

# Chimie

Terminales C - D - E

- Cours bien élaborés
- Exercices avec corrigés
- Lexique
- Derniers Baccalauréats



Edition K.N.L.E.

Collection "Le Zénith"

Collection  
★ K and D ★  
Le Zénith

Par.  
**KEMAJOU Martin**  
Professeur de Physique - Chimie  
Titulaire du D.I.P.E.S. II

# Chimie

Terminales C - D - E

- Cours
- Exercices avec corrigés
- Lexique
- Derniers Baccalauréats



Edition K.N.L.E.

Par.  
**KEMAJOU Martin**  
Professeur de Physique - Chimie  
Titulaire du Di.P.E.S. II



Collection "Le Zénith"



## AVANT - PROPOS

Au moment où le système éducatif Camerounais est entrain de connaître une mutation des plus profondes, la Collection "K" and "D" n'est pas restée à la marge de cette évolution. C'est la raison principale de l'apparition de ce nouvel ouvrage, adapté au nouveau programme de Chimie Camerounais en vigueur depuis Septembre 1996.

En effet, la Chimie qui est longtemps restée dans nos Lycées et Collèges comme une sorte d'appendice de la physique, est devenue une matière entièrement à part, et appartenant au premier groupe au Baccalauréat C et D. Les candidats sont donc invités à donner une importance particulière à cette matière.

Ce bréviaire comporte trois grandes parties, à savoir :

- La chimie organique ;
- Les acide et base en solution aqueuse ;
- La chimie générale.

Chaque chapitre comprend : un condensé de cours, des questions de réflexion, des applications immédiates du cours, des problèmes avec corrigés bien détaillés et des exercices liés aux travaux pratiques. Ce fascicule n'a pas de prétentions de remplacer le livre inscrit au programme encore moins l'important cours du professeur. Son but essentiel est de fournir aux élèves un outil de travail leur permettant de s'armer au mieux de leurs potentialités.

Pour donner aux élèves une idée de ce qui les attend à l'examen, nous leur avons proposé les sujets les plus récents de Chimie au Baccalauréat C & D avec les corrigés.

L'œuvre humaine n'étant jamais parfaite, toute suggestion, toute critique positive ou négative serait la bienvenue.

**KAMDEM Thomas**  
**Professeur des Lycées.**

**N.B. :** toute reproduction totale ou même partielle de ce manuel est interdite. Les contrevenants s'exposent à des poursuites judiciaires (loi de 1957).

**\* Le Zénith \***

## A. COURS

### 1. GENERALITES

Un alcool est un composé organique oxygéné comportant un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone tétragonal. Le carbone qui porte le groupement -OH est appelé **carbone fonctionnel**.

La formule générale des alcools saturés est  $R-OH$ , où R est le groupement alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Il existe des composés possédant plusieurs fonctions alcool : ce sont des **polyalcools** ou **polyols**. Exemple :  $HO-CH_2-CH_2-OH$  (le glycol).

### 2. NOMENCLATURE

Le nom de l'alcool est obtenu à partir du nom de l'alcane correspondant à cette chaîne par remplacement de « e » final par le suffixe « ol » en précisant l'indice de position du carbone fonctionnel. **Exemples :**

$CH_3-CH_2-OH$  (éthanol) ;

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$  (propan-1-ol) ;

$CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$  (4-méthylpentan-2-ol).

### 3. LES TROIS CLASSES D'ALCOOL

- Un alcool est dit **Primaire**, si le carbone fonctionnel est lié à un (ou zéro) atome de carbone, sa formule générale est  $R-CH_2-OH$ . **Exemple :**  $CH_3-CH_2-OH$  (éthanol).

- Un alcool est dit **Secondaire**, si le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone, sa formule générale est  $R-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-R'$ . **Exemple :**  $CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_3$  (butan-2-ol)

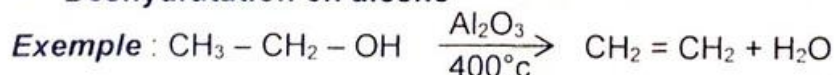
- Un alcool est dit **Tertiaire**, si le carbone fonctionnel est lié à trois atomes de carbone, sa formule

générale est :  $R-\underset{\substack{| \\ R'}}{\overset{\substack{R'' \\ |}}{C}}-OH$ . **Exemple :**  $CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{\overset{\substack{C_2H_5 \\ |}}{C}}-CH_3$  (2-méthylbutan-2-ol)

### 4. LES PROPRIETES CHIMIQUES

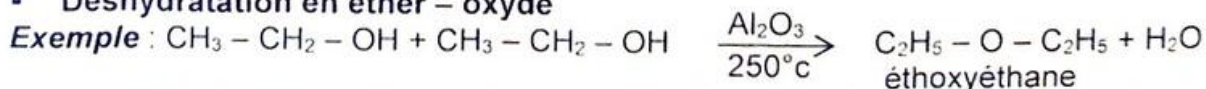
#### 4.1 Déshydratation des alcools

##### ▪ Déshydratation en alcène



C'est une déshydratation intramoléculaire ou monomoléculaire

##### ▪ Déshydratation en éther - oxyde

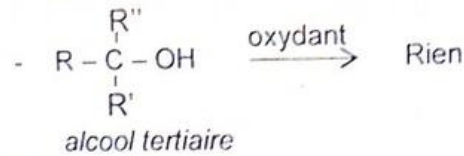
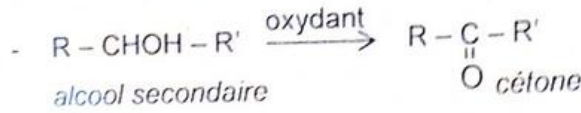
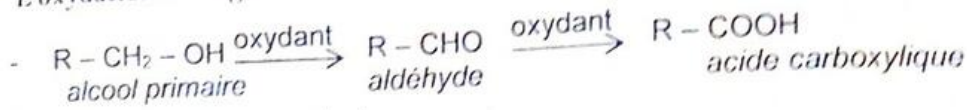


1.2 Oxydation

1.2.1 La combustion dans l'air



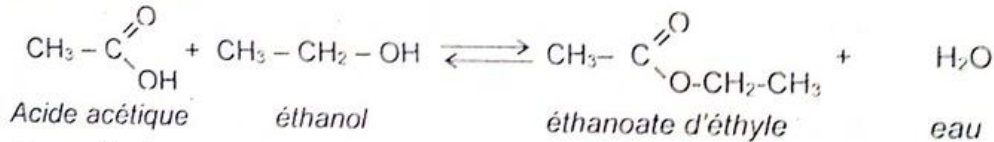
1.2.2 L'oxydation ménagée



1.3 L'Estérification

1.3.1 Définition et exemple :

L'estérification est la réaction d'un acide et d'un alcool. Elle conduit à la formation d'un ester et de l'eau.



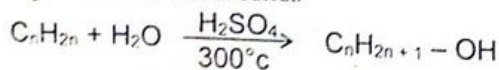
1.3.2 Caractéristiques de l'estérification :

C'est une réaction lente ; limitée et athermique. Une application de l'estérification est la **saponification** qui est l'action d'une base forte sur un ester. L'équation générale est :

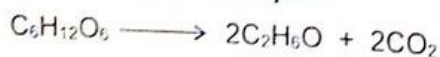


## 5. PREPARATION DES ALCOOLS

5.1 Hydratation des alcènes



5.2 Fermentation alcoolique



## EVALUATION

### APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS

- 1 - Quel est le groupe caractéristique des alcools ? Par quel type d'atome de carbone est-il porté ?
- 2 - Donner la formule générale des alcools saturés.
- 3 - Le phénol, le cyclohexanol, l'énol sont-ils des alcools ? Pourquoi ?
- 4 - Définir les trois classes d'alcool et donner deux exemples d'alcool de chaque classe squelette carboné.
- 5 - Donner deux propriétés physiques qui différencient bien les alcools des alcanes de même
- 6 - Quelles sont les deux voies principales d'obtention de l'éthanol ? Les décrire

- 7 - Qu'obtient-on par hydratation d'un alcène ? Si l'alcène n'est pas symétrique, quel produit obtient-on majoritairement ? Donner un exemple.
- 8 - Soit l'équilibre : alcool + acide  $\xrightleftharpoons[(2)]{(1)}$  ester + eau. Comment peut-on procéder pour favoriser la réaction dans le sens (1) ? Dans le sens (2) ?
- 9 - Comment obtient-on la nitroglycérine ? Quel est son nom en nomenclature officielle ?
- 10 - Existe-t-il un alcool saturé à chaîne ouverte de formule  $C_4H_8O$  ?

## B. ENONCE DES EXERCICES

### EXERCICE 1 \* OK

Nommer les alcools et polyols suivants ; pour les alcools, préciser la classe.

- a)  $CH_3 - CHOH - CH_3$       b)  $C_3H_7 - CHOH - C_2H_5$       c)  $CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{OH}{C}} - C_2H_5$
- d)  $CH_3 - CH_2 - \underset{CH_2OH}{CH} - CH_2 - CH_3$       e)  $CH_3 - CHOH - \underset{CH_3}{CH} - \overset{CH_2-CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - CH_3$
- f)  $CH_3 - \underset{CH_2-CH_3}{CH} - CHOH - CH_2 - OH$       g)  $CH_3 - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH} - CH_2 - CH_2 - OH$
- h)  $CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - \underset{OH}{CH} - \underset{CH_3}{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$       i)  $CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - \underset{CH_3}{CH} - CH_2 - \overset{CH_3-CH-CH_2-CH_3}{\underset{OH}{C}} - CH_2 - CH_3$

### EXERCICE 2 OK

Ecrire la formule semi-développée des composés dont les noms suivent :

- a) 2,3-diméthylbutan-1-ol ;      b) Pentan-2,3-diol ;      c) 4-éthyl-4 méthylhexan-3-ol ;
- d) 3,3-diéthylpentan-2-ol ;      e) 3-éthyl-3,4-diméthylhexan-2-ol ;      f) 3-méthylbutan-2-ol.

### EXERCICE 3 OK

Ecrire les formules semi-développées de tous les alcools de formule brute  $C_5H_{12}O$  ; donner pour chacun d'eux, la classe à laquelle il appartient et son nom en nomenclature internationale.

### EXERCICE 4 OK

On fait agir un excès d'éthanol sur 1,15g de sodium.

- 4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 4.2. Le gaz dégagé est recueilli sur une cuve à eau dans des conditions où le volume molaire est 24L. Quel est le volume d'hydrogène recueilli ?

### EXERCICE 5 \* OK à travailler (eau)

L'hydratation d'un alcène  $C_nH_{2n}$  conduit à un composé oxygéné A renfermant 21,6 % en masse d'oxygène.

- 5.1. Quelle est la fonction chimique de A ? \*

- 5.2. Quelle est sa formule brute ? Quelles sont les formules semi-développées compatibles avec cette formule brute ?
- 5.3. L'alcène de départ ne peut conduire qu'à un seul composé d'hydratation. Quels sont le nom et la formule développée de A ? De l'alcène ?

**EXERCICE : 6**

Un composé organique B est constitué uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, sa masse molaire est  $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ . Une analyse quantitative permet de déterminer les pourcentages en masse de carbone et d'hydrogène : %C = 60,0 ; %H = 13,3.

- 6.1 Quelle est la formule brute de B.
- 6.2 Ecrire les formules semi-développées et nommer tous les alcools isomères correspondant à cette formule brute.
- 6.3 Existe-t-il un composé qui n'est pas un alcool et qui admet la même formule brute ? Si oui, quel est son nom ? A quelle famille de composés appartient-il ?

**EXERCICE : 7**

Au laboratoire de chimie organique du lycée, on réalise l'expérience suivante : dans un tube à essai sec, on place 3,6 g d'un alcool et un morceau de sodium. On recueille le gaz dégagé qui occupe  $720 \text{ cm}^3$  dans les conditions où le volume molaire vaut 24L. La réaction terminée, il reste du sodium.

- 7.1 Quelle est la nature du gaz dégagé ? Comment peut-on le mettre en évidence ?
- 7.2 Déterminer la masse molaire de l'alcool. En déduire sa formule brute.
- 7.3 Quelles sont les formules semi-développées possibles de cet alcool ?
- 7.4 Proposer une expérience permettant de déterminer de façon précise l'isomère utilisé.

**EXERCICE 8 :**

- 8.1 La combustion complète d'une mole d'un alcène (A) de formule  $C_nH_{2n}$ , exige un volume de 134,4L de dioxygène  $O_2$ . Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est de 22,4L.
  - 8.1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et en déduire la formule brute de cet alcène.
  - 8.1.2 Quelles sont les formules semi-développées possibles pour cet alcène, ainsi que les noms correspondants ?
- 8.2 Par hydratation de l'alcène (A), on obtient un mélange de deux composés différents (B) et (C) de même formule brute que l'on sépare par distillation.
  - 8.2.1 Montrer que l'on peut éliminer une des formules semi-développées possibles pour (A).
  - 8.2.2 (B) est oxydé par l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  en milieu acide. Il donne un composé (D) qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D N P H et qui rosit le réactif de Schiff. A quelle famille appartient (D) ? En déduire la classe de l'alcool (B).
- 8.3 L'oxydation ménagée de (C) n'étant pas possible, quelle est la classe de l'alcool (C) ? En déduire la seule formule semi-développée possible pour l'alcène (A). Ecrire les formules semi-développées et donner les noms des composés (B), (C) et (D).

**EXERCICE 9 :**

- 9.1 L'analyse d'un alcool a permis d'établir que sa formule brute est  $C_4H_{10}O$ . Donner les formules semi-développées correspondant à cette formule brute. Préciser pour chaque isomère la classe à laquelle il appartient et son nom.
- 9.2 Ecrire les équations chimiques traduisant les réactions d'estérification de chacun de ces alcools sur l'acide éthanóique en précisant si la classe d'alcool a une influence sur la limite d'estérification. On utilisera les formules semi-développées dans l'écriture des réactions.

- 9.3 On mélange 7,40 g de 2-méthylpropan-1-ol à 6,00 g d'acide éthanoïque. Lorsque le mélange atteint son équilibre chimique, l'analyse montre qu'il s'est formé 8,12 g d'ester. Calculer à l'équilibre la fraction d'alcool estérifiée.

**EXERCICE 10 :**

- 10.1 On dispose d'un hydrocarbure gazeux A de densité par rapport à l'air  $d = 1,45$ . On fait brûler une petite quantité de A dans le dioxygène et on obtient alors 2,7g d'eau et 3,6l de dioxyde de carbone, dans des conditions où le volume molaire vaut  $24L \cdot mol^{-1}$ .
- 10.1.1 Déterminer la formule brute de A.
- 10.1.2 A quelle famille le corps appartient-il ? Nommer A.
- 10.2 En présence du catalyseur, on fait réagir A avec de l'eau. On obtient un mélange de deux corps B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>. On traite B<sub>1</sub> par le permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient successivement deux corps C<sub>1</sub> et D<sub>1</sub>. C<sub>1</sub> rosit le réactif de Schiff alors que D<sub>1</sub> rougit le papier pH. On traite également B<sub>2</sub> par le permanganate de potassium et on obtient un seul composé C<sub>2</sub> qui est sans action sur le réactif de Schiff et le papier pH. Ecrire les équations-bilan des réactions qui ont eu lieu en précisant les formules sémi-développées et les noms de B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> ainsi que les noms des fonctions qu'ils comportent.

