10}{60}$$

d'où :  $\boxed{m_B \approx 13,1\text{g}}$

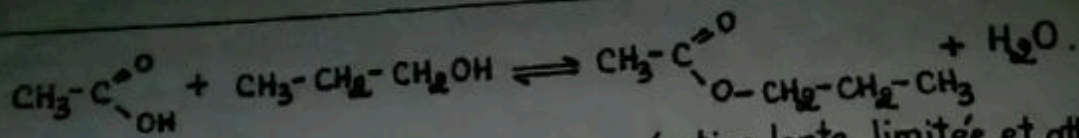
2) Equation de la réaction d'hydrolyse de B.



Pour la précaution, on utilise du matériel sec, des gants et des lunettes.

3) Action de B sur le propanol-1.

La réaction est une estérification :



- L'estérification par un acide, est une réaction lente, limitée et athermique.
- L'estérification par un chlorure d'acyle, est rapide, totale et exothermique.

Probleme 3 : (Extrait du Bac, SM/SE, Guinée 2005)

1°) Un ester E provient de l'action d'un acide carboxylique saturé A sur un monoalcool saturé B.

L'hydratation de 8,4g d'un alcène donne 11,1g d'un monoalcool saturé B.

a°) Quelle est la formule brute de B ? En déduire les formules développées de tous les isomères possibles de B.

b°) L'oxydation ménagée de B donne une cétone. Quelle est la formule semi-développée de B ?

2°) Sur 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 0,40g de A, On verse 17,5 cm<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  pour obtenir l'équivalence.

a°) Quels sont la formule semi-développée et le nom de A ?

b°) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification entre A et B. Quel est le nom de l'ester formé E ?

Résolution

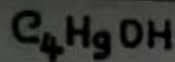
1°) Formule brute de B.

La réaction d'hydratation d'un alcène s'écrit :

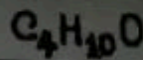


D'après l'équation, on a :

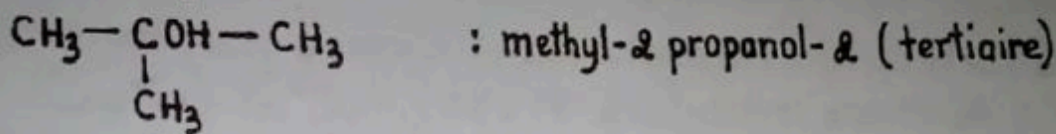
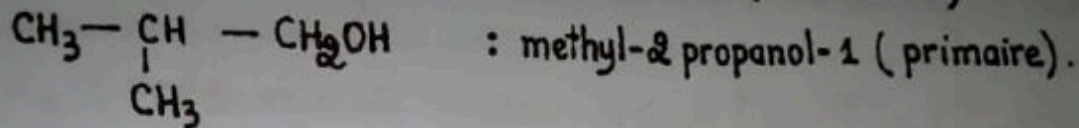
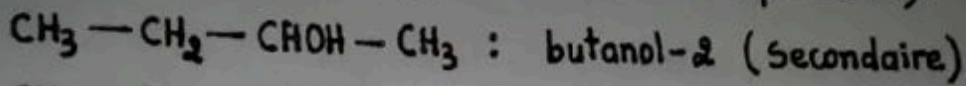
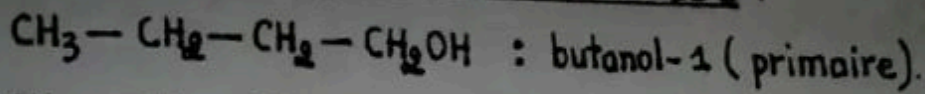
$$\frac{8,4}{14n} = \frac{11,1}{14n + 18} \implies \boxed{n = 4}$$



ou

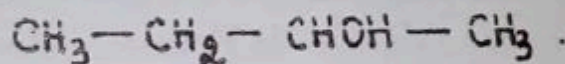


Formules développées des isomères de B :



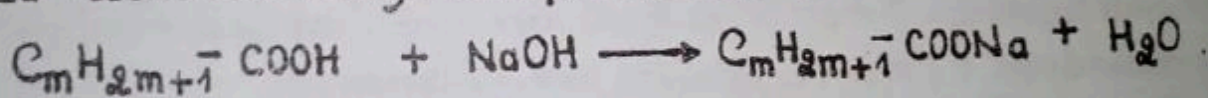
b°) Formule semi-développée de B.

L'oxydation ménagée de B donne une cétone : B est un alcool secondaire. D'où la formule semi-développée de B.



2°) a°) Formule semi-développée et nom de A.

La réaction de dosage de A par la soude est :



A l'équivalence, on a :

$$\frac{m}{M_A} = C_b V_b \implies M_A = \frac{m}{C_b V_b} = \frac{0,40}{5 \cdot 10^{-2} \times 17,5 \cdot 10^{-3}}$$

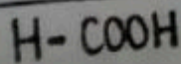
$$\boxed{M_A = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

D'autre part :

$$M_A = 14m + 46 \implies m = \frac{M_A - 46}{14}$$

$$\boxed{m = 0}$$

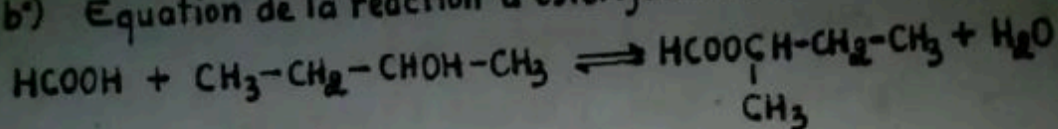
D'où on en déduit la formule semi-développée de A :



194

194

b°) Equation de la réaction d'estérification entre A et B.



L'ester E, formé est le méthanoate de butyle.

Problème 4: (Extrait du Bac, SM/SE Guinée 2007)

Un acide carboxylique A réagit avec un alcool B pour donner un produit C de masse moléculaire  $M = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de l'eau.

a°) Ecrire l'équation de la réaction à l'aide des formules générales des acides carboxyliques et des alcools.

b°) Sachant que la masse moléculaire de B est  $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et que l'oxydation de B par le bichromate de potassium en milieu acide donne un produit qui réagit avec la liqueur de Fehling, déterminer les formules semi-développées exactes de C et de B.

c°) On désigne par D l'anhydride d'acide correspondant à A. Expliquer comment on obtient D à partir de A. Ecrire l'équation de la réaction correspondante à l'aide des formules semi-développées.

d°) Quelle différence y a-t-il entre l'action de A sur B et celle de D sur B?

e°) Calculer la masse de chacun des produits obtenus par action de 15g de D sur 6g de B si le rendement de la réaction est de 70%.

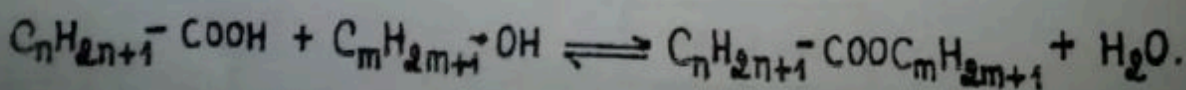
f°) y a-t-il un réactif en excès? si Oui, quel est cet excès?

Rép: b°)  $\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

e°)  $m_C \approx 8 \text{ g}$ ,  $m_A = 5,5 \text{ g}$ , f°)  $m = 5,7 \text{ g}$ .

Résolution

a°) Equation générale de la réaction de A sur B.



b°) Formules semi-développées exactes de C et de B.  
La masse molaire de B est :

$$M_B = 14m + 18 \implies m = \frac{M_B - 18}{14} = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

$m = 2$

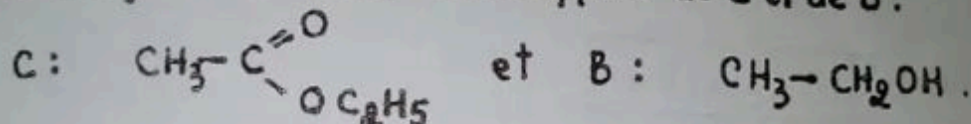
La masse molaire de C est :

$$M_C = 14(n + m) + 46 \implies n + m = \frac{M_C - 46}{14} = \frac{88 - 46}{14} = 3$$

$$n + m = 3 \implies n = 3 - m$$

$n = 1$

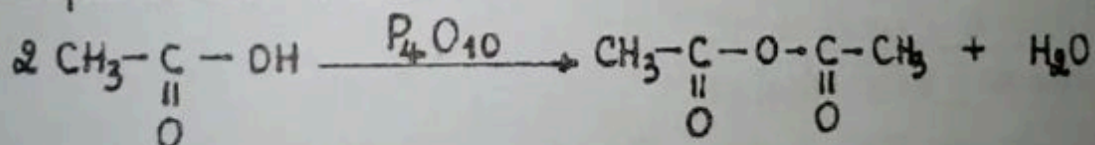
D'où les formules semi-développées de C et de B :



c°) Obtention de l'anhydride D à partir de l'acide A.

On obtient l'anhydride à partir de l'acide, par deshydratation entre deux molécules d'acide carboxylique en présence de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (deshydratant).

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



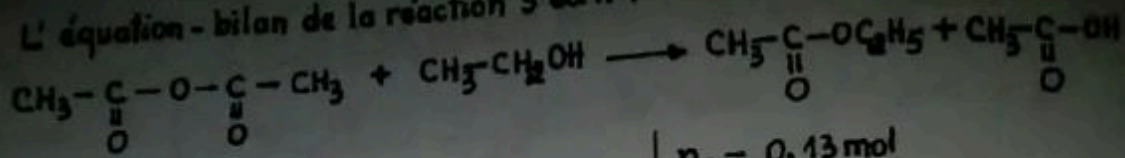
d°) Différence entre l'action de A sur B et celle de D sur B.

L'action de A sur B ou celle de D sur B est une estérification.

L'estérification par un acide est une réaction lente, limitée et athermique, tant que l'estérification par un anhydride est rapide, totale et exothermique.

e°) Calcul de la masse de chacun des produits obtenus par action de D sur B.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



$$\text{On a : } n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{6}{46}$$

$$\Rightarrow n_B = 0,13 \text{ mol}$$

$$n_D = \frac{m_D}{M_D} = \frac{15}{102}$$

$$\Rightarrow n_D = 0,147 \text{ mol}$$

Comme  $n_D > n_B$ , le composé D est en excès. La masse de chacun des produits obtenus est donc :

• masse de l'ester C :

$$m_C = M_C \cdot \frac{r \cdot m_B}{M_B} = 88 \times \frac{70 \times 6}{100 \times 46} = 8,03 \text{ g.}$$

d'où :

$$m_C = 8 \text{ g}$$

• masse de l'acide A :

$$m_A = M_A \cdot \frac{r \cdot m_B}{M_B} = 60 \times \frac{70 \times 6}{100 \times 46} = 5,47 \text{ g}$$

$$m_A = 5,5 \text{ g}$$

f) Calcul de l'excès de D.

La masse de D ayant réagi est :

$$m'_D = M_D \cdot \frac{r \cdot m_B}{M_B} = 102 \times \frac{70 \times 6}{100 \times 46} = 9,31 \text{ g}$$

$$m'_D = 9,3 \text{ g}$$

L'excès de D est alors :

$$m = m_D - m'_D = 15 - 9,3 = 5,7 \text{ g.}$$

$$m = 5,7 \text{ g}$$

### Problème 5 :

Soit un corps A, à chaîne carbonée saturée, ne possédant qu'une seule fonction organique, dont on désire déterminer la formule chimique.

1°) Sur 3,7g de A, on fait réagir du chlorure d'éthanoyle en excès. Il se forme un ester et du chlorure d'hydrogène.

a°) Quelle est la fonction portée par A ?

b°) Ecrire l'équation de la réaction réalisée (On utilisera pour A une formule générale).

2°) Le chlorure d'hydrogène formé est recueilli en totalité dans 5 litres d'eau, le pH de la solution obtenue vaut 2.

a°) Déterminer la masse molaire et la formule brute de A.

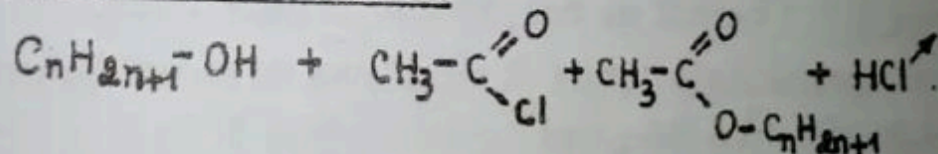
b°) Quelles sont formules semi-développées envisageables pour A ? y en a-t-ils qui correspondent à des composés chiraux ? Justifier.