**EXERCICE 11 :**

- 11.1 Un alcène de masse molaire  $M = 42 g \cdot mol^{-1}$  subit une hydratation en présence d'un catalyseur.
- 11.1.1 Donner la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'alcène.
- 11.1.2 Quels sont les isomères A et B du produit obtenu par cette hydratation ?
- 11.2 Le plus abondant de ces isomères subit une oxydation ménagée à l'aide d'une solution de dichromate de potassium en milieu acide.
- 11.2.1 Ecrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.
- 11.2.2 Comment peut-on mettre en évidence la nature du produit obtenu ?
- 11.3 Le moins abondant des isomères A et B réagit avec l'acide éthanoïque. Ecrire l'équation de la réaction et préciser ses caractéristiques.

**EXERCICE 12 :**

L'action d'une bactérie (*Mycoderma aceti*) transforme l'éthanol d'un vin en acide acétique (ou éthanoïque). On obtient ainsi le vinaigre. Un vin contenant 9% d'éthanol en volume est abandonné à l'air et subit une fermentation acétique. Tout l'éthanol se transforme en acide acétique.

- 12.1 Ecrire l'équation chimique de la réaction.
- 12.2 Quelle est la masse d'acide et la concentration molaire en acide éthanoïque du vinaigre obtenu ?
- 12.3 Quel volume d'acide acétique pur faudrait-il utiliser pour obtenir 1l de solution aqueuse de même concentration ?

**Données :** Masse volumique de l'éthanol  $\varphi = 0,79 g \cdot mol^{-1}$  ; Masse volumique de l'acide acétique  $\varphi' = 1,05 g \cdot mol^{-1}$ .

**N.B :** on suppose que le volume de la solution ne varie pas en cours de l'oxydation.

**EXERCICE 13 :**

La vapeur d'un composé organique A a pour densité par rapport à l'air  $d = 2,07$ . Ce corps est constitué de 60% de carbone, 13,3% d'hydrogène et 26,7% d'oxygène.

- 13.1. Trouver la formule brute de A.  
 13.2. Quels en sont les isomères et les noms de chacun d'eux ?  
 13.3. L'oxydation ménagée de A donne un composé B n'ayant pas de propriétés réductrices. Déterminer A et B et nommer B.  
 13.4. On réalise un mélange de A et d'acide éthanoïque auquel on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique. La masse de ce mélange est de 20g. il est placé dans une enceinte où règne une température constante de 100°C.  
 13.4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu et préciser les caractères. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Nommer le composé organique obtenu.  
 13.4.2. Calculer le nombre initial de mole de chaque réactif, sachant qu'à la limite on a obtenu 10,2g d'ester et que le pourcentage d'acide estérifié ester 60%.

### EXERCICE 14 :

- 14.1. L'oxydation ménagée de l'éthanol peut être conduite jusqu'à son terme en utilisant une solution aqueuse de dichromate de potassium en milieu acide. Ecrire les demi-réactions traduisant cette oxydation, connaissant les potentiels rédox suivants :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  : 1,33 V ;  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : 0,03 V. En déduire l'équation-bilan de cette oxydoréduction.  
 14.2. **APPLICATION** : sur un individu en état d'ivresse, on fait un prélèvement de 10 ml de son sang auquel on ajoute, en milieu acide, une solution de dichromate de potassium en excès, de volume 20cm<sup>3</sup>, contenant 14,7g de dichromate de potassium par litre. Après un temps suffisamment long, on dose la solution obtenue et on trouve que la nouvelle concentration molaire du dichromate de potassium est de 0,024 mol.l<sup>-1</sup>. Calculer la concentration en gramme par litre d'éthanol présent dans le sang de l'individu au moment du prélèvement.

### EXERCICE 15 :

- Le propan-1-ol oxydé par le dioxygène de l'air en présence du platine donne un corps A. A en présence de l'acide sulfurique et à chaud réagit sur le propan-1-ol, on obtient un corps B.  
 15.1 Ecrire les équations de réactions et donner les noms des corps A et B.  
 15.2 Compléter les équations de réactions suivantes :  
 15.2.1  $\text{CH}_3\text{-COOH} + \dots \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$   
 15.2.2  $\dots + \dots \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$   
 15.3  
 15.3.1 Combien y-a-t-il au moins d'atomes d'oxygène dans la molécule d'ester ?  
 15.3.2 Quelle est la formule brute générale d'un monoester à chaîne carbonée saturée ?  
 15.3.3 X et Y sont deux monoesters à chaîne carbonée saturée. La densité par rapport à l'air de la vapeur de X est 2,552. La masse moléculaire de Y est 102g.mol<sup>-1</sup>.  
 15.3.3.1 Quelle est la formule moléculaire brute de X ?  
 15.3.3.2 Quelle est la formule moléculaire brute de Y ?  
 15.3.4 L'hydrolyse des esters X et Y conduit à de l'acide éthanoïque.  
 15.3.4.1 Quelle est la formule semi-développée plane de X ?  
 15.3.4.2 Quelles sont les formules semi-développées planes possibles pour Y ?  
 15.3.5 On fait passer la vapeur de l'alcool obtenu dans l'hydrolyse de l'ester Y des questions précédentes sur le cuivre en poudre vers 300°C. On obtient un composé qui rougit le réactif de Schiff.  
 15.3.5.1 Quelle est la classe de l'alcool ? Justifier  
 15.3.5.2 Quelle est la formule semi-développée plane de Y ?  
 15.3.5.3 Calculer la masse du composé obtenu à partir de 100g d'alcool en supposant la réaction complète.

**EXERCICE 16 :**

- 16.1. Le glycérol a pour formule semi-développée  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ . Quelle fonction chimique possède ce composé ?
- 16.2. L'acide palmitique a pour formule semi-développée  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COOH}$ . Le glycérol réagit avec l'acide palmitique pour donner un corps gras : la palmitine. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 16.3. La palmitine est un corps gras qui peut réagir avec un excès de soude en présence de l'éthanol.
- 16.3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'il se forme du glycérol et un autre produit dont on écrira la formule semi-développée et que l'on désignera par P.
- 16.3.2. Quel est le nom usuel de ce type de réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ? Quel est l'intérêt d'effectuer cette réaction à chaud ?
- 16.3.3. On dit que la soude est caustique : que signifie ce terme ? Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler la soude ?
- 16.3.4. On fait réagir une tonne de palmitine. Quelle masse de composé P obtient-on avec un rendement de 70% ? (la masse molaire de la palmitine est  $M = 806\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- 16.3.5. Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe du composé P.

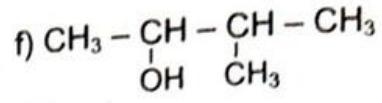
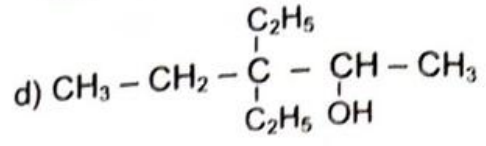
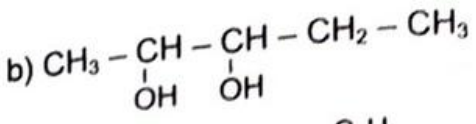
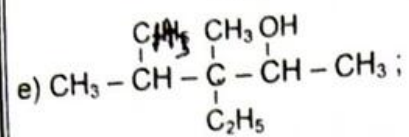
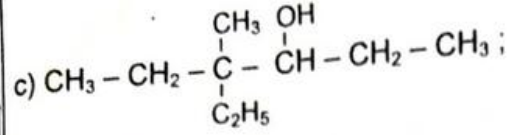
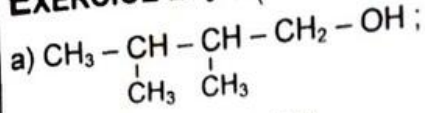
**EXERCICE 17 :**

- 17.1. On prépare un composé organique A à partir de l'oxydation de l'alcool 3-méthylbutan-1-ol par un excès de solution de dichromate de potassium en milieu acide. Quelle est la fonction chimique de A ? Quelle est la formule semi-développée de A ?
- 17.2. L'opération d'oxydation dure environ une heure. Pendant ce temps, il se produit une réaction parasite entre l'alcool n'ayant pas encore réagi et le produit A formé par la réaction d'oxydation de l'alcool. Cela donne un composé organique B.
- 17.2.1. Comment appelle-t-on cette réaction ?
- 17.2.2. Ecrire l'équation bilan de cette réaction (la formule du composé B sera représentée sous forme semi-développée).
- 17.3. Lorsque 8,8g d'alcool ont réagi, 4,0g de B sont formés. Montrer que la masse du produit A préparée par ce procédé est  $m_A = 5,5\text{g}$ .

**G. SOLUTION DES EXERCICES****EXERCICE 1 :**

- |  |  |
|--|--|
| a) Propan-2-ol (alcool secondaire) ;                     | b) Hexan-3-ol (alcool secondaire) ;                      |
| c) 2-méthylbutan-2-ol (alcool tertiaire) ;               | d) 2-éthylbutan-1-ol (alcool primaire) ;                 |
| e) 3,4,4-triméthylhexan-2-ol (alcool secondaire) ;       | f) 3-méthylpentan-1,2-diol ;                             |
| g) Pentan-1,3,4 triol ;                                  | h) 2,2-diméthyl-4-phénylbutan-3-ol (alcool secondaire) ; |
| i) 4-éthyl-3,6,7-triméthyl-octan-4-ol (alcool tertiaire) |  |

**EXERCICE 2** *à partir de*



**EXERCICE 3 :**

a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  : Pentan-1-ol (alcool primaire)

b)  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : Pentan-2-ol (alcool secondaire)

c)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : Pentan-3-ol (alcool secondaire)

d)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  : 2-méthylbutan-1-ol (alcool primaire)

e)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{CH}_3$  : 2-méthylbutan-2-ol (alcool tertiaire)

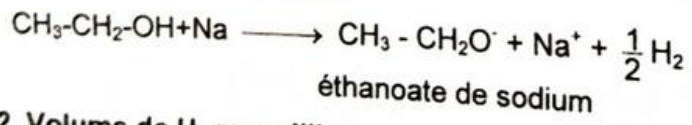
f)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  : 3-méthylbutan-2-ol (alcool secondaire)

g)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  : 3-méthylbutan-1-ol (alcool primaire)

h)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  : 2,2-diméthylpropan-1-ol (alcool primaire)

**EXERCICE 4 :**

4.1. Equation de la réaction.



4.2. Volume de H<sub>2</sub> recueilli

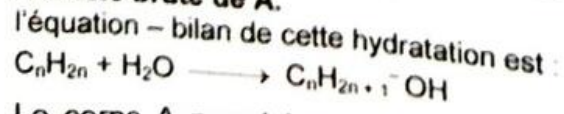
l'éthanol étant en excès, le sodium va totalement réagir. D'après l'équation -bilan, nous avons :

$$n_{\text{Na}} = 2n_{\text{H}_2} \Leftrightarrow \frac{m_{\text{Na}}}{M_{\text{Na}}} = \frac{2V_{\text{H}_2}}{V_m} \Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{Na}} \times V_m}{2M_{\text{Na}}} \text{ . A.N. : } V_{\text{H}_2} = \frac{1,15 \times 24}{2 \times 23} = 0,6 \text{ . } V_{\text{H}_2} = \mathbf{0,6L}$$

**EXERCICE 5 :**

5.1 L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool, donc A a une fonction alcool (-OH).

5.2 Formule brute de A.



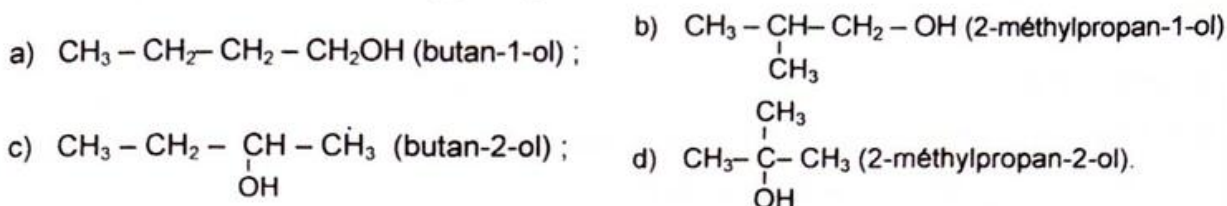
Le corps A possède donc un atome d'oxygène. Connaissant le pourcentage en masse de l'oxygène, nous pouvons trouver la masse molaire de cet alcool :

$$\%O = \frac{16x1x100}{M} \Rightarrow M = \frac{1600}{\%O} = \frac{1600}{21,6} = 74,07 \approx 74. \quad \mathbf{M = 74g.mol^{-1}}$$

La formule brute de cet alcool est de la forme  $C_nH_{2n+2}O$  avec sa masse molaire moléculaire

$$M = 12n + 2n + 2 + 16 = 74 \Rightarrow 14n = 56 \Rightarrow n = \frac{56}{14} = 4. \text{ Donc la formule brute A est : } \mathbf{C_4H_{10}O}$$

- **Les formules semi-développées possibles**



- 5.3 L'alcène de départ ne conduit qu'à un seul composé par hydratation : c'est donc un alcène symétrique qui est :  $CH_3 - CH = CH - CH_3$  (but-2-ène) et l'alcool A est le butan-2-ol de formule semi-développée  $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_3$ .

## EXERCICE 6 :

### 6.1 Formule brute de B

La formule brute de B est de la forme  $C_xH_yO_z$ . Les indices x, y et z seront déterminés à partir des pourcentages en masse de chacun des éléments de ce composé.  $\%C = 60,0$  ;  $\%H = 13,3$  ;  $\%O = 26,7$

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{12 \cdot 100} = \frac{60 \cdot 60}{1200} = 3$$

$$\%H = \frac{1y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{13,3 \cdot 60}{100} = 7,98 \approx 8$$

$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \cdot M}{16 \cdot 100} = \frac{26,7 \cdot 60}{1600} = 1$$

Donc B a pour formule brute  $C_3H_8O$ .

### 6.2 Formule semi-développées des alcools de formule brute $C_3H_8O$

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$  (propan-1-ol) ;  $CH_3 - CHOH - CH_3$  (propan-2-ol)

- 6.3 Il existe un autre corps non alcool de formule brute  $C_3H_8O$  qui est :  $CH_3 - CH_2 - O - CH_3$ . Son nom est : méthoxyéthane ; il appartient à la famille des éther - oxydes.

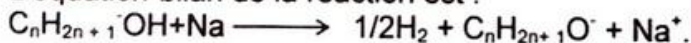
## EXERCICE 7 :

### 7.1. Nature du gaz dégagé

L'action d'un alcool sur le sodium conduit à un dégagement du dihydrogène. Le gaz dégagé est donc le dihydrogène ( $H_2$ ). Ce gaz détone à l'approche d'une allumette.