### Résolution

1°) a°) Fonction chimique du produit A.

La réaction est une estérification : A est un alcool.

b°) Equation-bilan de la réaction



2°) a°) Masse molaire et formule brute de A.

$$\text{On a : } n_A = \frac{m_A}{M_A} \implies M_A = \frac{m_A}{n_A}$$

$$\text{Or : } n_A = n_{H_3O^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

$$M_A = \frac{m_A}{10^{-\text{pH}} \cdot V}$$

$\implies$

$$M_A = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'autre part :

198

198

$$M_A = 14n + 18 \rightarrow n = \frac{M_A - 18}{14} = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

$$n = 4$$

la formule brute de A est :  $C_4H_{10}O$

b) Formules semi-développées possibles pour A.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$  : butanol-1 (Primaire).

$CH_3-CH_2-\overset{\bullet}{C}HOH-CH_3$  : butanol-2 (Secondaire)

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2OH$  : méthyl-2 propanol-1 (primaire)

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH-CH_3$  : méthyl-2 propanol-2 (tertiaire).

Seul le butanol-2 est chiral, car il possède un atome de carbone asymétrique.

Problème 6 : (Extrait du Bac, SM/SE, Guinée 2009)

Un acide carboxylique saturé A réagit avec un alcool saturé B de masse molaire  $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1°) Préciser la formule semi-développée, la classe et le nom de B.

2°) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification de A par B.

3°) Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est  $88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , trouver sa formule exacte et son nom.

4°) Ecrire les formules développées et les noms de tous les isomères possibles de l'ester formé.

5°) Soit C le chlorure d'acyle correspondant à A. Comparer l'action de A sur B et celle de B sur C.

Résolution

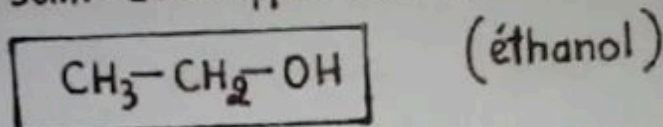
1°) Formule semi-développée, classe et nom de B.

la formule générale d'un alcool saturé étant  $C_nH_{2n+1}OH$ ,  
sa masse molaire est :

$$M_B = 14n + 18 \implies n = \frac{M_B - 18}{14}$$

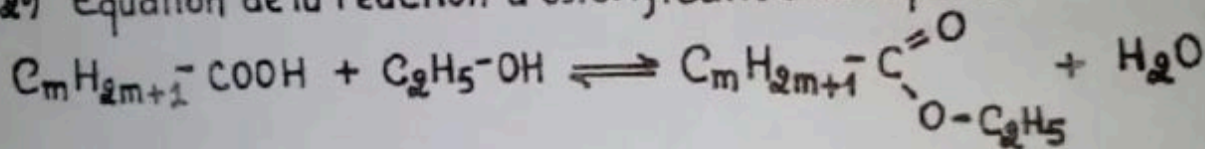
$$\boxed{n = 2} \implies C_2H_5OH.$$

D'où la formule semi-développée de l'alcool B :



B est un alcool primaire (éthanol).

2°) Equation de la réaction d'esterification de A par B.



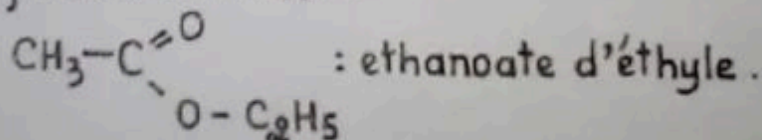
3°) Formule exacte et nom de l'ester E.

La masse molaire de l'ester obtenu est :

$$M_E = 14m + 74 \implies m = \frac{M_E - 74}{14} = \frac{88 - 74}{14}$$

$$\boxed{m = 1}$$

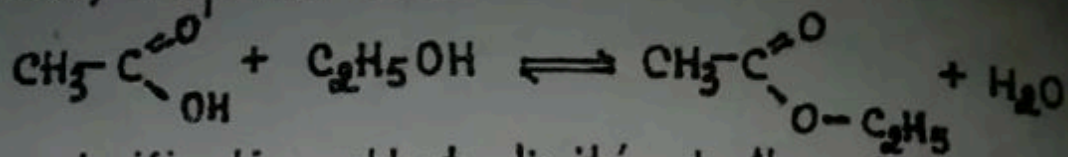
On en déduit la formule de l'ester :



4°) Formules développées et noms des isomères possibles de l'ester.

### 5) Comparaison des réactions

- L'action de A sur B est une estérification (estérification directe) d'équation-bilan :



Cette estérification est lente, limitée et athermique.

- L'action de C sur B est une estérification d'équation bilan :



Cette estérification est rapide, totale et exothermique.

### Problème 7 :

Un ester E est chauffé avec une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. Après refroidissement, le milieu réactionnel est acidifié, un solide blanc A précipité, que l'on soumet à l'analyse.

A ne contient que les éléments carbone, hydrogène et oxygène avec les pourcentages en masse suivants: %C = 68,85 ; %H = 4,92.

Une mesure de la masse molaire de A fournit  $M = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1°) Déterminer la formule brute de A. y a-t-il des données superflues ?

2°) La molécule de A comporte un cycle, en déduire sa formule développée et son nom.

3°) Quels sont la formule et le nom de l'ester E, sachant qu'il peut être obtenu par réaction entre A et l'éthanol.

Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec la solution de soude.

Solution abrégée

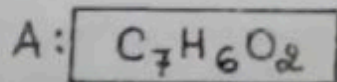
1°) Formule brute de A

Soit  $C_xH_yO_z$ , la formule brute de A.

A est un acide carboxylique :  $z = 2$ .

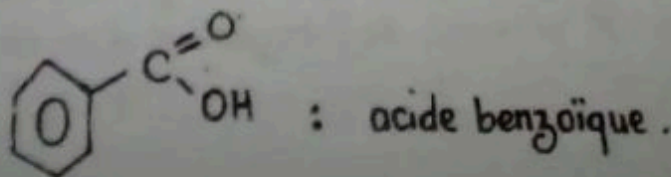
$$\text{On a : } \frac{12x}{68,85} = \frac{y}{4,92} = \frac{16 \times 2}{26,23} = \frac{122}{100}$$

$$\text{d'où : } \underline{x = 7}, \quad \underline{y = 6}, \quad \underline{z = 2}$$



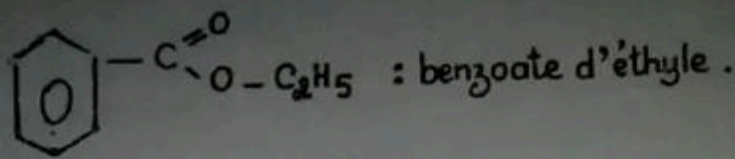
La donnée de la masse molaire n'était pas nécessaire.

2°) Formule développée et nom de A

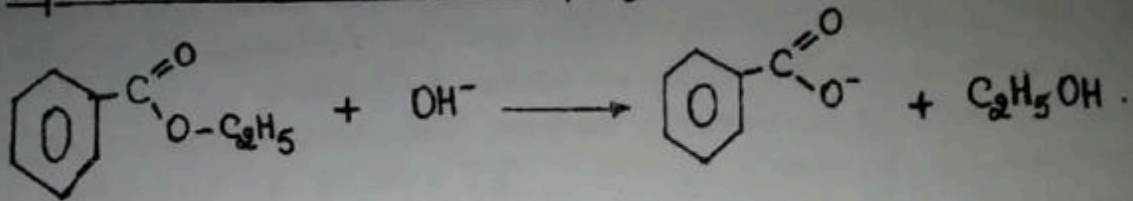


202  
202

3) Formule et nom de l'ester E



Equation-bilan de la réaction de saponification



Problème 8 : (Sujet du Bac, C-E, Lille 1986)

1) Un alcène A subit une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools B et B' (B en quantité prépondérante).

Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier.

B et B' sont mis en présence d'un oxydant : B n'est pas oxydé alors que B' s'oxyde en un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff.

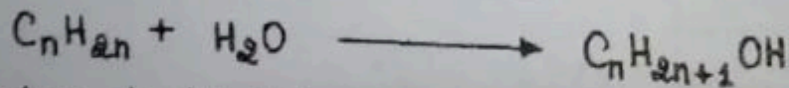
a) Préciser la classe des deux alcools B et B'; en déduire la formule de l'alcène A sachant que celui-ci contient cinq carbones.

b) Le rendement global des opérations de passage de A à D est 8%. Calculer la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10g de D.

2) A côté de D, on note la présence d'un composé organique à fonction acide E. Préciser la formule et le nom de E. 2,04g de E et 0,80g d'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole. Cette expérience permet-elle de vérifier la formule brute de E ?

Solution abrégée

1) a) classe des alcools B et B'



B est un alcool tertiaire.

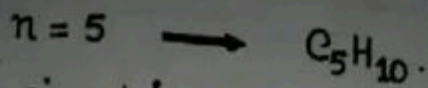
L'énoncé indique que D réagit avec le réactif de Schiff, ceci montre qu'il s'agit bien d'un aldéhyde. Il provient de l'oxydation d'un alcool primaire B'.

Formule de l'alcène A

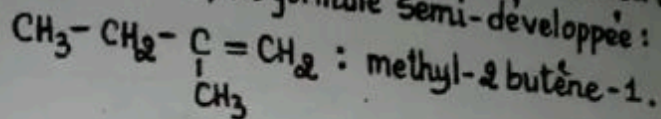
Le corps A est un alcène comportant 5 carbones :

203

203

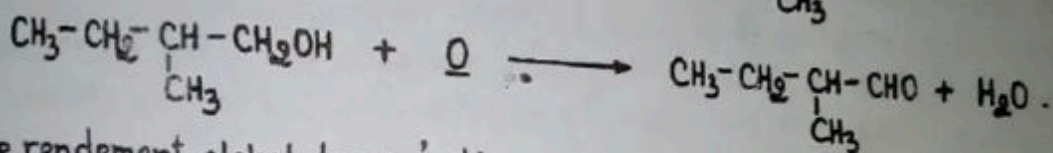
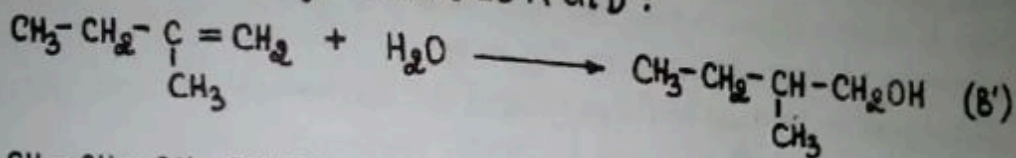


Il existe cinq alcènes de formule brute  $C_5H_{10}$ .  
L'hydratation de A, donne un alcool primaire et un alcool tertiaire; il s'agit donc du méthyl-2-butène-1, de formule semi-développée :



b) Calcul de la masse de l'alcène A

Equations de transformation de A en D :



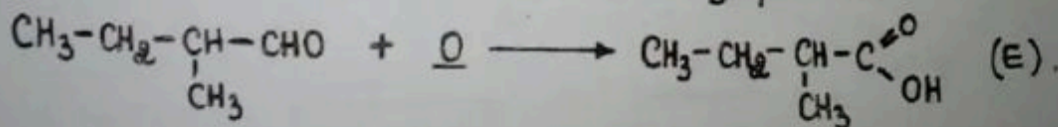
Le rendement global des opérations est :

$$r = \frac{m_D}{m_A} = \frac{m_D}{m_A \cdot M_D} \implies m_A = \frac{m_D}{r \cdot M_D}$$

d'où : 
$$m_A = \frac{M_A \cdot m_D}{M_D \cdot r} \implies m_A \approx 102g$$

2) Formule et nom de E

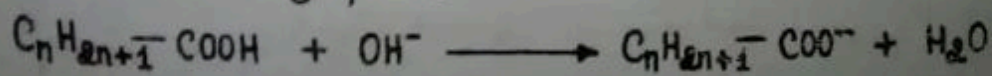
Une partie de D s'oxyde en acide carboxylique E.



E est l'acide méthyl-2-butanoïque.

Vérification de la formule E

La réaction de dosage peut s'écrire :



ou



On a :  $\frac{2,04}{M_E} = \frac{0,8}{M_{\text{NaOH}}} \longrightarrow \boxed{M_E = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$

D'autre part :  $M_E = 14n + 32 \longrightarrow n = \frac{M_E - 32}{14} = 5$

$n = 5 \longrightarrow \boxed{C_5H_{10}O_2}$

L'expérience permet donc de vérifier la formule brute de E.