### 7.2. Masse molaire de l'alcool.

L'équation-bilan de la réaction est :



La réaction terminée, il reste du sodium, donc le sodium est en excès. La réaction entre nombre de moles s'écrit :

$$n_{C_nH_{2n+1}OH} = 2n_{H_2} \Leftrightarrow \frac{m_{C_nH_{2n+1}OH}}{M} = \frac{2V_{H_2}}{V_m} \Rightarrow M = \frac{m \cdot V_m}{2V_{H_2}}. \text{ A.N : } M = \frac{3,6 \cdot 24}{2 \cdot 0,72} = 60.$$

$$\mathbf{M = 60 g.mol^{-1}}$$

- **Formule brute de l'alcool**

Elle est de la forme  $C_nH_{2n+2}O$ . Nous avons donc :

$$12n + 1 \times (2n + 2) + 16 = 60 \Rightarrow n = 3. \quad \text{D'où la formule } C_3H_8O$$

**7.3. Formules semi-développées possibles**

- a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  (propan-1-ol) ;      b)  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  (propan-2-ol)

- 7.4. Pour déterminer de façon précise l'isomère utilisé, il suffit de faire une oxydation ménagée de cet alcool et procéder au test des produits obtenues à l'aide du réactif de Schiff et de la  
 7.5. 2,4-D N P H. Si le test au réactif de schiff est positif, l'alcool utilisé est un alcool primaire qui est le propan-1-ol, si le test est négatif, l'alcool est un alcool secondaire qui est le propan-2-ol.

**EXERCICE 8 :**

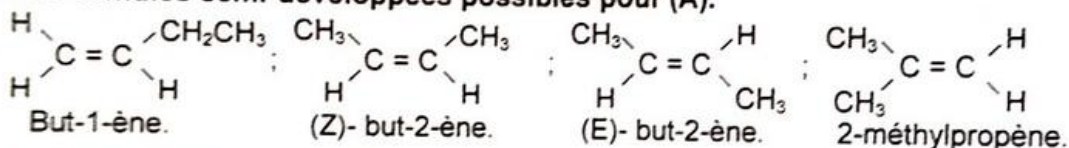
**8.1.1 Equation-bilan de la réaction de combustion de (A)**



La détermination de n nous permet de trouver la formule brute de (A). En effet, la combustion d'une mole de l'alcène (A) nécessite  $\frac{3n}{2}$  moles de dioxygène ou  $V/V_m$ , en notant  $V = 134,4\text{L}$  le volume de  $\text{O}_2$  nécessaire, et  $V_m = 22,4\text{L}$  le volume molaire, on a :

$$\frac{3n}{2} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow n = \frac{2V}{3V_m} = \frac{2 \cdot 134,4}{2 \cdot 22,4} = 4 ; \text{ alors l'alcène (A) a pour formule brute } \text{C}_4\text{H}_8.$$

**8.1.2 Formules semi-développées possibles pour (A).**



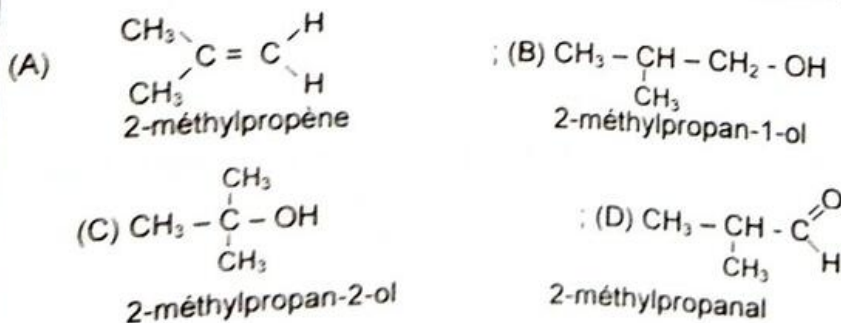
- 8.2 Par hydratation, (H) se fixe sur l'un des carbones de la double liaisons et (OH) sur l'autre. On obtient un mélange de deux composés différents (B) et (C), se qui exclut pour (A) le but-2-ène qui est un alcène symétrique.

8.2.1 (B) et (C) sont deux alcools, selon la classe d'alcool, on a :

Classe de l'alcool	Produit d'oxydation (P)	Possibilité de réaction entre Pet le D N P H	Possibilité de réaction entre P et le réactif de Schiff
Primaire	Aldéhyde	Oui	Oui
Secondaire	Cétone	Oui	non
Tertiaire	Rien	/	/

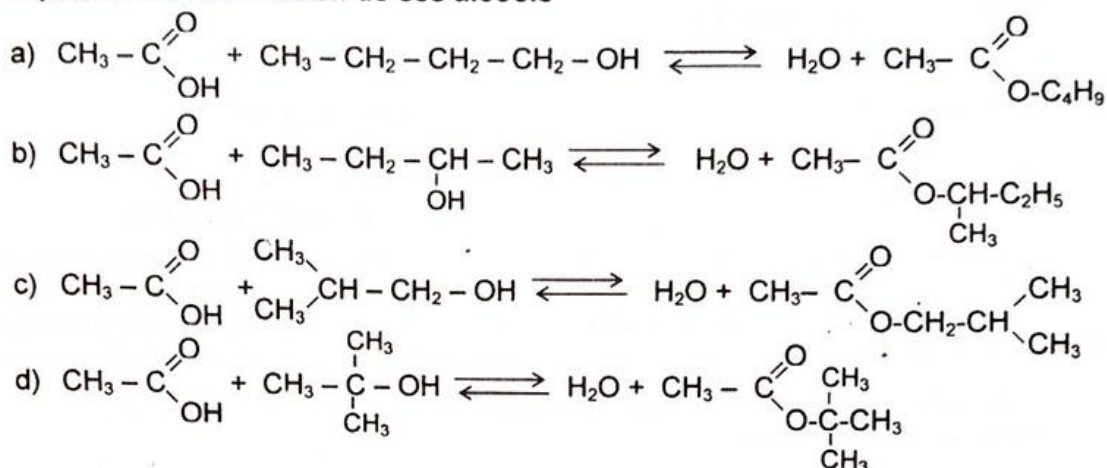
(D) est donc un aldéhyde et l'alcool (B) est un alcool primaire.

8.2.2 d'après le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que l'alcool (C) est un alcool tertiaire. Le but-1-ène donne un alcool primaire (addition de OH sur  $\text{CH}_2$ ) et un alcool secondaire brut-1-ène ; c'est donc le 2-méthylpropène. Alors nous avons :

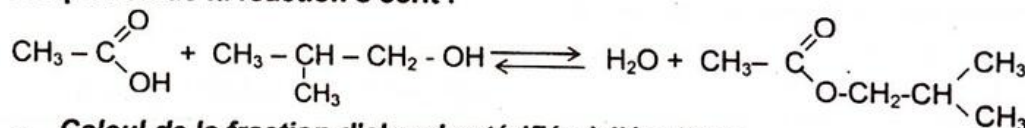


**EXERCICE 9 :****9.1 Les isomères de l'alcool de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O.**

- a) CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - OH : butan-1-ol (alcool primaire)  
 b) CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CHOH - CH<sub>3</sub> : butan-2-ol (alcool secondaire)  
 c) CH<sub>3</sub> - CH - CH<sub>2</sub> - OH : 2-méthylpropan-1-ol (alcool primaire)  
     |  
     CH<sub>3</sub>  
     |  
     CH<sub>3</sub>  
 d) CH<sub>3</sub> - C - OH : 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire)  
     |  
     CH<sub>3</sub>

**9.2 Equation d'estérification de ces alcools**

La limite de l'équilibre dépend de la classe de l'alcool. Traité avec un acide organique, un alcool primaire s'estérifie plus vite qu'un alcool secondaire, et ce dernier plus vite qu'un alcool tertiaire. Ceci est dû à l'encombrement stérique.

**9.3 L'équation de la réaction s'écrit :****- Calcul de la fraction d'alcool estérifiée à l'équilibre**

La masse molaire de l'acide est  $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

La masse molaire de l'alcool est  $M' = 74 \text{ g.mol}^{-1}$

La masse molaire de l'ester est  $M'' = 116 \text{ g.mol}^{-1}$

On dissout 7,40g de 2-méthylpropan-1-ol, alors le nombre de moles initial d'alcool est

$$M_0 = \frac{7,4}{74} = 0,1 \text{ mol.}$$

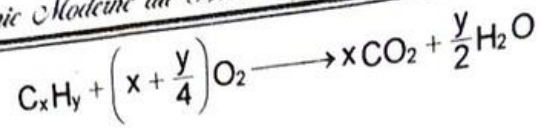
Le nombre de moles initial d'acide est  $n_0' = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ mol.}$

Au départ, nous avons un mélange équimolaire, donc le nombre de moles d'ester formé est égal au nombre de moles d'alcool estérifié c'est-à-dire  $\frac{8,12}{116} = 0,07$

**Conclusion :** à l'équilibre, le nombre d'alcool estérifié est de 0,07 mol. La fraction d'alcool estérifiée est donc :  $\frac{0,07}{0,1} = \frac{7}{10}$  soit un pourcentage de 70%.

**EXERCICE 10 :****10.1.1. Détermination de la formule brute de A**

L'équation générale de la combustion d'un hydrocarbure C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> est :



D'après cette équation, nous avons :  $\frac{n_{CO_2}}{x} = \frac{2n_{H_2O}}{y} \Leftrightarrow \frac{V_{CO_2}}{x} = \frac{M_{H_2O}}{y} \Leftrightarrow \frac{V_{CO_2}}{xV_m} = \frac{2m_{H_2O}}{yM_{H_2O}}$

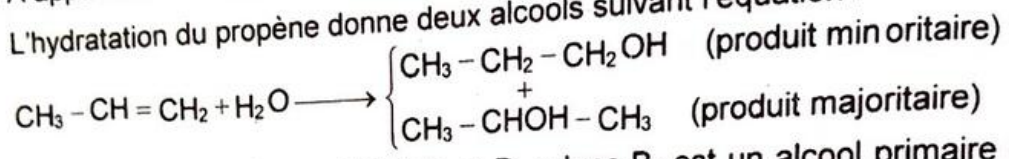
A.N :  $\frac{3,6}{24x} = \frac{2 \cdot 2,7}{18y} \Rightarrow \frac{y}{x} = 2$ .

Donc dans cet hydrocarbure, le nombre d'atome d'hydrogène est le double de celui de carbone, alors la formule est de la forme  $C_nH_{2n}$ . La masse molaire de l'hydrocarbure est :  $M = 29 \times d = 29 \times 1,45 = 42 \text{ g.mol}^{-1}$ . C'est-à-dire  $12n + 2n = 42 \Rightarrow n = 3$

**Conclusion** : la formule brute de A est  $C_3H_6$ .

10.1.2. A appartient à la famille des alcènes : C'est le propène.

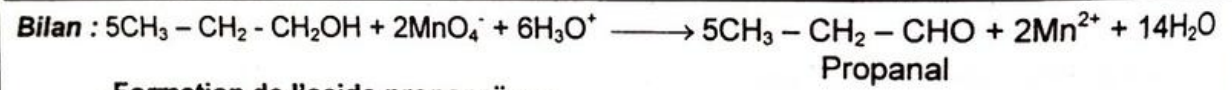
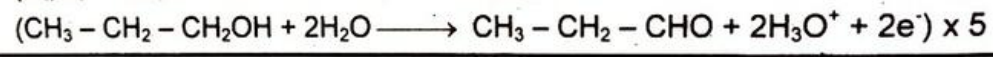
10.2. L'hydratation du propène donne deux alcools suivant l'équation :



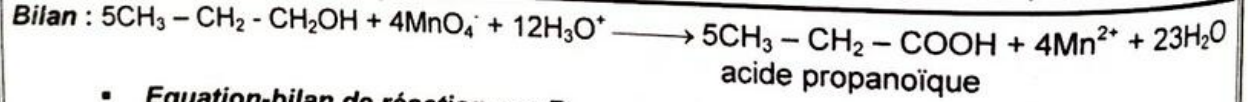
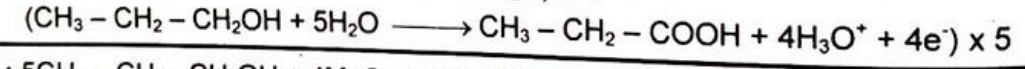
- L'oxydation de  $B_1$  conduit à  $C_1$  et  $D_1$  ; donc  $B_1$  est un alcool primaire (propan-1-ol) ;  $C_1$  est un aldéhyde (propanal) ;  $D_1$  est un acide carboxylique (acide propanoïque).
- L'oxydation de  $B_2$  conduit à un seul produit qui est sans effet sur le réactif de Schiff ; Donc  $B_2$  est un alcool secondaire (propan-2-ol) et  $C_2$  est une cétone (propanone).

▪ **Equation-bilan des réactions sur  $B_1$**

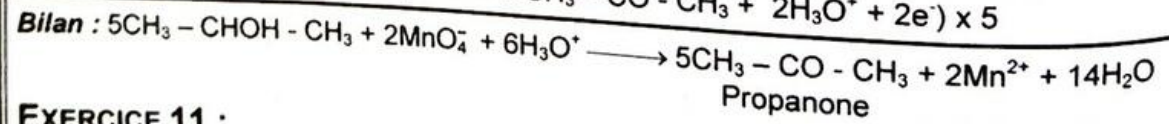
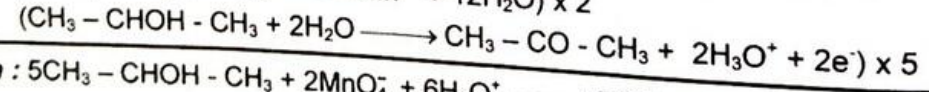
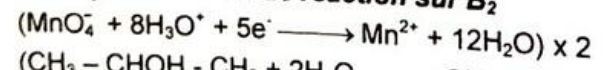
- Formation du propanal



- Formation de l'acide propanoïque



▪ **Equation-bilan de réaction sur  $B_2$**



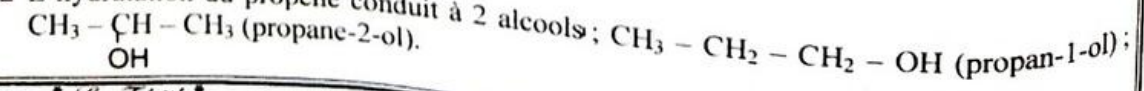
**EXERCICE 11 :**

11.1.1 Formule et nom de l'alcène.

La formule brute générale des alcène est :  $C_nH_{2n}$ . Leur masse molaire vaut donc :  $M = nM_C + 2nM_H$ , d'où  $n = \frac{M}{M_C + 2M_H}$ . A.N. :  $n = \frac{42}{12 + 2 \times 1} = 3$ .

- La formule brute de cet alcène est donc  $C_3H_6$ .
- Sa formule semi-développée est :  $CH_3 - CH = CH_2$ .
- Son nom est le propène

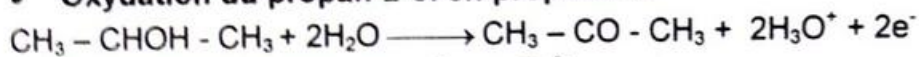
11.1.2 L'hydratation du propène conduit à 2 alcools ;



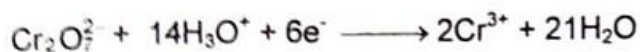
11.2 L'isomère le plus abondant est l'alcool de classe la plus élevée donc le propan-2-ol. Le propan-1-ol est l'isomère minoritaire.

### 11.2.1 Equation de la réaction d'oxydoréduction

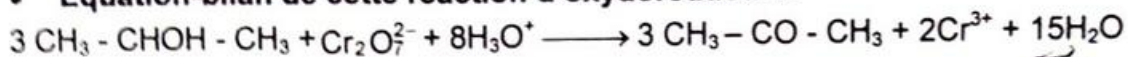
- Oxydation du propan-2-ol en propanone



- Réduction des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en  $\text{Cr}^{3+}$



- Equation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction

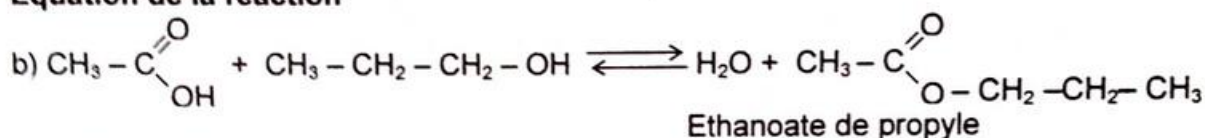


### 11.2.2 Mise en évidence du produit obtenu

On fait réagir le produit obtenu : la propanone avec la 2,4-DNPH, on obtient un précipité jaune ; le produit obtenu contient le groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  : c'est un aldéhyde ou une cétone.

On fait réagir le produit avec le réactif de Schiff, ce test est négatif (le réactif de Schiff reste incolore) : ce n'est pas un aldéhyde ; donc c'est une cétone.

### 11.3 Equation de la réaction

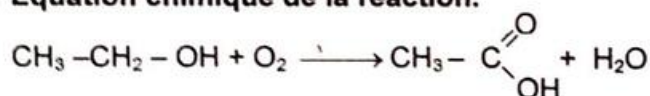


Ethanoate de propyle

C'est l'estérification. C'est une réaction lente, limitée et athermique.

## EXERCICE 12 :

### 12.1 Equation chimique de la réaction.



### 12.2 Masse et concentration du vinaigre.

Le vin contient 9% d'éthanol en volume ; soit  $V = 90\text{ml}$  d'éthanol par litre, soit une masse  $m = \rho V$  et le nombre de moles  $n = \frac{m}{M}$  ;  $M$  étant la masse molaire de l'éthanol.

Suivant l'équation de la réaction, on obtient le même nombre de moles d'acide éthanoïque, soit une masse  $m' = nM'$ .  $M'$  étant la masse molaire de l'acide acétique ou encore :  $m' = \frac{m}{M} \times M' = \rho V \frac{M'}{M}$  on en tire  $m' = 0,79 \times 90 \times \frac{60}{46} = 92,7$ . Donc  $m' = 92,7\text{g}$ . Soit un

nombre de moles  $n = \frac{m'}{M'} = \rho \frac{V}{M}$ . A.N. :  $n = \frac{92,7}{60} = 1,54$ .  $n = 1,54\text{mol}$ .

Le vinaigre contient donc une concentration de  $1,54\text{ mol.l}^{-1}$  d'acide éthanoïque

### 12.3 Calcul du volume.

La solution étudiée contient  $m' = 92,7\text{g}$  d'acide éthanoïque par litre, si  $\rho'$  est la masse volumique de l'acide pur, pour obtenir une solution de même concentration ; il faut prendre un volume  $V' = \frac{m'}{\rho'}$  d'acide et compléter à 1 litre de solution avec  $\rho' = 1,02\text{g.mol}^{-1}$ . On a

$V' = \frac{92,7}{1,02} = 90,9\text{L}$  d'acide pur. On dit que la solution est à  $9,09\% \approx 9,1\%$  d'acide éthanoïque en volume.

## EXERCICE 13 :

### 13.1. Formule brute de A.

Le corps a une formule brute de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

Et sa masse molaire  $M = 29 \times d = 29 \times 2,07 = 60 \text{ g. mol}^{-1}$ .

**Détermination des indices x, y et z :**

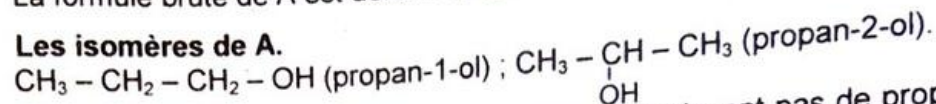
$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{12 \cdot 100} = \frac{60 \cdot 60}{1200} = 3$$

$$\%H = \frac{1y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{13,3 \cdot 60}{100} = 7,98 \approx 8$$

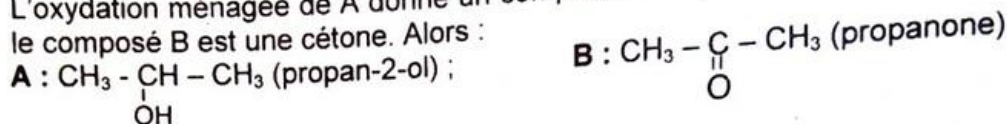
$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \cdot M}{16 \cdot 100} = \frac{26,7 \cdot 60}{1600} = 1.$$

La formule brute de A est donc :  $C_3H_8O$

**13.2. Les isomères de A.**

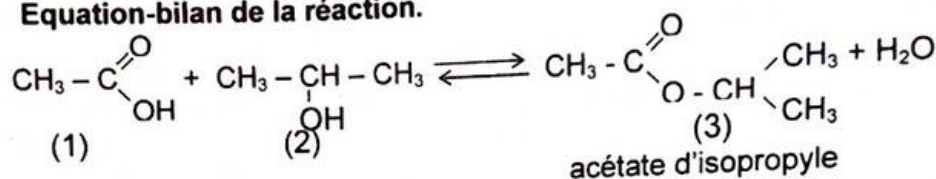


13.3. L'oxydation ménagée de A donne un composé B n'ayant pas de propriétés réductrices : le composé B est une cétone. Alors :



**13.4.**

**13.4.1. Equation-bilan de la réaction.**



Il s'agit d'une estérification. Les caractéristiques de cette réaction sont : elle est lente ; athermique et limitée.

L'acide sulfurique sert de catalyseur, il permet d'atteindre plus rapidement la limite d'estérification.

**13.4.2. Nombre initial de moles de chaque réactif**

D'après équation-bilan ci-dessus, nous avons :

$$n_1 = n_3 \Leftrightarrow \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_3}{M_3} \Rightarrow m_1 = m_3 \times \frac{M_1}{M_3} = \frac{10,2 \times 60}{102} = 6 \text{ g}$$

Le pourcentage d'acide estérifié étant de 60%, la masse initiale d'acide est :

$$m_a = \frac{6 \times 100}{60} = 10 \text{ g. Le nombre de moles initiales d'acide est donc : } n_a = \frac{m_a}{M} = \frac{10}{60} = \frac{1}{6} \text{ mol.}$$

La masse du mélange initial est 20 g, donc la masse d'alcool initial est  $m_{al} = 20 - 10 = 10 \text{ g}$  sachant que la masse molaire du propan-2-ol est 60 g, le nombre de moles initial d'alcool

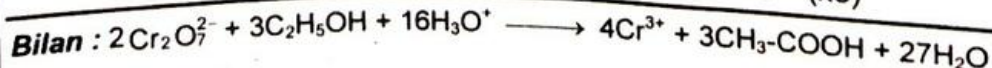
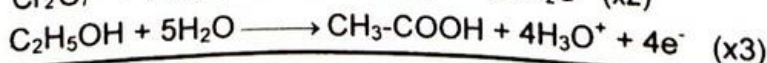
$$\text{est : } M_{al} = \frac{m_{al}}{M_2} = \frac{10}{60} = \frac{1}{6} \text{ mol.}$$

**Conclusion :** initialement, nous avons un mélange équimolaire.

**EXERCICE 14 :**

**14.1. Ecriture des demi - réactions**

$Cr_2O_7^{2-}$  va se réduire en  $Cr^{3+}$  et  $C_2H_5OH$  va s'oxyder en  $CH_3COOH$  :



**14.2. Application**  
**Calcul de la masse initiale de  $K_2Cr_2O_7$**

On a 20cm<sup>3</sup> de  $K_2Cr_2O_7$  contenant 14,7g de  $K_2Cr_2O_7$  / litre donc

$$m_i = \frac{14,7 \times 20 \cdot 10^{-3}}{1} = 0,294 \text{ g.}$$

Soit  $m'$ , la masse de  $K_2Cr_2O_7$  restant après la réaction, sachant que la concentration finale de la solution obtenue est  $C = 0,024 \text{ mol.l}^{-1}$ , nous avons :  $m' = nM = CV_T M$  ( $V_T =$  volume de la solution obtenue en mélangeant 10ml de sang et 20ml de  $K_2Cr_2O_7$ ;  $V_T = 30 \text{ ml}$ ).  $m' = 0,024 \times 30 \cdot 10^{-2} \times 294 \approx 0,212 \text{ g}$ . Alors la masse de  $K_2Cr_2O_7$  qui a réagi est  $m = m_i - m' = 0,082 \text{ g}$ . Ce qui correspond à un nombre de mole

$n = \frac{m}{M} = \frac{0,082}{294} \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ . D'après l'équation-bilan, il faut 3 moles de  $C_2H_5OH$  pour 2 moles de  $K_2Cr_2O_7$ , donc le nombre de moles de  $C_2H_5OH$  qui a réagi est :

$$n' = \frac{3}{2}n = \frac{3}{2} \times 2,8 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

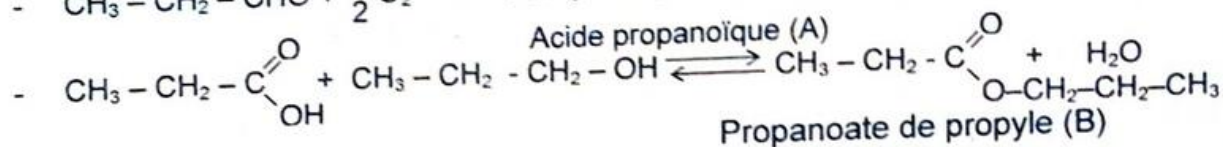
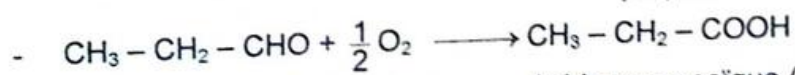
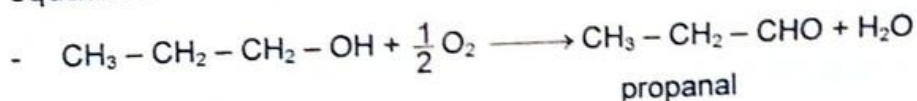
La concentration massique de  $C_2H_5OH$  est  $C' = \frac{m'}{V_1} = \frac{n' \cdot M'}{V_1}$  ( $V_1$  étant le volume de sang)

$$C' = \frac{4,2 \cdot 10^{-4} \times 46}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,93. \quad C' = 1,93 \text{ g.l}^{-1}.$$

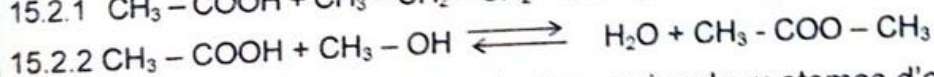
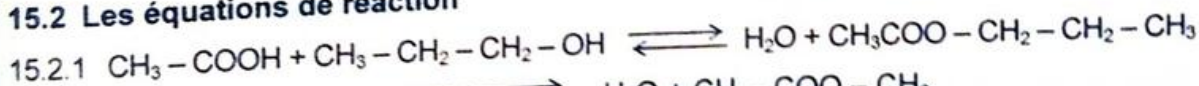
## EXERCICE 15 :

### 15.1 Equations de réaction.

Le produit final de l'oxydation du propan-1-ol est l'acide propanoïque, d'où les équations :



### 15.2 Les équations de réaction



15.3.1 Une molécule d'ester contient au moins deux atomes d'oxygène.

15.3.2 La formule brute générale d'un monoester à chaîne carbonée saturée est  $C_nH_{2n}O_2$

#### 15.3.3.1 Formule moléculaire brute de X

La masse molaire moléculaire de X est :  $M = 29 \times d = 29 \times 2,552 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sachant que la formule générale des esters à chaîne carbonée saturée est  $C_nH_{2n}O_2$ , nous avons :  $M_{C_nH_{2n}O_2} = 12n + 2n + 16 \times 2 = 74 \Rightarrow n = 3$ . Donc X a pour formule moléculaire brute  $C_3H_6O_2$ .

#### 15.3.3.2 Formule moléculaire brute de Y

$M_Y = 12n + 2n + 16 \times 2 = 102 \Rightarrow n = 5$ . Donc  $Y = C_5H_{10}O_2$

#### 15.3.4.1 Formule semi-développée plane de X

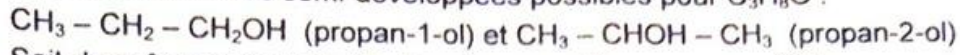
L'équation d'hydrolyse de X s'écrit :  $C_3H_6O_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3 - OH$ .  
Donc la formule semi-développée de X est :  $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_3$

#### 15.3.4.2 Les formules semi-développées possibles pour $C_5H_{10}O_2$

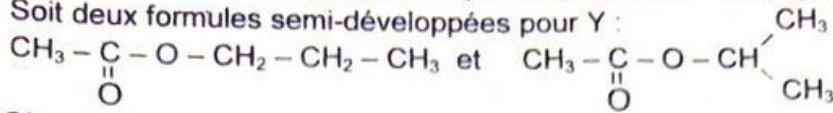
L'équation d'hydrolyse pour Y s'écrit :



Il y a deux formules semi-développées possibles pour  $C_3H_8O$  :



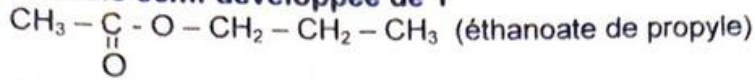
Soit deux formules semi-développées pour Y :



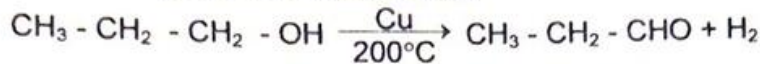
### 15.3.5.1 Classe de l'alcool

L'oxydation de cet alcool conduit à un aldéhyde, car le test au réactif de Schiff est positif. L'alcool en question est le propan-1-ol qui est un alcool primaire.