Problème 4 : (Sujet de Bac, REIMS 1982).

On fait réagir l'acide éthanóique sur un alcool A saturé, non cyclique. L'ester B obtenu a une masse molaire  $M = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1°) Déterminer la formule brute de l'ester B.
- 2°) Déterminer la formule brute de l'alcool A. Ecrire les formules semi-développées possibles et préciser les noms correspondants.
- 3°) On réalise par ailleurs l'oxydation ménagée de l'alcool A par une solution acidifiée de permanganate de potassium. Le produit obtenu ne colore pas le réactif de Schiff.
- a) Quelle est la nature exacte de l'alcool A ?
- b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool A par l'ion permanganate.

Solution abrégée

1°) Formule brute de l'ester B.

B est un ester de formule brute  $C_nH_{2n}O$  :

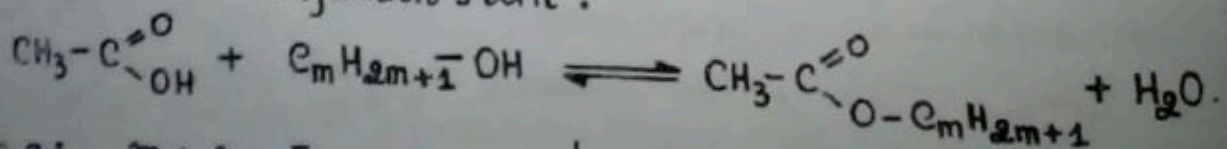
$$M = 14n + 32 \longrightarrow n = \frac{M - 32}{14} = \frac{102 - 32}{14}$$

d'où :  $\boxed{n = 5}$

La formule brute de B est donc :  $\boxed{C_5H_{10}O_2}$

2°) Formule brute de l'alcool A.

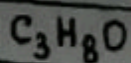
La réaction d'estérification s'écrit :



On a :  $m + 2 = 5 \longrightarrow \boxed{m = 3}$

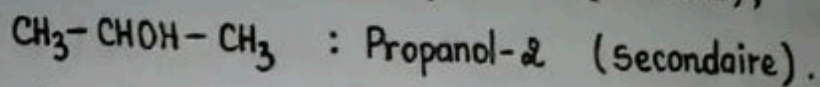
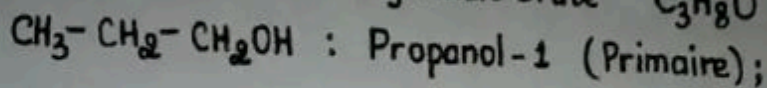
205  
205

La formule brute de l'alcool est donc :



Formules semi-développées possibles de A.

Il existe deux alcools de formule brute  $C_3H_8O$  :

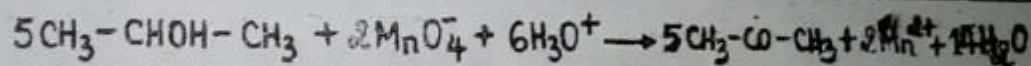
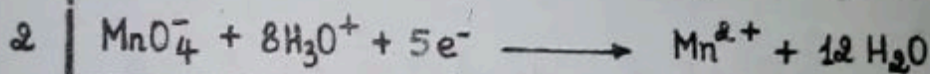


3) a) Nature exacte de A

Le test négatif au réactif de Schiff, montre que le produit de l'oxydation est une cétone.

A est donc un alcool secondaire : le propanol-2.

b) Equation-bilan de la réaction d'oxydation de A par l'ion  $MnO_4^-$



Problème 10 : (Sujet du Bac C-E, Lyon 1988)

On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse  $m = 3,11$  g de cet acide dans de l'eau pure ; la solution obtenue a un volume  $V = 1$  l. On prélève un volume  $V_A = 10$  cm<sup>3</sup> que l'on dose à l'aide  $\Gamma$ .

d'une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration  $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume  $V_B = 8,4 \text{ cm}^3$  de solution d'hydroxyde de sodium.

1) Calculer la concentration  $C_A$  de la solution acide.

2) En déduire la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.

3) a) On fait agir sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ , par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

b) On fait agir sur l'acide A un agent déshydratant puissant, le décaoxyde de tétraphosphore  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

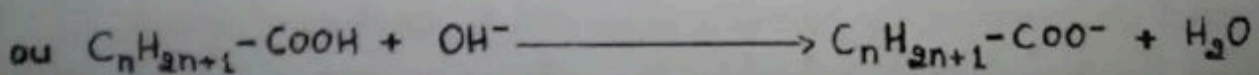
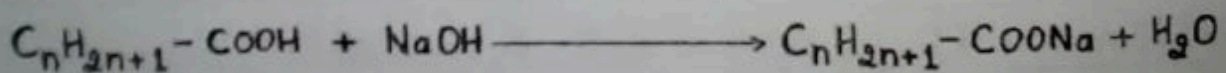
c) On fait agir sur l'acide A un alcool, le butanol-1. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

Rép: 1)  $C_A = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ; 2)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

### Résolution

1) Calcul de la concentration  $C_A$  de la solution acide

L'équation de la réaction acido-basique s'écrit:



L'équivalence acido-basique se traduit par la relation:

$$C_A V_A = C_B V_B \longrightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 8,4}{10}$$

$$C_A = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

207

207

### 3) Formule et nom de l'acide A

Déterminons d'abord la masse molaire de l'acide.

Par définition, on a:  $C_A = \frac{n_A}{V}$  ; or :  $n_A = \frac{m}{M}$

$$\text{donc : } C_A = \frac{m}{M \cdot V} \implies M = \frac{m}{C_A \cdot V} = \frac{3,11}{4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1} = 74,04$$

$$\boxed{M = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

D'autre part, la formule brute de l'acide étant  $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$ , sa masse molaire est :

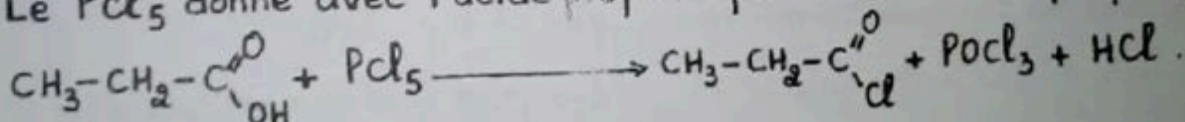
$$M = 14n + 46 \implies n = \frac{M - 46}{14} = \frac{74 - 46}{14} = 2 \implies \boxed{n = 2}$$

La formule brute de A est donc :  $\boxed{C_3H_6O_2}$

Sa formule semi-développée est :  $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$  : acide propanoïque.

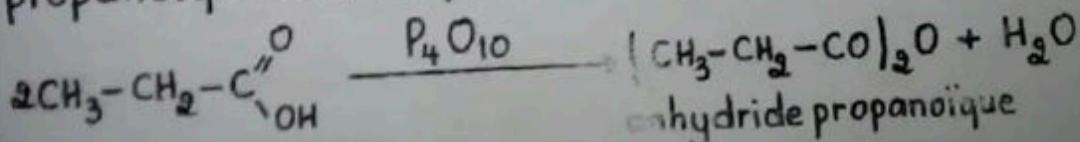
#### 3) a) Action de $PCl_5$ sur A

Le  $PCl_5$  donne avec l'acide propanoïque le chlorure de propanoyle :



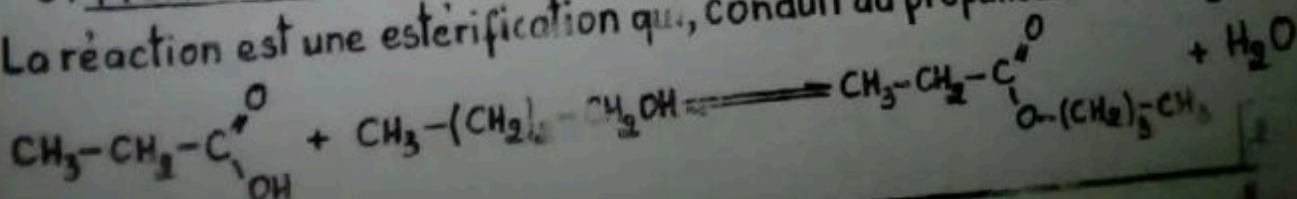
#### b) Action de $P_4O_{10}$ sur A

Par chauffage et en présence d'un déshydratant ( $P_4O_{10}$ ), l'acide propanoïque se transforme en anhydride propanoïque :



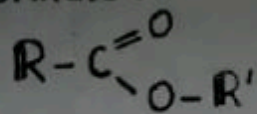
#### c) Action de butanol-1 sur A

La réaction est une estérification qui, conduit au propanoate de butyle :



Problème 11: (sujet du Bac D, La Réunion 1986)

Un ester A a pour formule :



R et R' étant des radicaux alkyles  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

La masse molaire de cet ester A est  $M = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.

1) Écrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2) Le composé B obtenu est acide carboxylique. On en prélève une masse  $m = 1,5 \text{ g}$  que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé  $V = 12,5 \text{ cm}^3$  de la solution d'hydroxyde de sodium.

a) Quelle est la masse molaire du composé B ?

b) Donner sa formule semi-développée et son nom.

3) a) Déterminer la formule brute du composé C et donner ses différents isomères.

b) En déduire les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donner dans chaque cas envisagé le nom de l'ester.

4) L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H. un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de Schiff.

a) Quels sont la formule semi-développée le nom de D ?

b) Quel est le composé C ?

c) Donner maintenant la formule semi-développée de l'ester.

Rép: 2) a)  $M_B = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  (acide éthanoïque)

209

3) a)  $C_4H_{10}O$  : 4 alcools isomères.

4) c) Ester :  $CH_3-COO-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-CH_3$

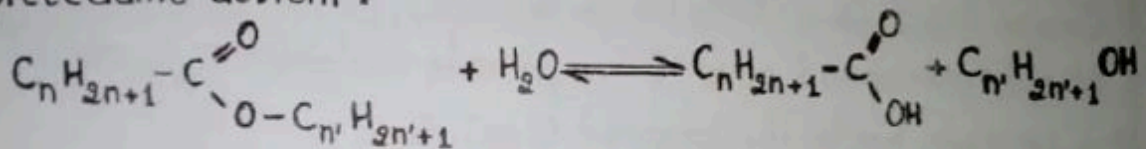
### Résolution

1) Équation de la réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'un ester conduit à la formation d'un alcool et d'un acide :

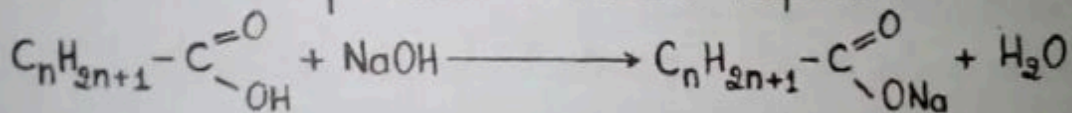


R et R' étant des radicaux alkyles  $-C_nH_{2n+1}$ , la réaction précédente devient :



2) a) Calcul de la masse molaire du composé B.

L'acide B est dosé par la soude suivant l'équation :



Le nombre de moles de l'acide est donnée par l'équivalence acido-basique :

$$N_a V_a = N_b V_b \iff C_a V_a = C_b V_b$$

$$\text{soit } n_a = C_a V_a = C_b V_b = 2 \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{donc : } \underline{\underline{n_B = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}}$$

D'autre part :

$$n_B = \frac{m}{M} \implies M = \frac{m}{n_B} = \frac{1,5}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 60$$

D'où

$$\boxed{M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

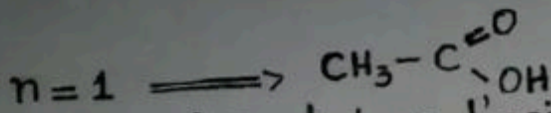
b) Formule semi-développée et nom de l'acide B

240  
210

La formule générale de B étant :  $C_nH_{2n+1}-COOH$ ,

sa masse molaire est :

$$M = 14n + 46 \implies n = \frac{M - 46}{14} = \frac{60 - 46}{14} = 1$$



Le composé B est donc l'acide éthanoïque (acide acétique)

3) a) Formule brute et isomère de C

La masse molaire de l'ester est :

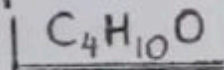
$$M = 14(n+n') + 46 \implies n+n' = \frac{M - 46}{14} = \frac{116 - 46}{14} = 5$$

donc  $n+n' = 5$ .

Comme  $n = 1 \implies n' = 5 - 1 = 4$

ce qui correspond pour C la formule molaire :  $C_4H_9OH$ .

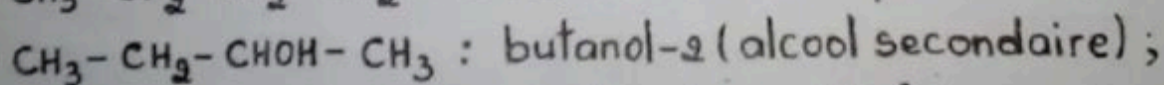
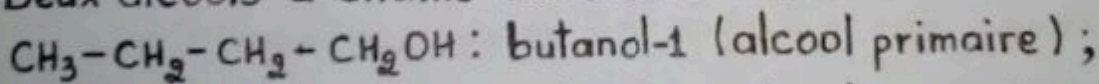
La formule brute du composé C est donc :



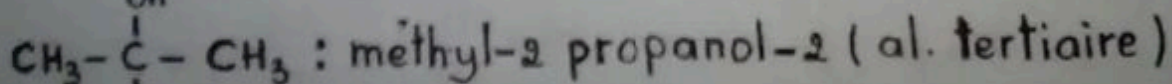
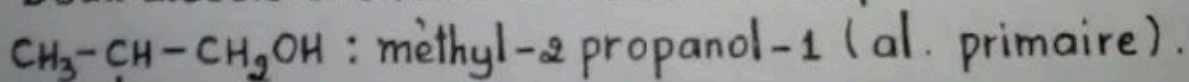
Différents isomères de C

Il existe quatre alcools répondant à la formule brute :  $C_4H_{10}O$ .

- Deux alcools à chaîne carbonée linéaire :



- Deux alcools à chaîne carbonée ramifiée :

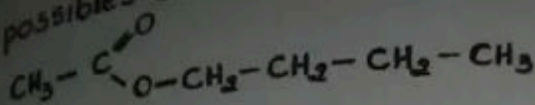


b) Formules semi-développées possibles pour l'ester

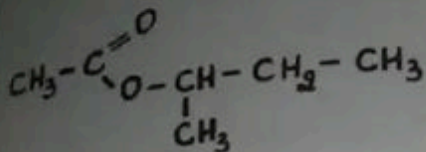
utilise, on obtient les formules semi-développées

Suivant

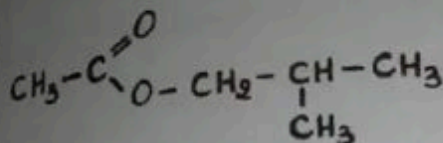
possibles de l'ester :



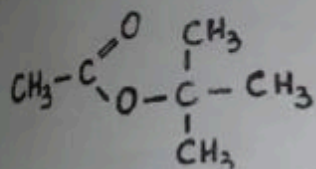
: éthanoate du butyle



: éthanoate de méthyl-1 propyle



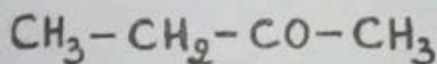
: éthanoate de méthyl-2 propyle



: éthanoate de diméthyl-1,1 éthane

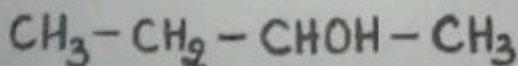
4.) a) Formule semi-développée et nom de D

Le composé D donne un précipité jaune avec la D.N.P.H et est sans action sur le réactif de schiff : c'est donc une cétone (produit de l'oxydation de l'alcool secondaire : le butanol-2). D est donc le butanone de formule semi-développée :



b) Nature du composé C

Seul un alcool secondaire peut donner une cétone par oxydation. Le composé C, est donc le butanol-2 :



c) Formule semi-développée de l'ester A

D'après ce qui précède, A est l'ester de l'acide éthanoïque.

212

212

# 6 LES AMINES

## L'essentiel du cours

### 1) Définition

Les amines sont les Corps obtenus par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) par des groupes carbonés, alkyle ou aryle.

### 2) Différentes classes d'amines

Comme les alcools, on distingue trois classes d'amines : Les amines primaires, secondaires et tertiaires.

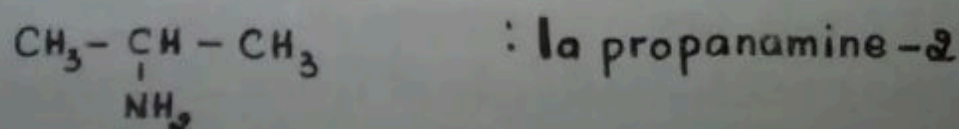
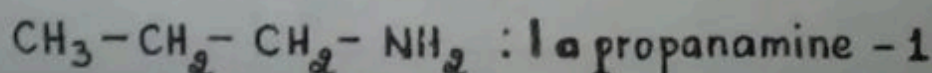
classe	Primaire	Secondaire	tertiaire
Formule	$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R}' \\   \\ \text{R}'' \end{array}$

### 3) Nomenclature

#### a) Amines primaires $\text{R}-\text{NH}_2$

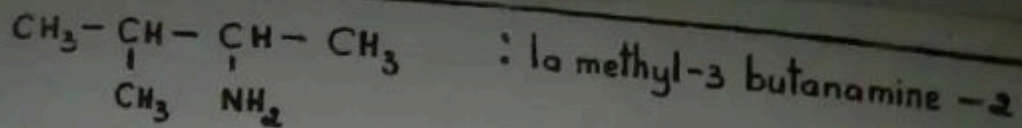
Pour nommer une telle amine, on part du nom de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par la terminaison « amine » suivie du numéro de l'atome de carbone porteur du groupe  $-\text{NH}_2$ . La numérotation de la chaîne est telle que ce carbone ait le plus petit numéro possible.

#### Exemples :



213

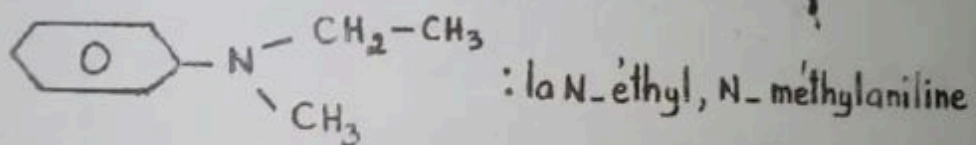
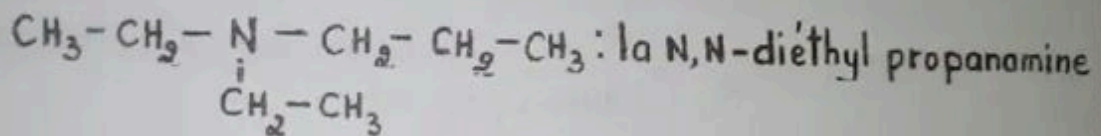
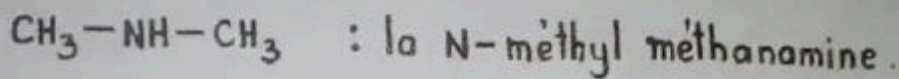
213



### b) Amines Secondaires et tertiaires

On recherche d'abord celui des groupes R, R' et R'' qui possède de la chaîne la plus longue, et l'on forme, à partir de cette chaîne, le nom de l'amine primaire correspondante. Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant de celui de l'amine, précédés de la lettre N pour indiquer qu'ils sont liés à l'atome d'azote.

#### Exemples



# AMIDES

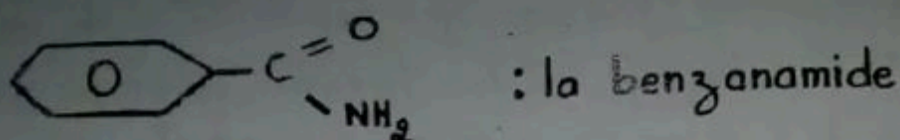
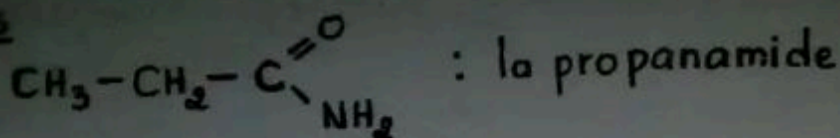
## 1) Définition

Les amides dérivent des acides carboxyliques par remplacement du groupe -OH par un groupe -NH<sub>2</sub>, -NHR ou -N $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$

## 2) Nomenclature

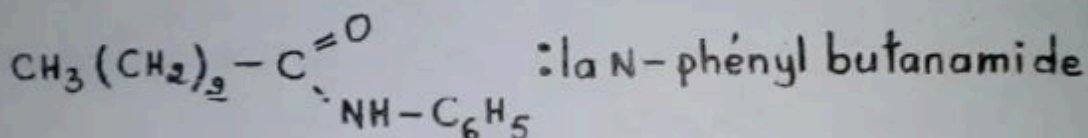
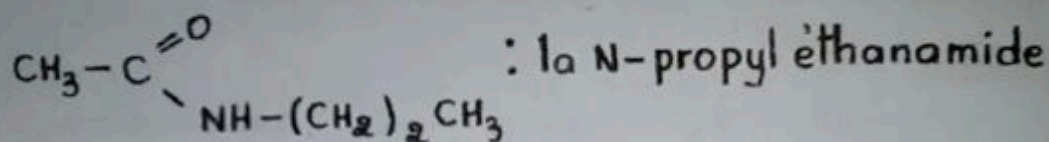
Le nom d'une amide R-CONH<sub>2</sub> dérive directement de celui de l'acide correspondant par suppression du mot acide et remplacement de la terminaison « oïque » par « amide ».

Exemples



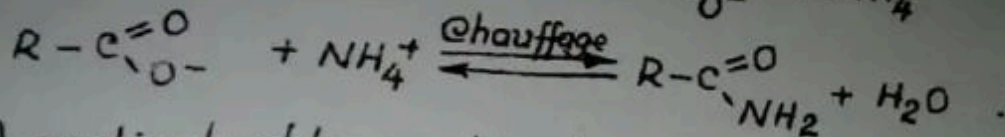
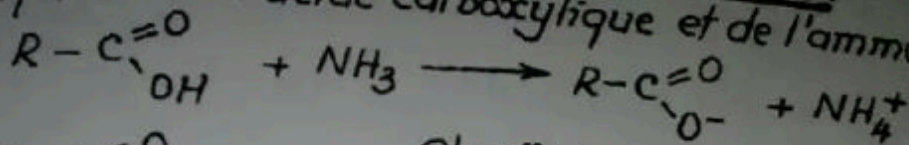
Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyle ou aryle, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyl ou N-aryl.

Exemples

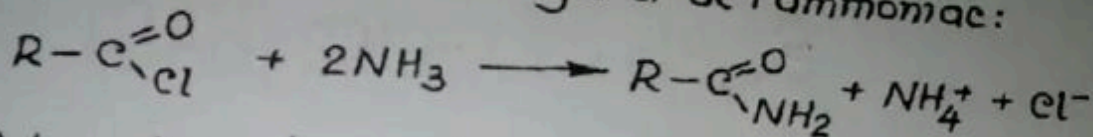


• Préparation des amides non substitués :

- A partir d'un acide carboxylique et de l'ammoniac :

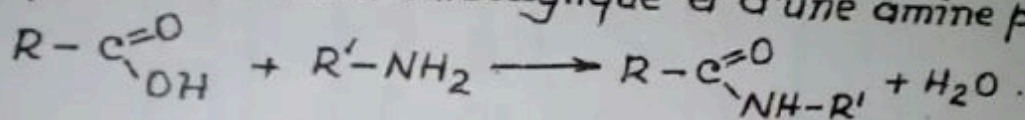


- A partir du chlorure d'acyle et de l'ammoniac :

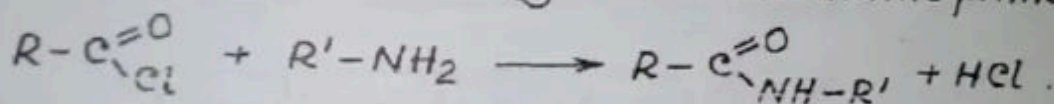


• Préparation des amides monosubstitués :

- A partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire :

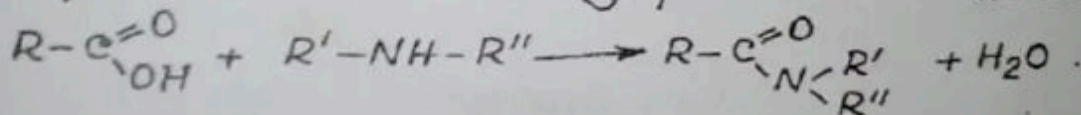


- A partir du chlorure d'acyle et d'une amine primaire :

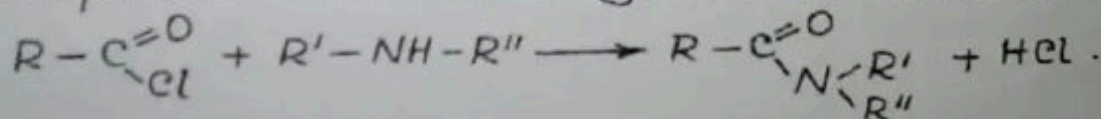


• Préparation des amides disubstitués :

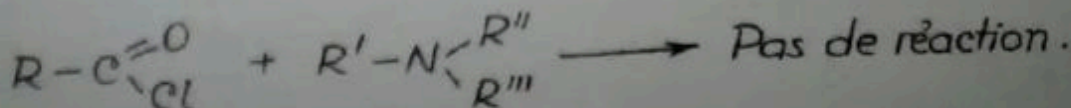
- A partir d'un acide carboxylique et d'une amine secondaire :



- A partir d'un chlorure d'acyle et d'une amine secondaire :



Remarque : Les chlorures d'acyle ne réagissent pas sur les amines tertiaires, car aucun proton  $H^+$  ne peut être expulsé pour conduire à l'amide :



Sujets d'Examen (BAC)

<sup>le</sup> **BAC**

<sup>en</sup> **POCHE**

Les amines

# Exercices et problèmes

## Ce qu'il faut savoir

Corrigés - type des sujets d'Examen

Problème 1 : (Extrait du Bac, SM/SE, Guinée 2006)

Dans une solution contenant 0,59g d'une monoamine primaire saturée, on verse 20ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  pour obtenir l'équivalence.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine et l'acide.