### 15.3.5.2 Formule semi-développée de Y



### 15.3.5.3 Masse de propanal obtenue ( $m_2$ )



(1)

(2)

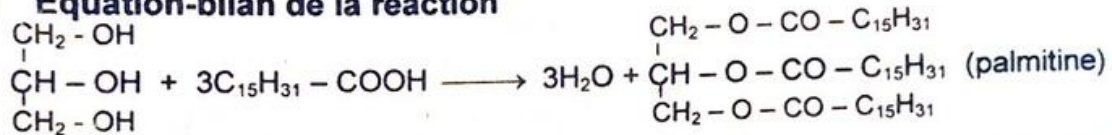
D'après l'équation de la réaction, nous avons :

$$n_1 = n_2 \Leftrightarrow \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow m_2 = \frac{m_1 \times M_2}{M_1} \text{ . A.N. : } m_2 = \frac{100 \times 58}{60} = 96,7 \text{ . } m_2 = 96,7g$$

## EXERCICE 16 :

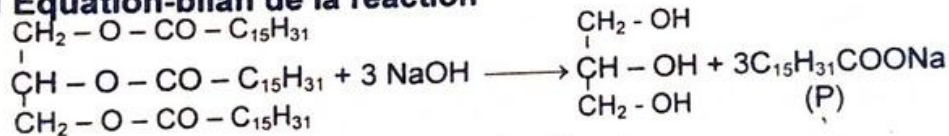
16.1 Le glycérol possède trois fois la fonction alcool.

### 16.2 Equation-bilan de la réaction



### 16.3

#### 16.3.1 Equation-bilan de la réaction



#### 16.3.2 Nom et caractéristique de la réaction

P est un savon. La réaction entre un ester et une base forte est une réaction de **saponification**. Elle est lente et totale. On effectue la réaction à chaud pour la rendre plus rapide.

#### 16.3.3 Explication et précaution à prendre

Caustique veut dire : « qui brûle ». Les bases fortes provoquent des brûlures de la peau et sont très dangereuses pour la cornée de l'œil. Pour manipuler la soude, il faut utiliser des lunettes et des gants.

#### 16.3.4 Masse de savon obtenue

D'après l'équation-bilan de la saponification, n moles de palmitine conduisent théoriquement à  $n' = 3n$  moles de savon P. D'où :

$$n' = 3n \Leftrightarrow \frac{m'}{M'} = \frac{3m}{M} \Rightarrow m' = 3m \cdot \frac{M'}{M} \text{ . Avec } M' = M (C_{15}H_{31}COONa) = 278g \cdot mol^{-1} \text{ et}$$

$m' = 3 \times 1 \times \frac{278}{806} = 1,0351$ .  $m'$  est la masse théorique de savon obtenu. Comme le rendement est de 70%, la masse  $m_s$  réellement obtenue est telle que :

$$m_s = m' \times \frac{70}{100} = 0,72 \text{ . } m_s = 0,72t$$

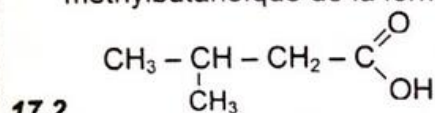
**16.3.5 Identification des parties de P**

L'eau étant un bon solvant pour les composés ioniques, le groupe carboxylate  $\text{COO}^-$  s'associe facilement avec les molécules d'eau : c'est la partie hydrophile de P.

P contient l'ion carboxylate  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$  et l'ion sodium  $\text{Na}^+$ . Hydrophile signifie littéralement « qui aime l'eau » ; hydrophobe est l'antonyme d'hydrophile. En revanche, les hydrocarbures sont insolubles dans l'eau. La chaîne carbonée  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$  – est donc la partie hydrophobe de P.

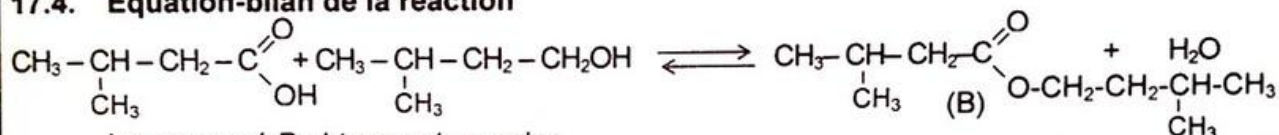
**EXERCICE 17 :**

17.1 L'oxydation ménagée avec un oxydant en excès d'un alcool primaire conduit à l'acide carboxylique correspondant. Le composé A est donc un acide carboxylique : l'acide 3-méthylbutanoïque de la formule semi-développée.



17.3 La réaction entre un alcool et un acide carboxylique est une estérification.

17.4. Equation-bilan de la réaction



17.5. Montrons que  $m_A = 5,5\text{g}$ .

Lors d'une oxydation ménagée d'un alcool primaire, avec oxydant en excès,  $n$  moles d'alcool donnent  $n$  moles d'acide carboxylique.

Lors de l'estérification,  $n_1$  moles d'acide carboxylique réagissent avec  $n_1$  moles d'esters. Le nombre de moles total d'alcool qui ont réagi est donc :  $n_0 = n_1 + n$  (1). Le nombre de moles d'acide carboxylique qui reste en fin de la réaction est donc  $n - n_1 = n_2$  (2).

De l'égalité (1), on a :  $n = n_0 - n_1$ . L'égalité (2) devient :  $n_0 - 2n_1 = n_2$  (3). Appelons  $M_{Al}$  la masse molaire de l'alcool ;  $M_A$  la masse molaire de l'acide carboxylique ;  $M_B$  la masse molaire de l'ester. On a donc :

$$n_0 = \frac{m_0}{M_{Al}} ; m_0 \text{ étant la masse d'alcool qui a réagi ;}$$

$$n_1 = \frac{m_B}{M_B} ; m_B \text{ étant la masse d'ester formé ;}$$

$$n_2 = \frac{m_A}{M_A} ; m_A \text{ étant la masse de l'acide carboxylique formé.}$$

$$\text{L'égalité (3) devient : } \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_0}{M_{Al}} - \frac{2m_B}{M_B} \Rightarrow m_A = M_A \left( \frac{m_0}{M_{Al}} - \frac{2m_B}{M_B} \right)$$

$$\text{A.N : } M_{Al} = 88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_A = 102\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_B = 172\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} ; m_0 = 8,8\text{g} ; m_B = 4,0\text{g} ;$$

$$m_A = 102 \left( \frac{8,8}{88} - \frac{2 \times 4}{172} \right) = 5,5. \quad m_A = 5,5\text{g}. \quad \text{Ce qui est bien le résultat attendu.}$$

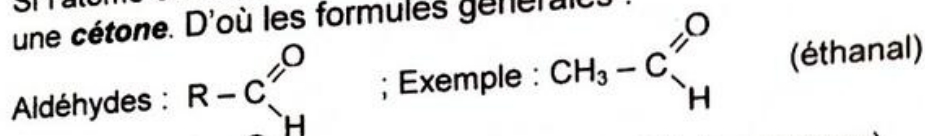
## CHAPITRE 2

### A. COURS

## 1. DEFINITIONS : GROUPE CARACTERISTIQUE

Les aldéhydes et les cétones sont les des composés oxygénés comportant le même groupe caractéristique  $\text{C}=\text{O}$  appelé **groupe carbonyle**, d'où leur nom de **composés carbonylés**

- L'atome de carbone de ce groupe est appelé **carbone fonctionnel**
- Si l'atome de carbone fonction est également lié à un atome d'hydrogène, le composé est un **aldéhyde**.
- Si l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone, le composé est une **cétone**. D'où les formules générales :

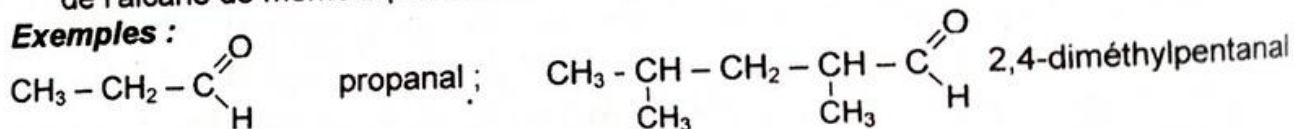


## 2. NOMENCLATURE

### 2.1 Les Aldéhydes

- On cherche la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carbonyle et on la numérote en attribuant le numéro 1 à l'atome de carbone du groupe carbonyle.
- Le nom de l'aldéhyde s'obtient en remplaçant le « e » final de la terminaison « ane » de l'alcane de même squelette carboné par la terminaison « al ».

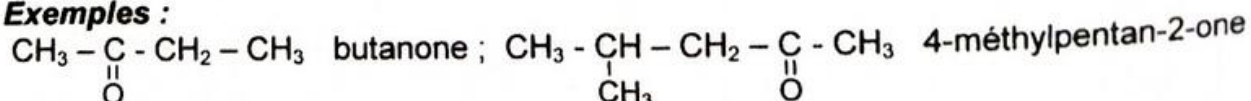
**Exemples :**



### Les Cétones

- On cherche la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carbonyle et on la numérote de façon à attribuer le plus petit indice à l'atome de carbone du groupe carbonyle.
- Le nom d'une cétone s'obtient en remplaçant le « e » final de la terminaison « ane » de l'alcane de même squelette carboné par la terminaison « one ».
- L'indice de position du carbone fonctionnel se place entre le préfixe et le suffixe « one ».

**Exemples :**



**Remarque :** Les aldéhydes et les cétones sont des isomères, puisqu'ils ont la même formule brute de la forme  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  : il s'agit d'une isomérisation de fonction.

**3. REACTIONS CARACTERISTIQUES**

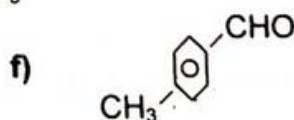
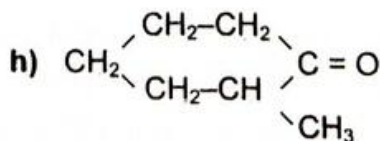
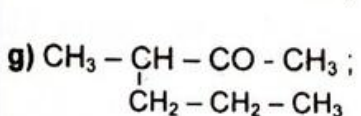
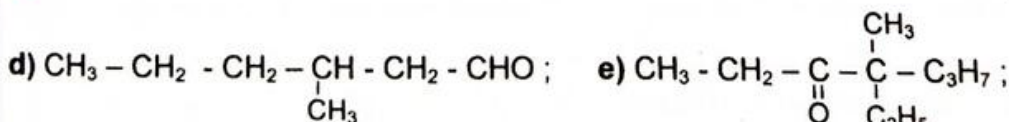
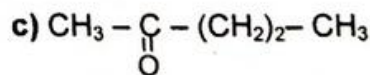
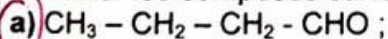
	2.4. D NP H	REACTIF DE SCHIFF	REACTIF DE TOLLENS	LIQUEUR DE FEHLING
<b>Aldéhydes</b>	Précipité Jaune	Coloration rose	Dépôt d'argent (miroir)	Précipité rouge brique de $\text{Cu}_2\text{O}$
<b>Cétones</b>	Précipité Jaune	Rien	Rien	Rien

**EVALUATION****APPLICATION IMMEDIATES DU COURS**

- Définir les termes : Groupe carbonyle ; Composé carbonyle ; Aldéhyde ; Cétone.
- Ecrire la formule générale des aldéhydes ; des cétones
- Décrire le test qui permet d'identifier un composé carbonyle.
- Quels sont le nom et la formule de l'aldéhyde ou de la cétone résultant de l'oxydation des alcools suivants (si elle a lieu) ?  
**a)**  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  ; **b)**  $\text{CH}_3 - \text{OH}$  ; **c)**  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$  ; **d)**  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
- En symbolisant la formule de la 2.4-DNPH par A-NH<sub>2</sub>, donner l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanal et ce composé. Quelles sont les deux applications de cette réaction ?
- Citer une réaction commune aux aldéhydes et aux cétones et plusieurs tests permettant de différencier ces deux composés carbonyles.
- Donner la formule semi-développée et le nom du composé de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , sachant que celui-ci donne un précipité jaune avec la 2.4-DNPH, mais ne réagit pas avec la liqueur de fehling.
- Quel alcool faut-il soumettre à une oxydation ménagée pour obtenir le pentan-3-one ?
- Le butanal peut-il être oxydé par les ions permanganates en milieu acide ? Si oui, équilibrer la réaction rédox.
- Pourquoi dit-on que le changement de couleur de réactif de Schiff sous l'action des aldéhydes n'est pas une réaction d'oxydoréduction ?

**5. ENONCE DES EXERCICES****EXERCICE 1**

Nommer les composés suivants :



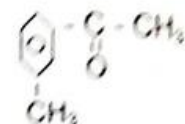
**EXERCICE 2 :**

Ecrire la formule semi-développée des composés dont les noms suivent :

- a) Pentanal
- b) 3-méthylpentanal
- c) 2,4-diméthylpentan-3-one
- d) 1,7-dibromoheptan-4-one
- e) 1-phénylbutan-2-one
- f) 3-méthylhexanal
- g) cyclohexanone
- h) 2,2-diéthyl-4-méthylpentanal

**EXERCICE 3 :**

Les composés ci-dessous proviennent de l'oxydation ménagée des alcools. Donner la formule semi-développée, le nom des alcools dont ils dérivent, ainsi que la classe.

- a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- b)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$
- c) 
- d)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CHO}$

**EXERCICE 4 :**

L'hydratation d'un alcène A, en présence d'acide sulfurique, donne un produit B qui, par oxydation ménagée, donne un composé C de formule  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . C donne un test positif avec le 2,4-DNPH et négatif avec le réactif de Schiff. En déduire les formules semi-développées et les noms de C, B et A.

**EXERCICE 5 :**

5.1 Par quelles étapes faut-il passer pour obtenir de l'acide acétique (éthanoïque) :

5.1.1 A partir de l'éthylène ?

5.1.2 A partir de l'acétylène, sans passer par l'éthylène.

Pour chaque étape, on écrira les équations des réactions en utilisant les formules semi-développées et on précisera les conditions expérimentales et les noms des corps formés.

5.2 Un composé organique C renferme 54,5% de carbone, 9,01% d'hydrogène et 36,5% d'oxygène. La densité de la vapeur par rapport à l'air est 1,52.

5.2.1 Déterminer la formule brute de ce composé.

5.2.2 Quelles sont les formules développées possibles et les noms des corps correspondants ?

5.2.3 Le composé C colore en rouge le réactif de Schiff. Quelle formule développée doit-on retenir ?

**EXERCICE 6 :**

Le 2-méthylbutanal noté A et le 3-méthylbutan-2-one noté B sont deux isomères de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

6.1 Donner la formule semi-développée de A et B.

6.2 Le 2-méthylbutanal est oxydé par les ions dichromates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en milieu acide. La solution prend une teinte verte des ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

6.3.1 Le 3-méthylbutan-2-one est obtenue par oxydation d'un alcool ; donner le nom et la formule semi-développée de cet alcool.