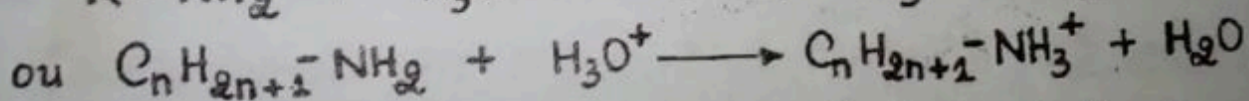
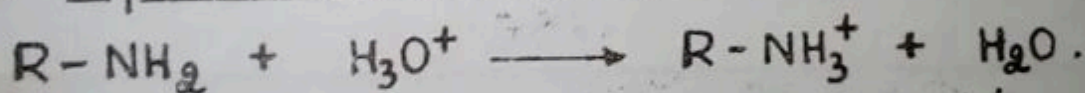
b) Calculer la masse molaire de l'amine. En déduire sa formule moléculaire.

c) Quelles sont les formules semi-développées et les noms des composés compatibles avec cette formule moléculaire ?

Rep : b)  $M = 59 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ , quatre isomères.

### Résolution

a) Equation-bilan de la réaction :



b) Masse molaire et formule moléculaire de l'amine.

A l'équivalence, on a :

$$n_A = n_B \implies C_A V_A = \frac{m}{M}$$

d'où :

$$M = \frac{m}{C_A V_A}$$

248

$$AN : M = \frac{0,59}{0,5 \times 20 \cdot 10^{-3}} \implies$$

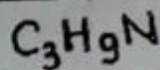
$$M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'autre part :

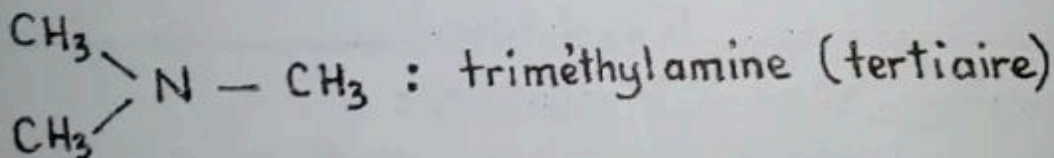
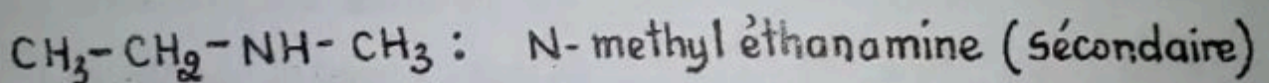
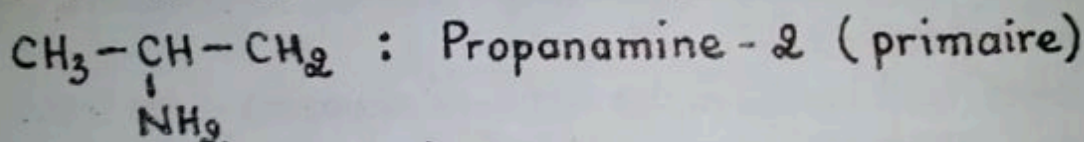
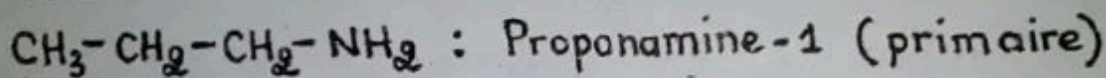
$$M = 14n + 17 \implies n = \frac{M - 17}{14}$$

$$n = 3$$

D'où la formule moléculaire de l'amine :



c) Formules semi-développées et noms des isomères



Problème 2 : (Extrait du Bac, SM/SE, Guinée 2008).

Un carbure d'hydrogène à liaison multiple est saturé par addition d'un volume égal d'hydrogène mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

a) A quelle série homogène appartient ce carbure d'hydrogène ? Quelle est la formule générale des carbures de cette série homogène ?

b) L'action de 0,85g d'ammoniac sur 2,1g du carbure d'hydrogène ci-dessus, donne un composé saturé A.

Déterminer la formule brute, la masse moléculaire exacte et le nom de A.

c) Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.

d) Quelle masse de A obtient-on par action de 3,4g d'ammoniac sur le carbure ci-dessus ?

e) Dans une solution contenant 1,18g/l de A, on verse 20cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  pour obtenir l'équivalence. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre A et l'acide.

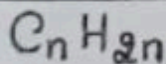
f) Quel est le volume de la solution de A qui a réagi ?

Rep: a) Alcène :  $C_n H_{2n}$ , b)  $C_3 H_9 N$ ,  $M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

c) 4 isomères ; d)  $m_A = 118 \text{ g}$  ; f)  $V_A = 20 \text{ cm}^3$ .

Résolution

a) Série homologue et formule générale du carbure saturé à volume égal d'hydrogène, le carbure d'hydrogène appartient à la série des alcènes de formule générale :



b) Formule brute, masse molaire et nom de A.

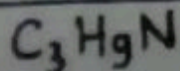
L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



$$\text{On a: } n_{C_n H_{2n}} = n_{NH_3} \implies \frac{2,1}{14n} = \frac{0,85}{17}$$

$$n = \frac{2,1 \times 17}{14 \times 0,85} = 3 \implies \underline{\underline{n = 3}}$$

D'où la formule brute de A :



220

La masse molaire exacte de A est :

$$M = 3 \times 12 + 9 + 14 = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) Formules semi-développées et noms des isomères de A.

Voir l'exercice précédent (Bac 2006)

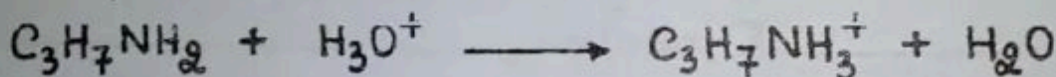
d) Calcul de la masse de A.

$$\text{On a : } n_A = n_{\text{NH}_3} \implies m_A = M_A \times \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}$$

$$m_A = 59 \times \frac{3,4}{17} = 11,8 \text{ g}$$

$$m_A = 11,8 \text{ g}$$

e) Equation-bilan de la réaction entre A et HCl



f) Calcul du volume de la solution de A.

La concentration de la solution de A utilisée est :

$$C_A = \frac{m}{MV} = \frac{1,18}{59 \times 1} \implies \underline{C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

A l'équivalence, On a :

$$C_A V_A = C_a V_a \implies V_A = \frac{C_a V_a}{C_A}$$

$$\text{d'où : } \underline{V_A = 20 \text{ cm}^3}$$

Probleme 3: (Extrait du Bac, SM/SE Guinée 2010).

Une amine aliphatique à chaîne saturée A contient en masse 19,2% d'azote.

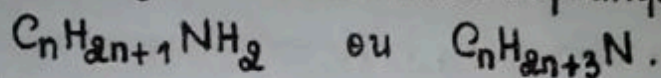
a) Quelle est sa formule brute ?

- b) Ecrire la formule semi-développée et le nom de chacune des amines correspondant à cette formule brute.
- c) Sachant que A est chiral, représenter ses stéréoisomères.
- d) Une solution de A de concentration  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 11,8$ . En déduire la constante d'acidité du couple acido-basique.

### Résolution

a) Formule brute de A.

La formule générale des amines aliphatique saturées est :



$$\text{On a : } \%N = \frac{14}{M} \times 100 \implies M = \frac{14}{\%N} \times 100$$

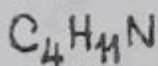
$$M = \frac{14}{19,2} \times 100 \approx 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'autre part :

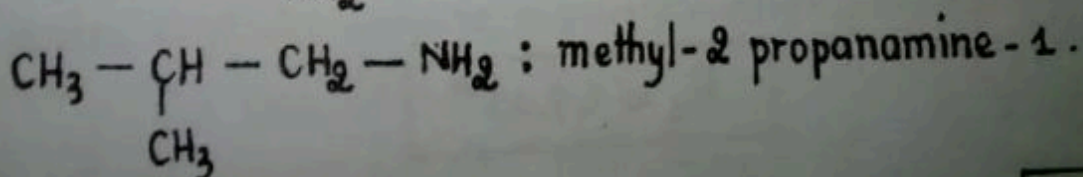
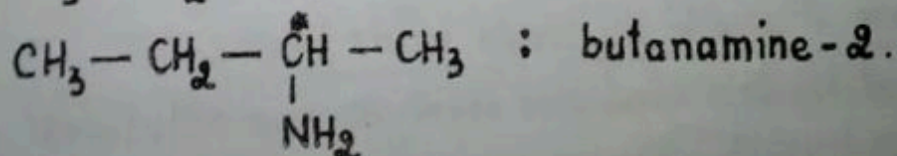
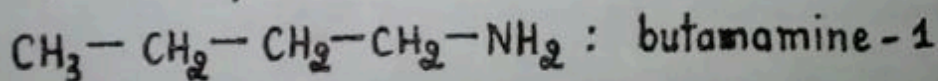
$$M = 14n + 17 \implies n = \frac{M - 17}{14} = 4.$$

D'où la formule brute de A.

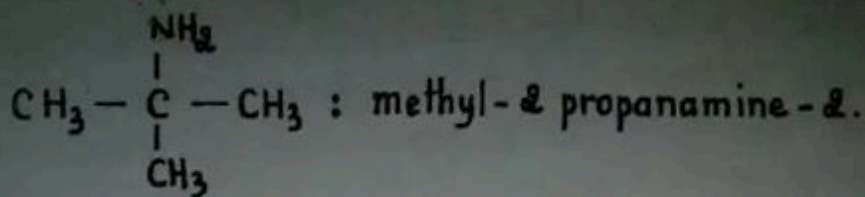


b) Formules semi-développées et noms des amines isomères.

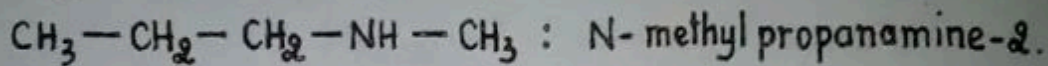
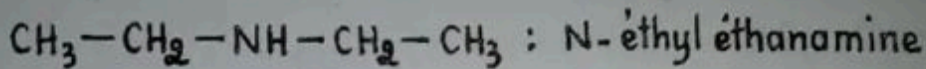
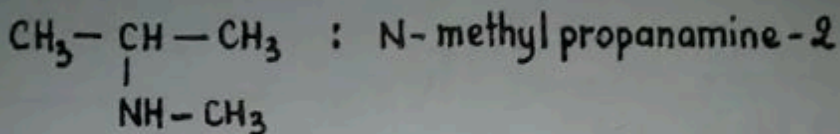
\* 4 amines primaires :



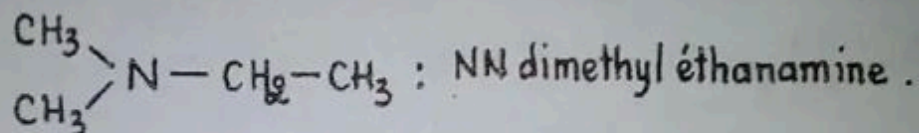
222



\* 3 amines secondaires :

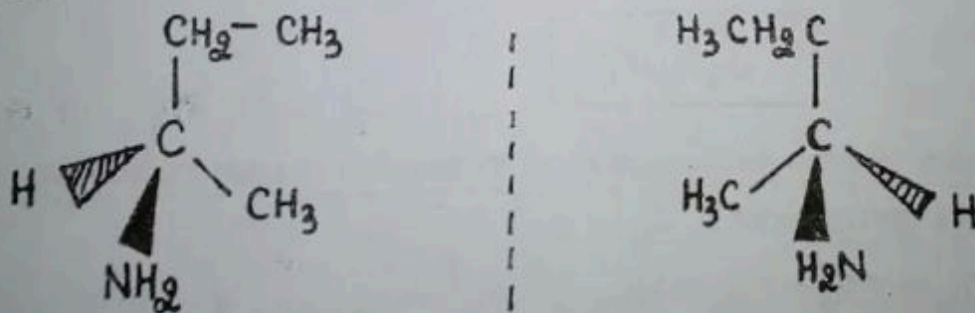


\* Une amine tertiaire :



c) stéréoisomères de A

La butanamine-2 contient un carbone asymétrique, elle est donc chirale. Elle présente deux stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir.



d) Constante d'acidité du couple acide / base.