- 6.3.2 Cet alcool, lui-même peut être obtenu de façon majoritaire par hydratation d'un hydrocarbure, donner le nom et la formule semi-développée de cet hydrocarbure
- 6.4 Citer un test d'identification commun aux deux isomères A et B et citer un test permettant de les différencier en précisant avec lequel des deux composés le test est positif

**EXERCICE 7 :**

- 7.1 A est un alcène non cyclique comportant 4 atomes de carbone.  
On effectue les réactions suivantes à partir de A :
- $A + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} B$ , unique produit de la réaction  
B + solution de  $K_2Cr_2O_7$  en milieu acide  $\longrightarrow$  C.  
C + 2,4-D N P H  $\longrightarrow$  D, solide cristallisé jaune  
C ne réagit pas sur la liqueur de Fehling ni sur l'ion diaminoargent en milieu basique.
- 7.2 A' est un isomère de A  
 $A' + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} B + B'$   
B et B' sont isomères l'un et l'autre, B est nettement prépondérant.  
 $B' \longrightarrow C'$  (oxydation très ménagée).  
 $C' + 2,4 - D N P H \longrightarrow D'$  solide cristallisé jaune  
C' réagit avec la liqueur de Fehling et l'ion diaminoargent
- $C' \xrightarrow[\text{ménagée}]{\text{Oxydation}} E$ , qui jaunit le bleu de bromothymol en solution aqueuse
- Déterminer la nature, la formule développée et le nom des différents composés A, B, C, A', B', C' et E.

**EXERCICE 8 :**

- 8.1. Un corps A a pour formule moléculaire  $C_3H_6O$ . Il donne un précipité avec le 2.4-DNPH et réduit la liqueur de Fehling. Quels sont le nom et la formule semi-développée de A ?
- 8.2. On oxyde A à l'aide d'une solution acide de dichromate de potassium. Nommer le corps B obtenu.
- 8.3. On fait réagir le corps B sur un monoalcool saturé primaire C. On obtient un corps D de masse molaire  $M = 116g.mol^{-1}$
- 8.3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre B et C
- 8.3.2. Identifier le corps D.
- 8.3.3. Donner le nom et la formule semi-développée de l'alcool C.

**EXERCICE 9 :** ✓

- Un composé organique A, non cyclique, à chaîne Carbonée saturée a pour formule  $C_4H_8O$ .
- 9.1 Rechercher des formules semi-développées compatibles avec cette formule brute et indiquer les fonctions et les noms des produits correspondants.
- 9.2 A réagit avec le 2.4-DNPH et avec la liqueur de Fehling. En déduire la fonction de A.
- 9.3 A donne par oxydation avec une solution acidifiée de dichromate de potassium un produit B.
- 9.3.1 En déduire la fonction de B.
- 9.3.2 Ecrire les formules semi-développées possibles pour B et donner les noms correspondants.

**EXERCICE 10 :**

La composition centésimale d'un composé organique liquide à la température ordinaire est

C : 62,1% ; O : 27,6% ; H : 10,3%. Sa densité de vapeur par rapport à l'air vaut 2.

- 10.1 Déterminer la formule brute de ce composé.  
 10.2 Quelles sont les formules semi-développées possibles, sachant que la molécule est linéaire et qu'il n'existe pas de double liaison entre atomes de carbone ?

### EXERCICE 11 :

- 11.1 La combustion complète d'une mole d'un alcène (A) de formule  $C_nH_{2n}$ , exige un volume de 134,4L de dioxygène. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est 22,4L.  
 11.1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et en déduire la formule brute de cet alcène.  
 11.1.2 Quelles sont les formules semi-développées possibles pour cet alcène ainsi que les noms correspondants ?  
 11.2 Par hydratation de l'alcène (A), on obtient un mélange de deux composés différents (B) et (C) de même formule brute que l'on sépare par distillation.  
 11.2.1 Montrer que l'on peut éliminer une des formules développées possibles pour A.  
 11.2.2 (B) est oxydé par l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  en milieu acide, il donne un composé (D) qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et qui rosit le réactif de Schiff. A quelle famille appartient (D) ? En déduire la classe de l'alcool (B).  
 11.3 L'oxydation ménagée de (C) n'étant pas possible, quelle est la classe de l'alcool (C) ? En déduire la seule formule développée possible pour l'alcène (A). Ecrire les formules semi-développées et donner les noms des composés (B), (C) et (D).

### EXERCICE 12 :

- 12.1 B est un monoalcool saturé qui peut être obtenu par hydratation d'un alcène. L'hydratation de 2,8g d'alcène produit 3,7g de monoalcool (on admet que la réaction est totale). En déduire la formule brute de B, puis les formules semi-développées et les noms possibles pour B, ainsi que leur classe.  
 12.2 L'oxydation ménagée de B donne un composé (C) qui réagit avec la 2,4-DNPH mais qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. Quelle est la formule semi-développée de B ?

### EXERCICE 13 :

On souhaite réaliser l'argenture d'un miroir de dimension 20cm x 20cm en déposant sur toute sa surface une épaisseur constante de 20 $\mu$ m de métal. Le dépôt est réalisé en faisant agir une solution d'éthanal avec une solution contenant l'ion diamine argent (I),  $Ag(NH_3)_2^+$ . Calculer le volume minimal de solution d'éthanal de concentration 0,1 mol.l<sup>-1</sup> à utiliser pour mener à bien cette opération. Données :  $Ag = 108g.mol^{-1}$  ; masse volumique d'argent :  $\rho_A = 10,5.10^3 kg.m^{-3}$ .

### EXERCICE 14 :

Une quantité d'alcool primaire saturée à chaîne linéaire dont la masse  $m = 12,0g$  est oxydée par une solution de dichromate de potassium en milieu acide et chaud. Le produit de l'oxydation est uniquement de l'acide carboxylique A qui, après avoir été isolé et purifié, est dissout dans l'eau pure de façon à obtenir un litre de solution. On en prélève 100cm<sup>3</sup> qu'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,5mol.l<sup>-1</sup> ; l'équivalence a lieu pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium de 32,0cm<sup>3</sup>. On admet que l'oxydation de l'alcool, la purification de A et sa mise en solution se sont effectuées avec un rendement de 80%.

- 14.1 Quelle est la quantité de A obtenue par oxydation de l'alcool ?  
 14.2 En déduire les formules semi-développées et les noms de l'alcool de départ et de l'acide A.

**EXERCICE 15 :**

On se propose d'étudier deux composés organiques A et B, liquide incolore, à la température ambiante. A et B sont formés des mêmes éléments carbone, hydrogène et oxygène, et la même masse molaire moléculaire, mais n'ont pas la même formule brute.

15.1 L'oxydation ménagée du composé A par le dichromate de potassium en milieu acide conduit à un nouveau composé organique C. Décrire cette expérience en indiquant le mode opératoire et les changements de couleurs observés.

15.2 Le corps C est isolé et soumis à des tests. On obtient les résultats suivants :

Test	2,4 - DNPH	Liquueur de Fehling
Résultat	Positif	Négatif

15.2.1 Qu'observe-t-on lors de la réaction entre C et la 2.4-DNPH ?

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

15.3 Le composé A réagit avec le composé B en donnant un ester D de masse molaire  $130 \text{ g mol}^{-1}$  et de l'eau.

15.3.1 Quelle est la fonction caractéristique du composé B ?

15.3.2 Montrer que la molécule A contient 4 atomes de carbone et que celle de B en contient 3.

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

**EXERCICE 16 :**

16.1 L'alcène  $R - CH = CH_2$  est hydraté en présence d'acide sulfurique. Quels sont les 2 composés susceptibles d'être obtenus ?

16.2 Pratiquement, on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20g de A dans une solution de dichromate de potassium et l'acide sulfurique. Le composé B obtenu de masse molaire  $M = 58 \text{ g mol}^{-1}$ , donne un précipité avec la 2,4-DNPH mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. En déduire la nature de B et de A. Ecrire leur formule semi-développée et donner leur nom.

16.3 Ecrire l'équation de la réaction entre A et ion dichromate.

16.4 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 ?

**EXERCICE 17 :**

Un monoalcool saturé A caractérisé par un pourcentage massique en oxygène égal à 18,2% permet d'obtenir par oxydation ménagée avec une solution de dichromate de potassium acidifié, un produit B qui réagit avec la liqueur de Fehling.

17.1 Déterminer la formule brute de A.

17.2 Quelle est la classe de l'alcool A ? Justifier votre réponse.

17.3 L'alcool A est l'un des produits suivants : a) butan-2-ol ; b) pentan-2-ol ; c) 2,2-diméthylpropan-1-ol ; d) 2-méthylbutan-2-ol ; e) 2,3-diméthylbutan-1-ol. En le justifiant, donner le nom et la formule de l'alcool A.

17.4 L'oxydation ménagée de B par la solution de dichromate de potassium acidifiée conduit à un produit organique C.

17.4.1 Donner la formule semi-développée et le nom de C.

17.4.2 On fait réagir les produits C et A. Ecrire l'équation-bilan correspondante.

## C. SOLUTION DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

- a) butanal      b) 2-méthylpropanal      c) pentan-2-one      d) 3-méthylhexanal  
 e) 4-éthyl-4-méthylheptan-3-one      f) 4-méthylbenzaldéhyde  
 g) 3-méthylhexan-2-one      h) 2-méthylcyclohexanone

### EXERCICE 2 :

- a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$       b)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$   
 c)  $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$       d)  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$   
 e)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$       f)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$   
 g)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\text{C}}$       h)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}} - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$

### EXERCICE 3 :

- a) Dérive du butan-1-ol de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  qui est un alcool primaire.  
 b) Dérive du pentan-2-ol de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  qui est un alcool secondaire.  
 c) Dérive du (3-méthylphényl)-1-éthanol de formule  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  qui est un alcool secondaire.  
 d) Dérive du 2-méthylbutan-1-ol de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$  qui est un alcool primaire.

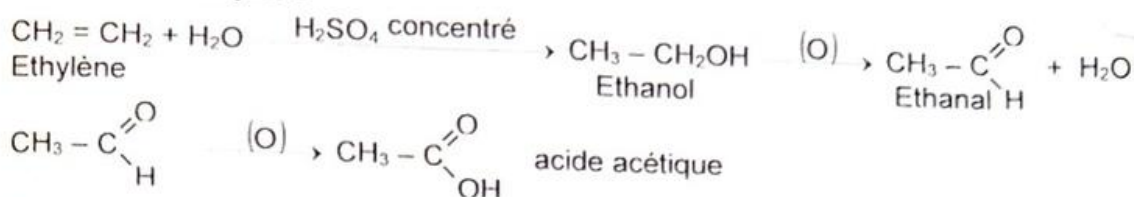
### EXERCICE 4 :

- C donne un test positif avec la 2,4-DNPH et négatif avec le réactif de Schiff donc C est une cétone, qui est la propanone de formule  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ .
- L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone, donc B est le propan-2-ol de formule  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ .
- A est le propène de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ .

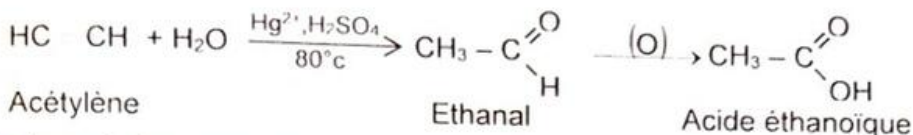
**EXERCICE 5 :**

**5.1 Obtention de l'acide acétique**

**5.1.1 A partir de l'éthylène**



**5.1.2 A partir de l'acétylène**



5.2 La formule brute du composé C est de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ .

**5.2.1 Détermination de la formule brute de C**

La masse molaire de C est  $M = 29 \times d = 29 \times 1,52 = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

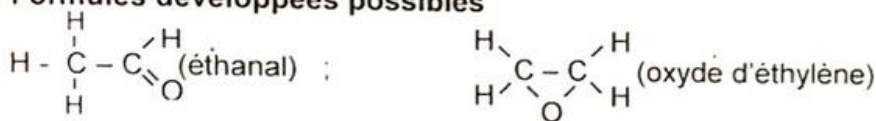
$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{12 \cdot 100} = \frac{54,5 \cdot 44}{1200} \approx 2$$

$$\%H = \frac{1y \cdot 100}{M} \rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{9,01 \cdot 44}{100} \approx 4$$

$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \rightarrow z = \frac{\%O \cdot M}{16 \cdot 100} = \frac{36,5 \cdot 44}{1600} \approx 1$$

D'où la formule brute  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

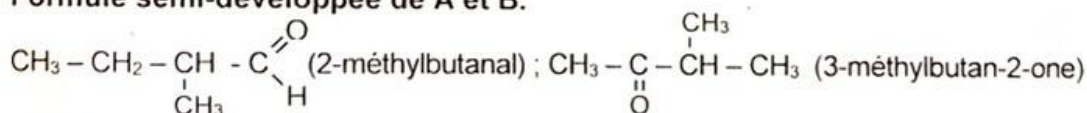
**5.2.2 Formules développées possibles**



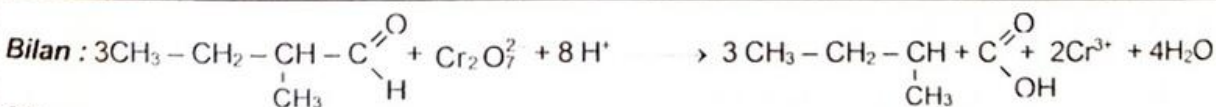
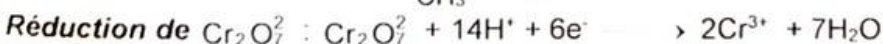
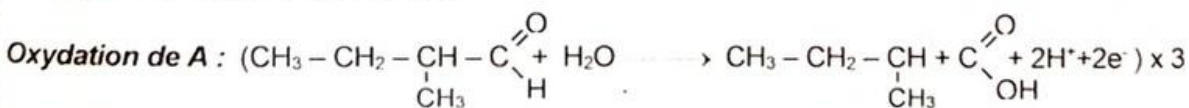
Le composé C colore en rouge le réactif de Schiff, la formule développée qu'on doit retenir pour C est alors celle de l'éthanal qui est un aldéhyde.

**EXERCICE 6 :**

**6.1 Formule semi-développée de A et B.**

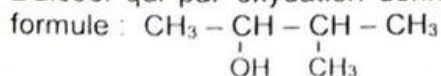


**6.2 Equation-bilan de la réaction**



**6.3**

6.3.1 L'alcool qui par oxydation donne le 3-méthylbutan-2-one est le 3-méthylbutan-2-ol de



6.3.2 D'après la règle de Markovnikov, l'alcène donnant par hydratation majoritairement du 3-méthylbutan-2-ol est le 3-méthylbut-1-ène dont la formule semi-développée est :

$$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$$

- 6.4
- Un test commun aux deux isomères A et B est le test avec le 2.4-DNPH. Dans les deux cas, on obtient un précipité jaune.
  - Un test permettant de différencier ces deux isomères est le test à la Liqueur de Fehling. Avec le 2-méthylbutanal, on obtient un précipité rouge brique (test positif) ; avec le 3-méthylbutan-2-one, il n'y a pas de réaction (test négatif).

### EXERCICE 7 :

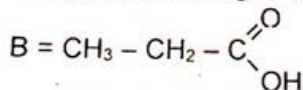
- B est l'unique produit d'hydratation de A, donc A est un alcène symétrique et C est une cétone. Alors :  
 $A = \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  (but-2-ène) ;  $B = \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  (butan-2-ol)  
 $C = \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  (butanone)
- L'hydratation de A', isomère de A donne 2 produits qui sont les alcools.  
 B' est un alcool primaire car son oxydation conduit à un corps qui réagit avec la liqueur de Fehling, donc C' est un aldéhyde et E un acide carboxylique, alors :  
 $A' = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  (but-1-ène) ;  $B' = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  (butan-1-ol) ;  
 $C' = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$  (butanal) ;  $E = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OH}$  (acide butanoïque).

### EXERCICE 8 :

8.1 **Nom et formule semi-développée de A.**

Le corps A donne un précipité avec le 2.4-DNPH et réduit la liqueur de Fehling, donc A est un aldéhyde (propanal) de formule  $B = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$

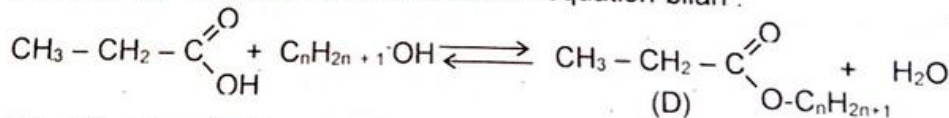
8.2 L'oxydation ménagée de A donne un acide carboxylique (acide propanoïque) de formule



8.3

8.3.1 **Equation-bilan de la réaction**

Il s'agit d'une estérification. Sachant que la formule générale d'un monoalcool saturé primaire est :  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ , nous avons l'équation-bilan :



8.3.2 **Identification de D**

La formule brute de D est :  $\text{C}_{n+3}\text{H}_{2n+6}\text{O}_2$

$$M = 12 \times (n + 3) + 1 \times (2n + 6) + 16 \times 2 = 14n + 74 \quad \rightarrow \quad n = \frac{M - 74}{14} = \frac{116 - 74}{14} = 3 \quad \rightarrow \quad n = 3$$

Donc D est le propanoate de propyle de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

8.3.3 **Nom et formule développée de C**

La formule générale de C étant  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  ; Comme  $n = 3$ , c'est le propan-1-ol de formule semi-développée  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ .

**EXERCICE 9 :****9.1 Formules semi-développées possibles. (voir tableau)**

Formule semi-développée	Nom	Fonction
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Butanal	Aldéhyde $-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	2-méthylpropanal	Aldéhyde $-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Butanone	Cétone $>\text{C} = \text{O}$

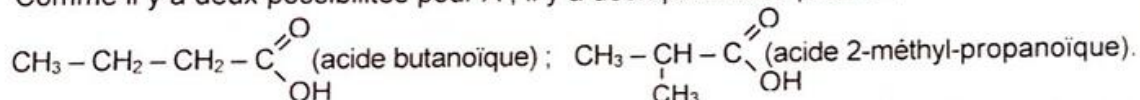
**9.2 Fonction de A**

A réagit avec le 2,4-DNPH ; alors A possède une liaison  $\text{C} = \text{O}$ . La liqueur de Fehling ne réagit qu'avec les aldéhydes. A est donc un aldéhyde.

**9.3****9.3.1 Fonction de B**

Par oxydation ménagée d'un aldéhyde, il se forme un acide carboxylique. La fonction de B est la fonction acide carboxylique.

9.3.2 Comme il y a deux possibilités pour A ; il y a deux possibilité pour B :

**EXERCICE 10 :****10.1 Formule brute du composé.**

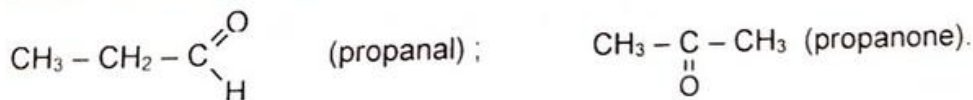
La formule de ce composé est de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ . Les indices x, y et z seront déterminés à partir des pourcentages en masse de chaque élément. La masse molaire du composé est :  $M = 29d = 29 \times 2 = 58 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{12 \cdot 100} = \frac{62,1 \cdot 58}{1200} = 3.$$

$$\%H = \frac{1y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{10,3 \cdot 58}{100} = 6.$$

$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \cdot M}{16 \cdot 100} = \frac{27,6 \cdot 58}{1600} = 1$$

La formule brute de ce composé est donc :  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

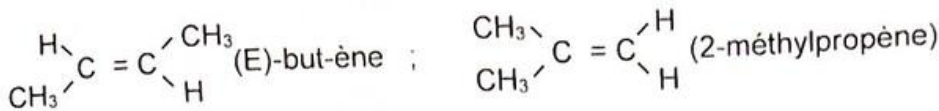
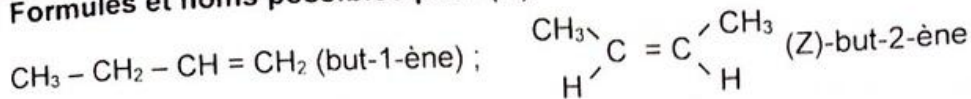
**10.2 Les formules semi-développées possibles****EXERCICE 11 :****11.1.1 Equation-bilan de la combustion de (A).****Formule brute de l'alcène (A)**

La combustion d'une mole de l'alcène (A) nécessite  $\frac{3n}{2}$  moles de dioxygène ou  $\frac{V}{V_m}$

avec  $V = 134,4\text{l}$  (volume de  $\text{O}_2$  nécessaire). Alors :  $\frac{3n}{2} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow n = \frac{2V}{3V_m} = \frac{2 \times 134,4}{3 \times 22,4} = 4.$

La formule brute de l'alcène (A) est donc  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

11.1.2 Formules et noms possibles pour (A).



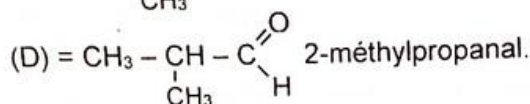
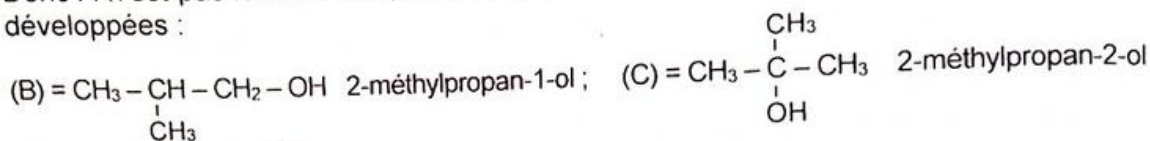
11.2

11.2.1 Par hydratation, H s'additionne sur l'un des C de la double liaison et OH sur l'autre. On obtient un mélange de 2 composés (B) et (C) différents, ce qui exclut pour (A) le but-2-ène.

11.2.2 Sur le composé (D), le test au 2,4-DNPH est positif, ainsi que le test au réactif de Schiff, donc (D) est un aldéhyde et (B) est donc un alcool primaire.

11.3 L'oxydation ménagée de (C) n'étant pas possible, on peut conclure que l'alcool (C) est un alcool tertiaire.

Le but-1-ène donne par oxydation ménagée un alcool primaire et un alcool secondaire. Donc A n'est pas le but-1-ène, c'est alors le 2-méthylpropène. Soient les formules semi-développées :



EXERCICE 12 :

12.1 Formule de B.

L'équation - bilan de cette hydratation est :  $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

La masse molaire de l'alcène est  $M = 12n + 2n = 14n$

La masse molaire de l'alcool est  $M' = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$

D'après l'équation - bilan, le nombre de moles d'alcool obtenu est égal au nombre de moles d'alcène utilisé. Alors nous avons :

$$\frac{m}{M} = \frac{m'}{M'} \Leftrightarrow \frac{2,8}{14n} = \frac{3,7}{14n + 18} \Leftrightarrow 2,8(14n + 18) = 3,7 \times 14n \Rightarrow n = 4$$

La formule brute de B est donc :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Formules semi-développées possibles pour B

a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  butan-1-ol (alcool primaire)

b)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  butan-2-ol (alcool secondaire)

c)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  2-méthylpropan-1-ol (alcool primaire)

d)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire)

12.2 L'oxydation ménagée de B donne un composé C qui réagit avec le 2,4-DNPH, mais qui est sans action sur la liqueur de Fehling : C'est une cétone. Les Cétones sont obtenus par oxydation ménagée des alcools secondaires. Alors, B est le butan-2-ol, de formule semi-développée  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ .

EXERCICE 13 :

Le volume d'argent à déposer sur le miroir est  $V_A = 0,20 \times 0,20 \times 20 \cdot 10^{-6} = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$ .

Ce volume correspond à une masse de  $m_A = \rho_A V_A = 10,5 \cdot 10^3 \times 0,8 \cdot 10^{-6} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{kg}$  ;  $m_A = 8,4 \text{g}$

Soit une quantité de matière  $n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{8,4}{108} = 77,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ , l'équation-bilan correspondant à ce

dépôt d'argent est :  $\text{CH}_3\text{-CHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + 2\text{Ag} + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Une mole d'éthanal oxydée conduit au dépôt de deux moles d'argent, il a donc fallu utiliser  $\frac{77,8 \cdot 10^{-3}}{2} = 38,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'éthanal ; soit un volume de solution à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\frac{38,9 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 38,9 \cdot 10^{-2} \text{ l}$ .

Donc  $V_0 = 389 \text{ cm}^3$  car  $V = \frac{n}{c}$ .

### EXERCICE 14 :

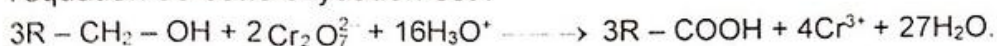
#### 14.1 Quantité d'acide obtenue.

On verse  $\frac{32}{100} \times 0,5 = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'hydroxyde de sodium. A l'équivalence lors du dosage, il y avait donc autant d'acide A dans  $100 \text{ cm}^3$ , soit 10 fois plus dans le litre de solution préparée ; donc :  $n_A = 16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

#### 14.2 Formules de l'alcool et de l'acide A

Le rendement des différentes opérations est de 80% ; on aurait dû obtenir théoriquement  $n'_A = 16 \cdot 10^{-2} \times \frac{100}{80} = 0,2 \text{ mol}$  d'acide A.

l'équation de cette oxydation est :



Donc une mole d'alcool conduit par oxydation dans ce cas à une mole d'acide (pas d'aldéhyde). 120g d'alcool correspond donc à 0,2mol ; la masse molaire de l'alcool est  $M \cdot \frac{m}{n} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Pour un alcool saturé, la formule brute est  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  ; soit une masse molaire  $12n + (2n + 2) + 16 = 60 \Rightarrow n = 3$  et la formule brute est donc  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

Le seul alcool primaire possible est :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (propan-1-ol) et l'acide A est :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  (acide propanoïque).

### EXERCICE 15 :

#### 15.1 Description de l'expérience

Dans un erlenmeyer, on verse une solution de dichromate de potassium (solution de couleur jaune-orange due à la présence des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). On acidifie cette solution par quelques gouttes d'acide sulfurique et on ajoute quelques gouttes de A. On secoue légèrement le mélange et on observe progressivement le changement de coloration. La solution passe du jaune-orangé au vert clair (formation des ions  $\text{Cr}^{3+}$  et disparition des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Le caractère oxydant des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  s'est manifesté et il y a eu oxydation du composé A.

#### 15.2

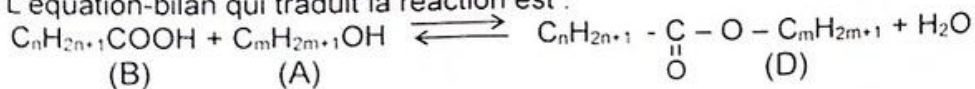
15.2.1 Le test au 2,4-DNPH est positif (obtention d'un précipité jaune). Ceci montre que le composé C contient la fonction carbonyle  $\text{>C=O}$  (Aldéhyde ou Cétone). Le test négatif à la liqueur de Fehling permet d'affirmer que C ne contient pas la fonction aldéhyde : c'est alors une Cétone.

15.2.2 C est une cétone ; par conséquent, A est un alcool secondaire.

#### 15.3

15.3.1 La réaction étudiée est une estérification. Le corps B est un acide carboxylique.

15.3.2 L'équation-bilan qui traduit la réaction est :



D'après la loi de la conservation de la matière, nous avons ;  
 $M_A + M_B = M_D + M_{H_2O}$  d'où  $M_A + M_B = 130 + 18 = 148 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Or  $M_A = M_B$  donc  $M_A = M_B = \frac{148}{2} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Par conséquent, nous avons :

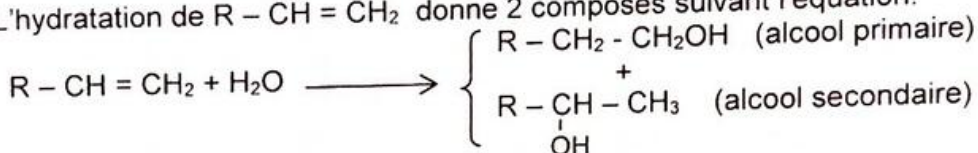
- $M_A = M(C_m H_{2m+1} OH) = 14m + 2 + 16 = 74 \Rightarrow m = 4$   
 Donc A possède 4 atomes de carbone ; et sa formule est  $C_4 H_9 OH$
- $M_B = M(C_n H_{2n+1} COOH) = 14n + 2 + 12 + 32 = 14n + 46 = 74 \Rightarrow n = 2$   
 Donc B possède 2 + 1 = 3 atomes de carbone ; et sa formule :  $C_2 H_5 - COOH$ .

### 15.3.3 Formules semi-développées de A, B, C et D

- A est un alcool secondaire à 4 atomes de carbone : c'est le butan-2-ol de formule semi-développée  $CH_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_2 - CH_3$
- B est l'acide propanoïque :  $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$
- C est le butanone obtenue par oxydation du butan-2-ol ;  $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - CH_3$
- L'ester D a pour formule :  $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_2 - CH_3$

### EXERCICE 16 :

16.1 L'hydratation de  $R - CH = CH_2$  donne 2 composés suivant l'équation.



### 16.2 Formule et nom de A et B

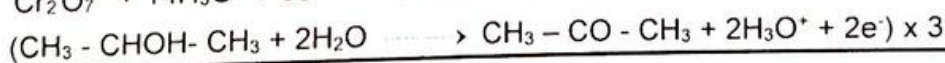
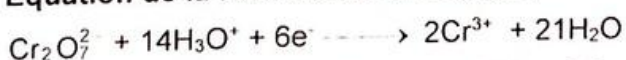
Le produit B obtenu par oxydation de A est une cétone car le test à la liqueur de la Fehling est négatif. Alors nous pouvons conclure que le composé A est un alcool secondaire à savoir :  $R - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3$  ; et B est donc  $R - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - CH_3$

#### \* Détermination du radical R

$M_B = 58 \Rightarrow M_R + 12 \times 2 + 16 + 3 = 58 \Rightarrow M_R = 15$ , donc R est un groupement méthyle  $CH_3$

**Conclusion** : A =  $CH_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3$  propan-2-ol ; B =  $CH_3 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - CH_3$  propanone

### 16.3 Equation de la réaction de A et $Cr_2O_7^{2-}$



### 16.4 Volume minimal de la solution de dichromate (V)

D'après l'équation-bilan de la réaction ci-dessus, nous avons :

$$\frac{n_A}{3} = n_{Cr_2O_7^{2-}} \ll \frac{m_A}{M_A} = 3C \cdot V \Rightarrow V = \frac{m_A}{3 \cdot C \cdot M_A} = \frac{20}{3 \times 1 \times (3 \times 12 + 16 + 8)} = 0,11. \quad V = 0,11l.$$

### EXERCICE 17 :

#### 17.1 Formule brute de A.

La formule générale des monoalcools est  $C_n H_{2n+2} O$  donc la masse molaire de cet alcool est :  $M = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$ ,

$$\%O = \frac{M_O \times 100}{M} \ll \frac{M_O \times 100}{\%C} \ll 14n + 18 = \frac{16 \times 100}{18,2} \Rightarrow n = 5$$

Alors l'alcool A a pour formule brute  $C_5H_{12}O$

- 17.2 L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui réagit avec la liqueur de Fehling, donc B est un aldéhyde et par conséquent, A est un alcool primaire.