En appliquant les lois générales relatives aux solutions aqueuses, on trouve :

$$K_A \approx 1,9 \cdot 10^{-11}$$

## Exercices et problèmes

Problème 4: (Sujet du Bac D, Bordeaux 1987)

On considère une mono-amine primaire saturée B contenant 23,7% en masse d'azote. On notera  $\text{HB}^+$  son acide conjugué

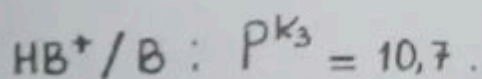
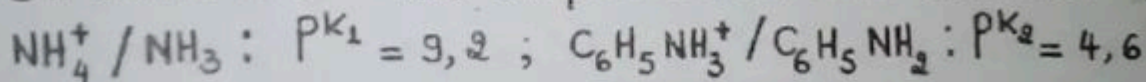
1) a) Ecrire la formule générale d'une amine primaire saturée comportant  $x$  atomes de carbone, puis la mettre sous la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ . Exprimer  $y$  en fonction de  $x$ .

b) Déterminer  $x$  pour l'amine B à partir du pourcentage d'azote et de la formule générale obtenue en a).

c) Donner les formules sémi-développées possibles de B, et donner leur nom.

d) Identifier B, sachant que l'atome de Carbone relié à N est lié à deux autres atomes de Carbone.

2) On donne le  $\text{pK}_a$  des couples acide/base suivants:



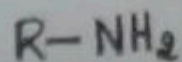
Classer les amines par force basique croissante.

Classer les acides conjugués par force acide croissante.

### Résolution

1) a) Formule générale des amines primaires

Une amine primaire saturée a pour formule générale :

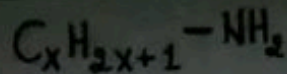


où R est un groupe alkyle:  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

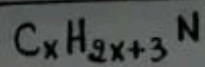
En désignant par  $x$  le nombre d'atomes de carbone,

224  
224

On obtient :



On en déduit la formule brute  $C_x H_y N$  :



avec

$$\underline{\underline{y = 2x + 3}}$$

N.B : Cette formule brute est valable non seulement pour les amines primaires mais aussi pour les amines secondaires ou tertiaires saturées aliphatiques.

b) Détermination de x :

Le pourcentage en masse d'azote est :

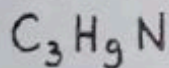
$$\% N = \frac{14}{M} \times 100 \implies \frac{14}{\% N} = \frac{M}{100}$$

La masse molaire de l'amine est :

$$M = 14x + 3 + 14 \implies M = 14x + 17$$

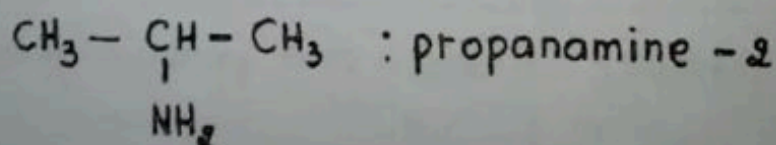
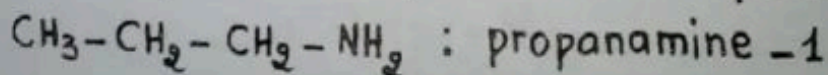
$$\text{donc : } \frac{14}{23,7} = \frac{14x + 17}{100} \implies \underline{\underline{x = 3}}$$

La formule brute de l'amine est donc :



c) Formules semi-développées possibles de B et leur nom

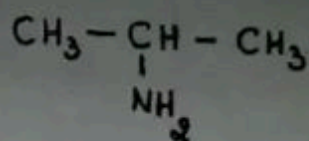
Il existe deux amines primaires répondant à cette formule brute



d) Formule exacte de l'amine B

L'atome de carbone relié à N étant lié à deux autres

atomes de carbones, il apparaît immédiatement que B est la propanamine -2:



2.) Voir chapitre I (Acides et bases en solutions aqueuses)

### Problème 5 :

1.) Quelle est la formule générale  $C_xH_yN$  d'une amine aromatique ne comportant qu'un seul cycle ?

Exprimer  $x$  et  $y$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.

2.) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08% .

a.) Déterminer  $n$ .

b.) Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.

3.) L'un de ces isomères est une amine secondaire.

Quel produit obtient-on lorsqu'on le traite par du chlorure d'éthanoyle ?

Quelle quantité minimale d'amine faut-il utiliser pour qu'elle réagisse totalement sur 0,1 mol de chlorure d'éthanoyle . Écrire l'équation-bilan de la réaction.

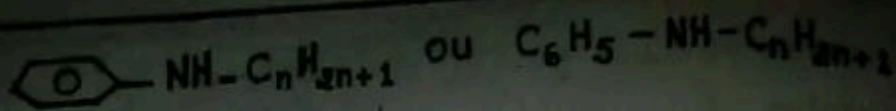
Rép: 1.)  $C_{n+6}H_{2n+7}N$  ; 2.) a.)  $n = 1$

### Résolution

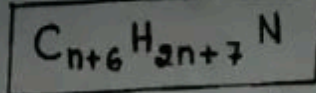
1) Formule générale des amines aromatiques à un seul cycle

La formule générale d'une amine aromatique comportant un seul cycle est de la forme :

226  
226



une telle amine a donc pour formule brute  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ :



Avec :  $\underline{x = n+6}$  et  $\underline{y = 2n+7}$

2) a) Determination de n

Le pourcentage en masse d'azote est :

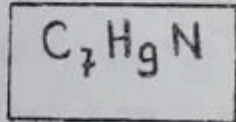
$$\% \text{N} = \frac{14}{M} \times 100 \implies \frac{14}{\% \text{N}} = \frac{M}{100}$$

La masse molaire de l'amine est

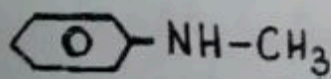
$$M = 14n + 6 \cdot 12 + 7 + 14 \implies M = 14n + 93$$

Donc :  $\frac{14}{13,08} = \frac{14n + 93}{100} \implies \underline{n = 1}$

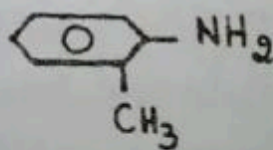
d'où la formule brute :



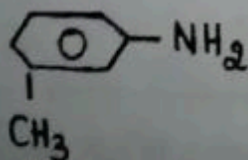
b) Formules développées des différents isomères



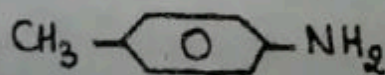
N-methyl aniline



methyl-2 aniline



methyl-3 aniline



methyl-4 aniline

Il existe donc quatre amines aromatiques de formule  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ .

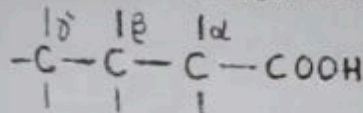
# Acides $\alpha$ -aminés et protéines

## L'essentiel du cours

### 1) Définition

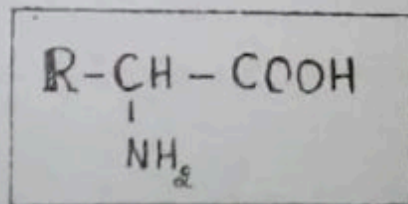
Un acide aminé ou un amino-acide est un composé bifonctionnel possédant à la fois une fonction acide carboxylique  $-\text{COOH}$  et une fonction amine  $-\text{NH}_2$ .

La place de ce dernier substituant est indiquée par une lettre grec :



un acide  $\alpha$ -aminé est un acide aminé dans lequel les deux groupes fonctionnels sont fixés sur le même atome de carbone (Carbone en  $\alpha$ ).

La formule générale des acides  $\alpha$ -aminés naturels est :



### 2) Nomenclature

Les acides  $\alpha$ -aminés naturels sont en général désignés par leurs noms usuels, employés en biochimie. On peut néanmoins leur appliquer aussi la nomenclature systématique (U.I.C.P.A) :

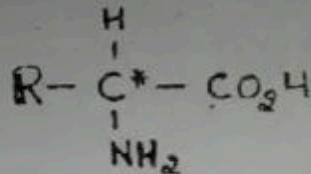
On recherche le nom de l'acide carboxylique de même squelette carboné, puis on intercale le mot « amino- $\alpha$  » après le mot acide

225

### 3) Stereochimie des acides $\alpha$ -aminés

#### a) Chiralité et activité optique

Toutes les molécules d'acides  $\alpha$ -aminés autres que la glycine sont chirales, car leur atome de carbone en  $\alpha$  est asymétrique.



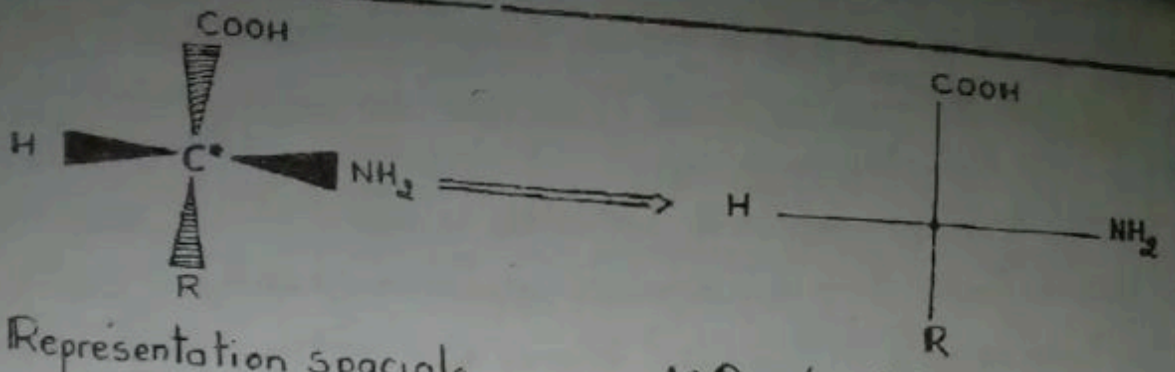
Les acides  $\alpha$ -aminés étant des molécules chirales, ils sont optiquement actifs (principe de PASTER) et peuvent exister sous formes énantiomères : l'une dextrogyre et l'autre lévogyre.

#### b) Représentation de FISCHER: configuration D et L

Le chimiste allemand Emil FISCHER a proposé une représentation plus simple des atomes de carbone tétraédrique ; dite représentation de Fischer. dans le cas des acides  $\alpha$ -aminés. L'atome considéré est l'atome de carbone en  $\alpha$ , qui est en général asymétrique (sauf dans le cas de la glycine).

Cet atome étant placé dans le plan de la figure :

- On place la chaîne contenant le groupe R- dans un plan vertical ; Le groupe -COOH étant situé vers le haut de façon à ce que :
  - les liaisons  $\text{C}^*-\text{R}$  et  $\text{C}^*-\text{COOH}$  pointent vers l'arrière,
  - les liaisons  $\text{C}^*-\text{H}$  et  $\text{C}^*-\text{NH}_2$  pointent vers l'avant
- On projette ensuite les quatre liaisons dans le plan de la figure pour obtenir la représentation de Fischer.



a) Représentation spatiale

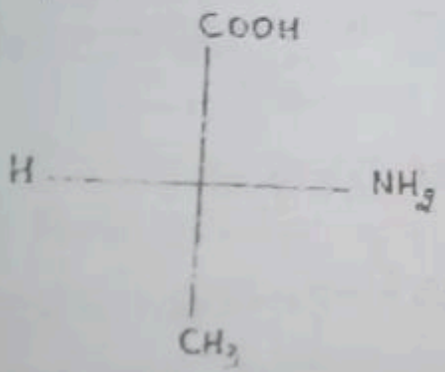
b) Représentation de Fischer

La représentation de Fischer permet de définir les configurations D et L pour un acide  $\alpha$ -aminé.

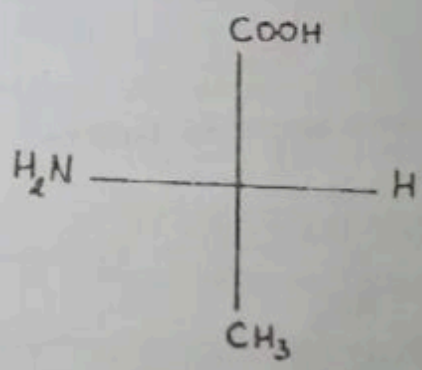
On dit que : un acide  $\alpha$ -aminé a :

- la configuration D, si le même groupe  $-NH_2$  figure à droite dans la représentation de Fischer ;
- la configuration L, si le groupe  $-NH_2$  figure à gauche dans la représentation de Fischer.

Exemple :



la D-alanine



la L-alanine

NB :

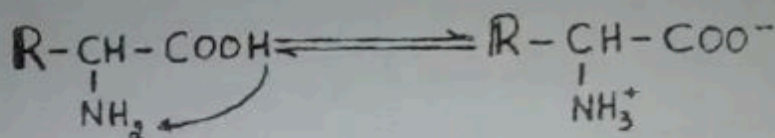
- un acide  $\alpha$ -aminé de configuration D, a pour énantiomère l'acide  $\alpha$ -aminé de configuration L.
- les acides  $\alpha$ -aminés naturels ont tous la configuration L.
- Dans une représentation de Fischer le groupe  $-COOH$  est

toujours en haut et le groupe R - toujours en bas.

#### 4) Propriétés acido-basiques des acides $\alpha$ -aminés

##### a) Couples acide/base

En solution aqueuse, un acide  $\alpha$ -aminé existe essentiellement sous la forme d'un ion dipolaire appelé amphion ou « Zwitterion ». Cet ion résulte du transfert interne d'un proton de la forme acide -COOH sur la forme basique -NH<sub>2</sub>.



Au point de vue acide-basique, l'amphion (forme non ionique) peut être considéré :

- soit comme une base susceptible de capter un proton :



- soit comme un acide susceptible de céder un proton :



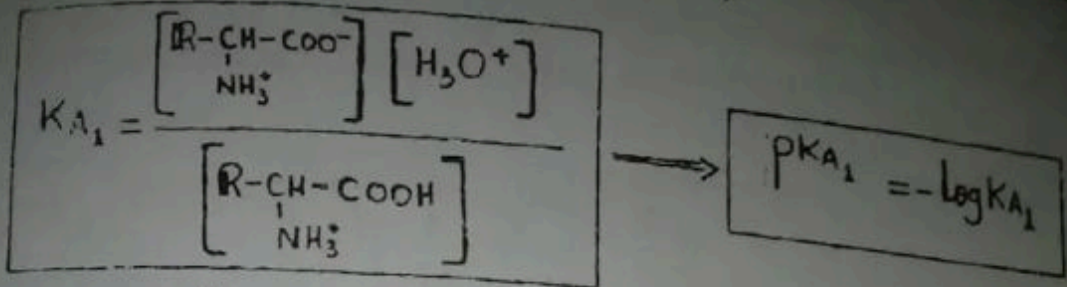
L'amphion étant une espèce à la fois acide et basique est dit ampholyte ou substance amphotère.

Deux couples acide/base caractérisent donc les propriétés acide et basique d'un acide  $\alpha$ -aminé et pour chacun d'eux on définit une constante d'acidité  $K_A$  et un  $pK_A$ .

##### - Couple cation/Zwitterion

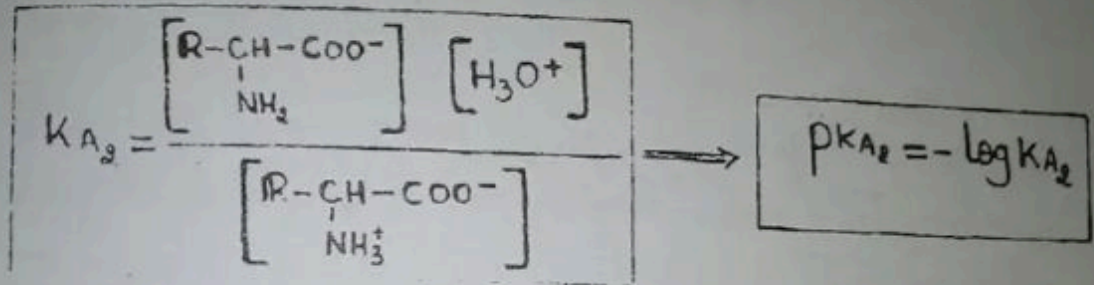
Le Zwitterion joue le rôle de la base et le cation et de son

acide conjugué :



- Couple Zwitterion / anion

Le Zwitterion est l'acide et l'anion est sa base conjuguée :



L'ordre de grandeur de ces pK<sub>A</sub> est :

$$\underline{\text{p}K_{A_1} \approx 2} \quad \text{et} \quad \underline{\text{p}K_{A_2} \approx 9}$$

b) Domaines de prédominance.

Dans toute solution aqueuse d'acide α-aminé, les trois espèces chimiques le cation, le Zwitterion et l'anion coexistent. En revanche les proportions de ces différentes espèces dépendent du pH de la solution.

Le tableau ci-dessous résume les domaines de prédominance des différentes espèces d'un acide α-aminé.

cation	$\text{p}K_{A_1}$	Zwitterion	$\text{p}K_{A_2}$	anion	pH
$\text{R-CH-COOH}$   $\text{NH}_3^+$		$\text{R-CH-COO}^-$   $\text{NH}_3^+$		$\text{R-CH-COO}^-$   $\text{NH}_2$	

232  
232

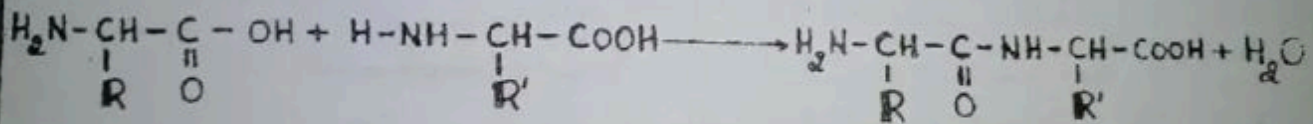
Au point isoélectrique, le cation et l'anion ont même concentration. On démontre que le  $p^H$  du point isoélectrique est égal à la demi-somme des  $pK_A$  des deux couples auxquels participe le Zwitterion :

$$p^H = \frac{1}{2} (pK_{A_1} + pK_{A_2})$$

## Acides $\alpha$ -aminés et protéines

### 1) Liaison peptidique

On appelle liaison peptidique le groupe  $-CO-NH-$  qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle  $-COOH$  d'une molécule d'acide  $\alpha$ -aminé et le groupe amino  $-NH_2$  d'une autre molécule d'acide  $\alpha$ -aminé.

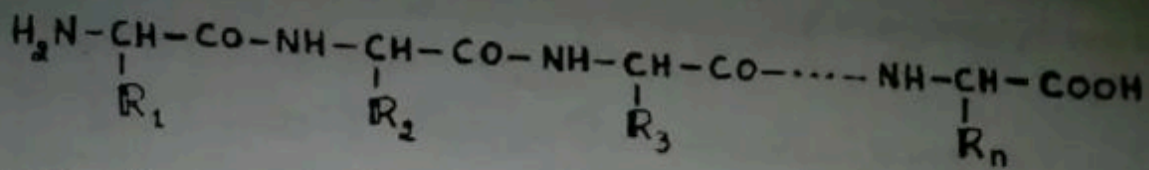


### 2) Les protéines et les peptides

a) Définition : les protéines sont des macromolécules formées par l'enchaînement d'acides  $\alpha$ -aminés reliés entre eux par une liaison peptidique.

On réserve le terme protéine aux molécules dont la masse molaire est supérieure à  $10^4$  g/mol. Les petites protéines de masse molaire inférieure à cette valeur, sont appelées peptides. La molécule obtenue par condensation de deux acides  $\alpha$ -aminés est un dipeptide. Par condensation de trois acides  $\alpha$ -aminés on obtient un tripeptide, etc...

La formule générale d'une protéine est :



b) Synthèse sélective d'un dipeptide

On appelle synthèse peptidique la suite de réactions chimiques qui conduisent à la formation d'un peptide ou d'une protéine à partir des acides  $\alpha$ -aminés constituants.

Pour obtenir un dipeptide donné, on doit :

- bloquer (on dit aussi désactiver ou protéger) les fonctions acide et amine qui doivent rester libre dans le dipeptide ;
- activer l'une des deux fonctions qui participent à l'établissement de la liaison peptidique ;
- régénérer les fonctions chimiques bloquées (déblocage).

• Bloquer ou protéger une fonction chimique, c'est la transformer de façon à la rendre moins réactive et à lui ôter toute possibilité de réaction dans la synthèse considérée.

• Activer une fonction chimique, c'est la transformer en une autre fonction chimique plus réactive.

- Blocage du groupe -COOH

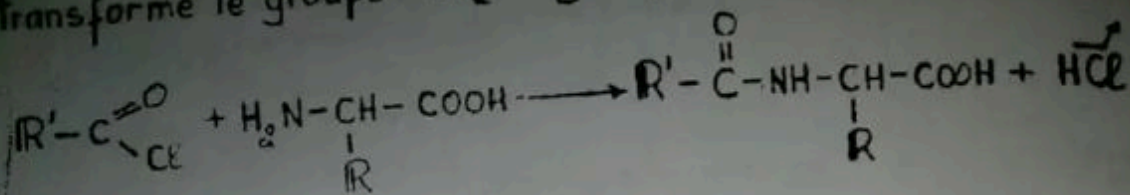
Une estérification permet de bloquer le groupe -COOH :

On traite l'acide  $\alpha$ -aminé par un excès de méthanol en présence d'acide sulfurique (catalyseur).



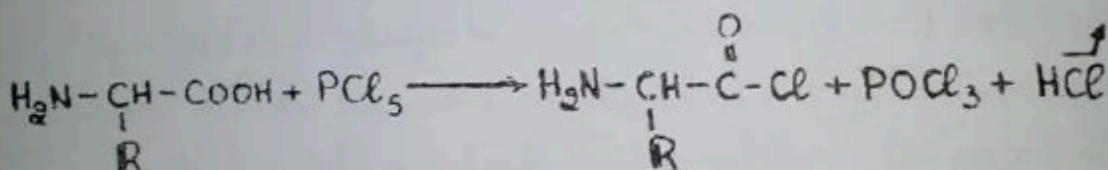
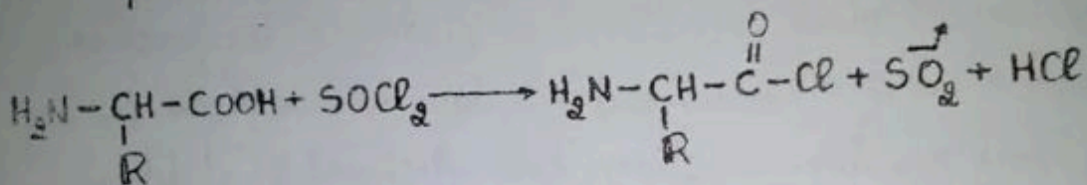
- Blocage du groupe -NH<sub>2</sub>

En faisant réagir l'acide  $\alpha$ -aminé sur un chlorure d'acyle, on transforme le groupe  $-NH_2$  en groupe amide :



### - Activation du groupe $-COOH$

Pour activer le groupe  $-COOH$ , on transforme l'acide carboxylique en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) ou du pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ) :



N.B : Le déblocage des groupes  $-COOH$  et  $-NH_2$ , pour obtenir le dipeptide, ne fait pas partie du programme de Terminales.

### 3.) Importance des protéines et des polypeptides

Les acides aminés et leurs polymères naturels (les protéines) jouent un rôle fondamental dans la constitution et le fondement des êtres vivants.

#### - Rôle structural

Certaines protéines fibreuses assurent le charpente des tissus animaux et végétaux.

#### - Rôle de vecteur d'information :

De nombreux polypeptides jouent le rôle d'hormones, c'est-à-dire de messenger à l'intérieur de l'organisme.

### Rôle catalytique

Les réactions métaboliques sont accélérées par des protéines appelées enzymes.

# Exercices et problèmes

## LES ACIDES $\alpha$ -AMINES

### Corrigés- type des sujets d'Examen

#### Problème 1: (Extrait du Bac, SM, Guinée 1998)

Une solution contient un acide  $\alpha$ -aminé inconnu, dont la molécule contient un radical monovalent R, ne comportant pas de liaisons multiples. On bloque sa fonction amine par action du méthanol. On prélève 20ml de la solution que l'on dose jusqu'à l'équivalence par 5 ml d'une solution d'hydroxyde sodium à  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ . On sait que, par ailleurs 100ml de solution aminée contiennent 0,111g de l'acide aminé inconnu.

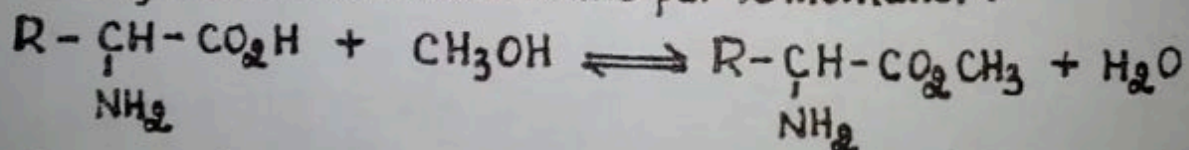
Déterminer la formule semi-développée et le nom de cet acide aminé.

#### Résolution

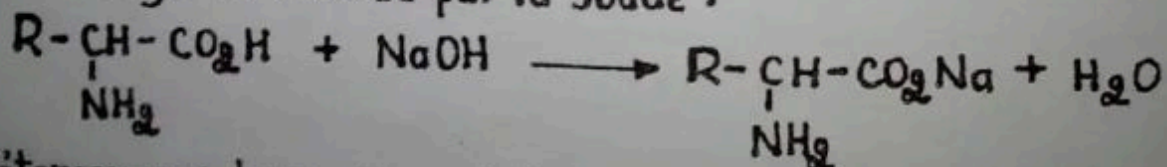
##### Formule et nom de l'acide $\alpha$ -aminé.

Ecrivons les équations des réactions effectuées.

- Estérification de l'acide aminé par le méthanol :



- Dosage de l'acide par la soude :



Déterminons la masse molaire de l'acide  $\alpha$ -aminé.

A l'équivalence, on a :

$$n_A = n_B \implies n_A = C_B \cdot V_B = 5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\eta_A = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Or :  $\eta_A = \frac{m}{M}$

$$M = \frac{m}{\eta_A}$$

On sait par ailleurs que :

$$\begin{array}{l} 100 \text{ ml} \longrightarrow 0,111 \text{ g} \\ 20 \text{ ml} \longrightarrow m \end{array} \implies m = \frac{20 \times 0,111}{100}$$

$$m = 222 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

La masse molaire est donc :

$$M = \frac{222 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 88,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = 89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

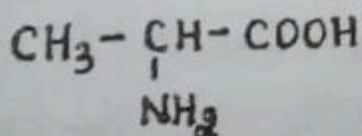
Comme R ne comporte pas de liaisons multiples, la formule de l'acide  $\alpha$ -aminé est :  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ .

On a alors :

$$M = 14n + 74 \implies n = \frac{M - 74}{14} = \frac{89 - 74}{14}$$

$$n = 1$$

D'où la formule semi-développée de l'acide  $\alpha$ -aminé :



Son nom est : acide amino- $\alpha$  propanoïque (ou alanine)

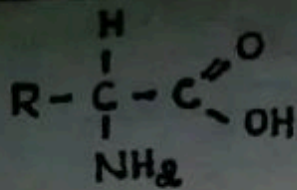
Problème 2 : (Sujet du Bac, D, Lille 1984)

Soit un  $\alpha$ -aminoacide A dont la formule générale est :

238

229

238



Où R est un radical alkyle ramifié saturé.

1°) On réalise une décarboxylation qui se solde par l'élimination d'une molécule de dioxyde de carbone et par la formation d'une amine B.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction et indiquer la classe de B.

2°) On dissout une masse  $m = 131 \text{ mg}$  de B dans un peu d'eau.

Ecrire l'équation de la réaction entre B et l'eau.

3°) Sur la solution obtenue, on fait réagir une solution d'acide chlorhydrique (dont la concentration  $C_A$  est  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ )

jusqu'à l'équivalence, atteinte pour un volume  $V_A = 12,0 \text{ cm}^3$ .

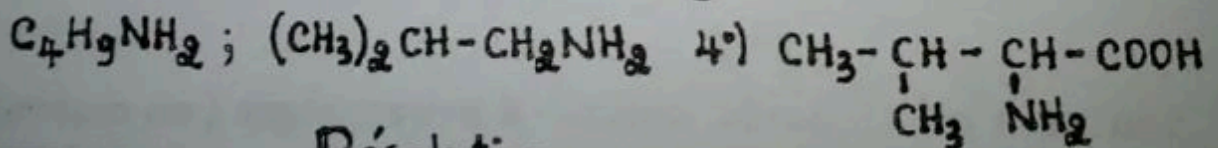
Déterminer le nombre de moles de B, ayant réagi. En déduire la masse molaire de B, sa formule brute et sa formule développée plane.

4°) Donner une formule développée plane ainsi que le nom de l' $\alpha$ -aminoacide A.

5°) Montrer que la molécule de A est chirale; dessiner ses configurations D et L selon la représentation de Fischer.

6°) Indiquer les trois espèces chimiques dérivées de A qui coexistent en solution dans l'eau.

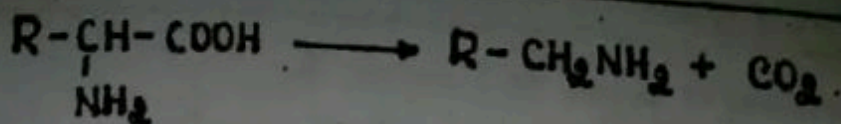
Rép: 3°)  $n_B = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $M_B = 73 \text{ g.mol}^{-1}$ .



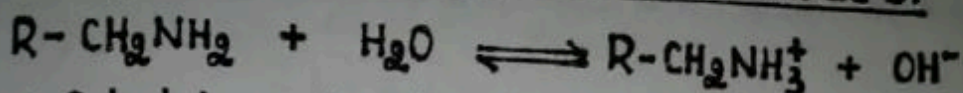
### Résolution

1°) Equation-bilan de la décarboxylation,

L'élimination d'une molécule de  $\text{CO}_2$  conduit à la formation d'une amine primaire:

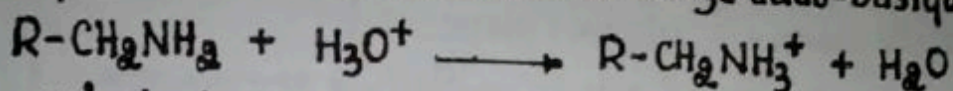


2) Equation de la réaction de dissociation de B.



3) Calcul du nombre de moles de B ayant réagi.

L'équation-bilan de la réaction de dosage acido-basique est :



A l'équivalence, on a :

$$n_B = n_A = C_A \cdot V_A \implies n_B = 1,5 \cdot 10^{-1} \times 12 \cdot 10^{-3}$$

$$n_B = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul de la masse molaire de B.

$$\text{On a : } n_B = \frac{m}{M_B} \implies M_B = \frac{m}{n_B} = \frac{131 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-3}} = 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_B = 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formule brute de l'amine

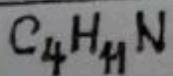
La formule brute générale d'une amine aliphatique étant

$\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ , sa masse est :

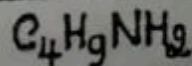
$$M_B = 14n + 17 \implies n = \frac{M_B - 17}{14} = \frac{73 - 17}{14} = 4$$

$$n = 4$$

D'où la formule brute de l'amine B :



ou

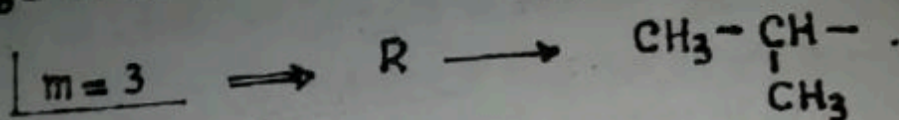


240

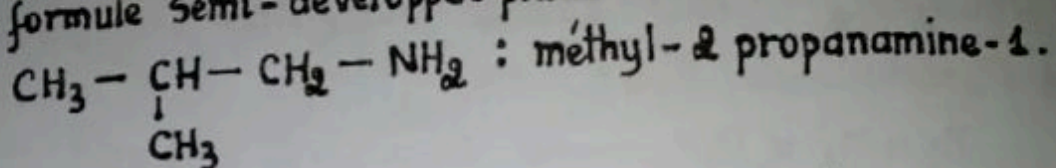
240

Formule développée plane de l'amine B.  
 R, étant un radical alkyl ramifié saturé -  $C_mH_{2m+1}$ , alors :

$$M_B = 14m + 31 \implies m = \frac{M_B - 31}{14} = \frac{73 - 31}{14} = 3.$$

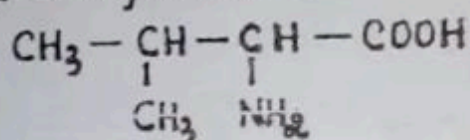


D'où la formule semi-développée plane de B :



4°) Formule développée et nom de l' $\alpha$ -aminoacide A.

Remplaçons R dans la formule de l'acide  $\alpha$ -aminé, on obtient :

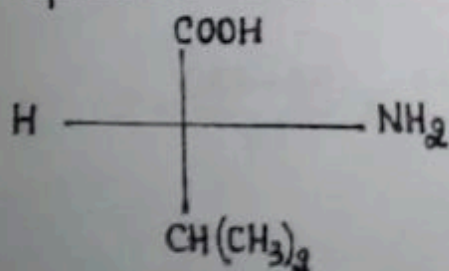


Son nom est : acide amino-2 méthyl-3 butanoïque (ou valine).

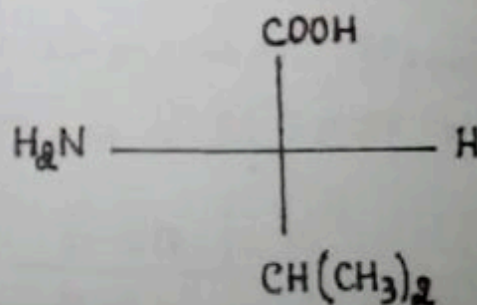
5°) Chiralité et représentation de Fischer.

La molécule de A possède un atome de carbone asymétrique ( $C^*$ ), elle est donc chirale.

Représentation de Fischer.



a) D-Valine



b) L-Valine

6°) Espèces chimiques qui coexistent dans la solution de A

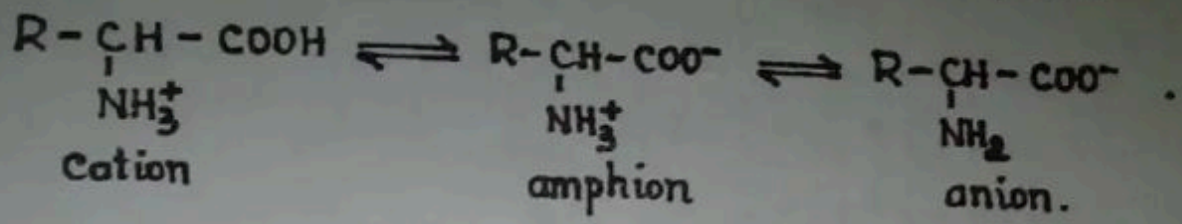
Dans une solution aqueuse d'acide  $\alpha$ -amine, trois

241

232

241

espèces coexistent : le cation, l'anion et l'amphion .

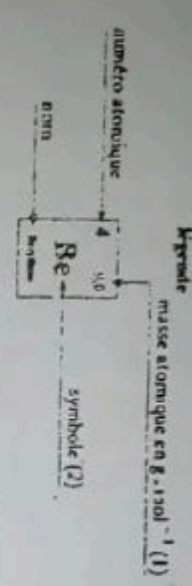


242

242

# Classification périodique

période																	
↓																	
I																	
II																	
III																	
IV																	
V																	
VI																	
VII																	
VIII																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Lw



Formule des amines est  $R-NH_2 \rightarrow R-NH_2 = M$   
 $\left[ K^+ \right] - \frac{CBVB}{V_8}$