17.3 **Nom et formule semi-développée de A**

A ne peut pas être :

- Le butan-2-ol :  $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3$  car c'est un alcool secondaire ; et il ne possède que 4 atomes de carbone.
- Le pentan-2-ol :  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3$  car c'est un alcool secondaire
- Le 2-méthylbutan-2-ol :  $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - CH_3$  car c'est un alcool tertiaire
- Le 2,3-diméthylbutan-1-ol ;  $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_2 - OH$  car il possède 6 atomes de carbone.
- A est le 2,2-diméthylpropan-1-ol :  $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - CH_2 - OH$

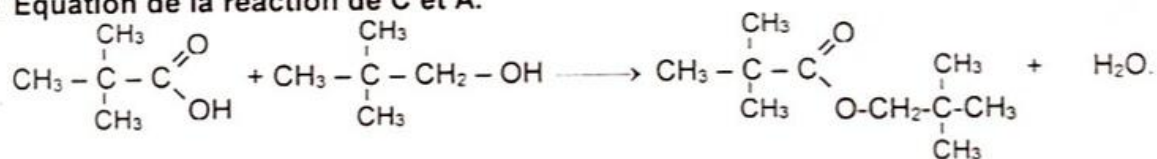
17.4

17.4.1 **La formule semi-développée de C.**

L'oxydation ménagée de l'aldéhyde B (2,2-diméthylpropanal) donne le corps C : L'acide

2,2-diméthylpropanoïque de formule semi-développée :  $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$

17.4.2 **Equation de la réaction de C et A.**



**CHAPITRE 3****LES ACIDES  
CARBOXYLIQUES****A. COURS****1. GENERALITES**

Les acides carboxyliques sont les composés organiques qui possèdent dans leur structures le

groupe carbonyle  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$  L'atome de carbone du groupe carbonyle est appelé **carbone fonctionnel**. Il est trigonal.

**2. NOMENCLATURE****2.1 Les acides aliphatiques**

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 ».

Lorsque le squelette carboné est ramifié, la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe carbonyle ; elle est numérotée à partir du carbone fonctionnel. L'indice de position de celui-ci étant nécessairement égal à 1 ; il ne doit pas être précisé.

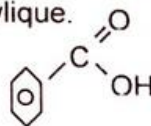
**Exemples :**

- $\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  acide 3-méthylpentanoïque
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$  acide but-2-énoïque

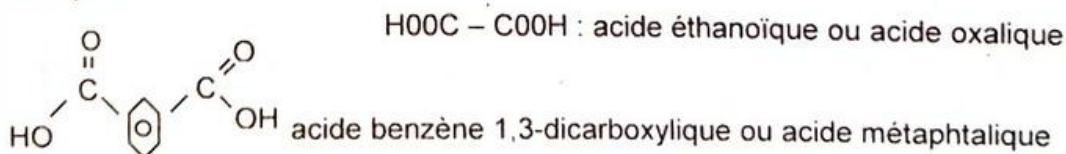
**2.2 Les acides aromatiques**

Le nom de l'acide carboxylique est formé de la manière suivante : acide + nom du composé dans lequel H est remplacé par COOH + carboxylique.

**Exemples :** acide-benzénecarboxylique ; plus connu sous le nom d'acide benzoïque.

**2.3 Les polyacides**

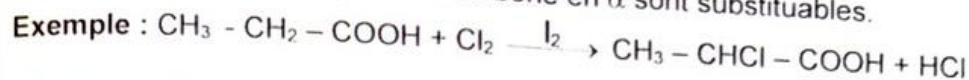
Ce sont les composés possédant plusieurs groupes carbonyles.

**Exemples :****3. PROPRIETES CHIMIQUES****3.1 Acidité des acides carboxyliques**

Ce sont des acides faibles :  $\text{R} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R} - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Les solutions d'acides carboxyliques peuvent être dosées par des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium :  $\text{R} - \text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

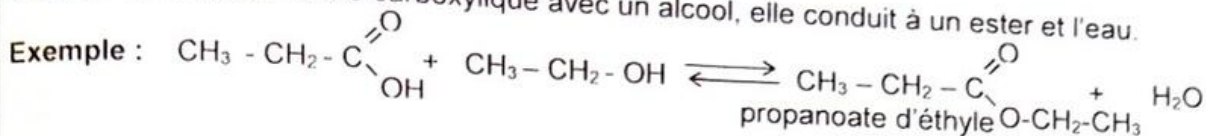
### 3.2 Halogénéation

Seuls les atomes d'hydrogène du carbone en  $\alpha$  sont substituables.



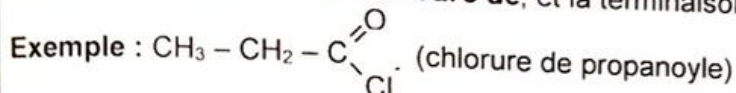
### 3.3 L'estérification

C'est la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool, elle conduit à un ester et l'eau.

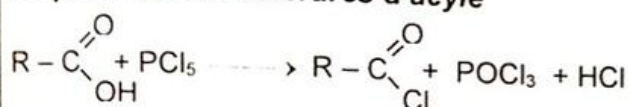


### 3.4 Les chlorures d'acyle R-COCl

Le nom d'un chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant ; le mot acide est remplacé par l'expression **Chlorure de**, et la terminaison **oïque** par **oyle**.



#### Préparation des chlorures d'acyle

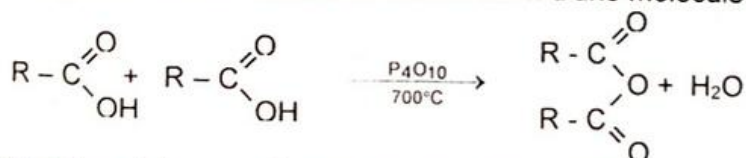


**Remarque :** la réaction d'estérification avec les chlorures d'acyle est rapide, totale et très exothermique :



### 3.5 Anhydrides d'acides (RCO)<sub>2</sub>O

Un anhydride d'acide résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre 2 molécules d'acide.

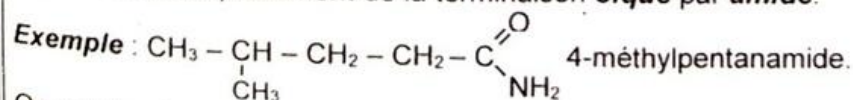


Comme les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acides permettent la synthèse des esters avec un bon rendement,  $(\text{R} - \text{CO})_2\text{O} + \text{R}' - \text{OH} \longrightarrow \text{R} - \text{COOH} + \text{R} - \text{COOR}'$

### 3.6 Les amides

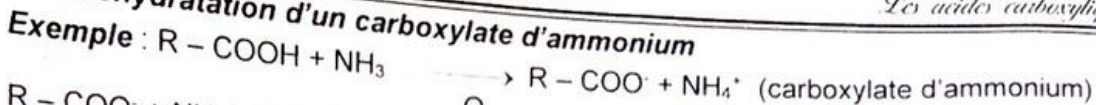
Les amides sont caractérisées par le groupe amide  $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix}$

Le nom d'une amide dérive directement de celui de l'acide correspondant par suppression de mot acide et remplacement de la terminaison **oïque** par **amide**.

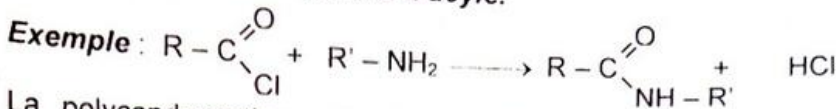


On peut préparer les amides par :

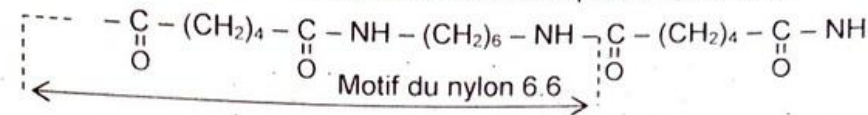
▪ **Deshydratation d'un carboxylate d'ammonium**



▪ **Utilisation d'un chlorure d'acyle.**



La polycondensation entre un diacide carboxylique et une diamine conduit à une polyamide. Exemple : le nylon 6,6 dont la représentation est :



**EVALUATION**

**APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS**

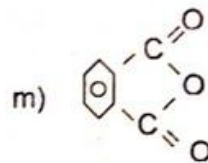
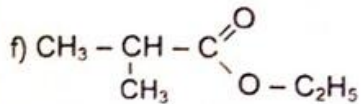
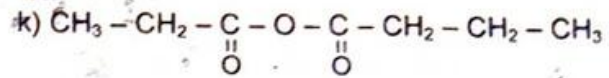
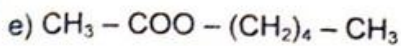
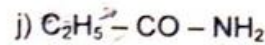
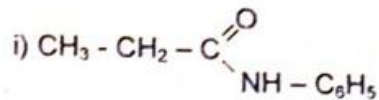
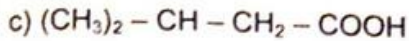
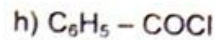
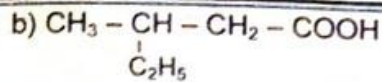
- 1- Quel est le nom du groupe caractéristique des acides carboxyliques ? Préciser sa structure. Donner la formule générale d'un acide carboxylique.
- 2- Donner un exemple d'acide carboxylique à chaîne carbonée insaturée et un exemple de diacide carboxylique.
- 3- Faire un schéma représentant deux molécules d'acide carboxylique reliées entre elles par une liaison hydrogène. Quelles sont les principales conséquences de l'existence de cette liaison sur les propriétés physiques des acides carboxyliques ?
- 4- Nommer quatre fonctions dérivées des acides carboxyliques préciser leurs groupes caractéristiques.
- 5- Donner les formules semi-développées générales d'un anhydride d'acide et d'un chlorure d'acyle. Comment les obtient-on ? Comment forme-t-on leur nom à partir de celui de l'acide carboxylique correspondant ?
- 6- Comparer l'action sur un alcool d'un acide carboxylique d'une part, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide d'autre part.
- 7- Quelle est la formule générale d'une amide non substituée ? Monosubstituée ? Disubstituée ? Comment les obtient-on ?
- 8- Expliquer pourquoi les amines tertiaires ne réagissent pas sur les chlorures d'acyle.
- 9- Rappeler la définition d'un polymère de condensation. Quels sont les réactifs nécessaires pour préparer le nylon 6,6 à l'échelle industrielle ? Donner le motif du nylon 6, 6.
- 10- On désire préparer la N-méthyléthanamide. On dispose du chlorure d'éthanoyle. Quel autre produit faut-il utiliser ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

**B. ENONCE DES EXERCICES**

**EXERCICE 1 :**

Nommer les composés suivants :



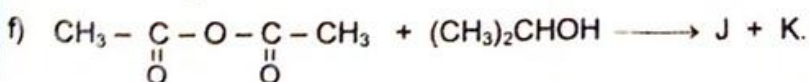
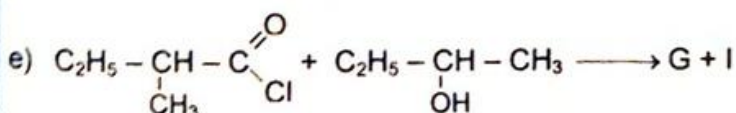
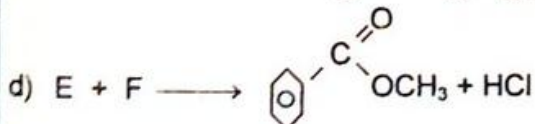
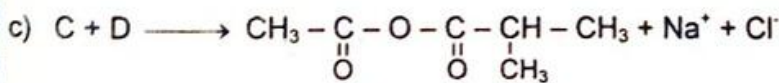
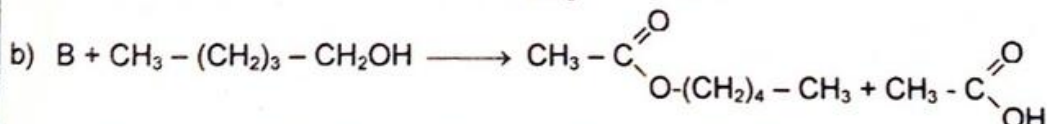
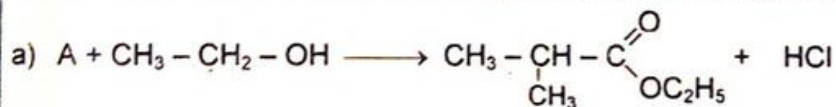
**EXERCICE 2 :**

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

- |                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| a) acide heptanoïque            | e) anhydride de méthylpropanoïque   |
| b) acide butanedioïque          | f) benzoate de 2 - méthylpropyle    |
| c) acide 2,3-diméthylbutanoïque | g) 3-méthylpentanamide              |
| d) méthanoate de propyle        | h) N, N-diéthyl-2-méthylpropanamide |

**EXERCICE 3 :**

Donner le nom et la formule des composés A à K intervenant dans les équations suivantes :

**EXERCICE 4 :**

Un monoacide carboxylique à chaîne saturée contient 58,8% de carbone et 9,8% d'hydrogène.

- 4.1 Déterminer sa formule brute
- 4.2 Déterminer les différentes formules semi-développées possibles et les noms des différents isomères.

**EXERCICE 5 :**

On désigne par A un acide carboxylique à chaîne saturée.

- 5.1 On désigne par  $n$ , le nombre d'atomes de carbone contenus dans le radical R fixé au groupe carbonyle. Exprimer en fonction de  $n$  la formule générale de cet acide.
- 5.2 On désigne par B un alcool de formule brute  $\text{CH}_4\text{O}$ . Préciser la seule formule développée possible, la classe et le nom de cet alcool.
- 5.3 L'acide A est estérifié par l'alcool B. A partir de la formule de l'acide A (déterminée à la question 5.1), écrire l'équation de cette réaction.
- 5.4 Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est  $88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; déterminer la formule semi-développée de A.
- 5.5 On désigne par C le chlorure d'acyle correspondant à A. Quelle est sa formule semi-développée? Expliquer comment on obtient cette formule à partir de celle de l'acide. Préciser les différences importantes qui existent entre l'action de A sur B et celle de C sur B.

**EXERCICE 6 :**

- 6.1 On dispose d'un mélange de propan-1-ol (noté A) et de propan-2-ol (noté B) dont la masse totale est de 17,00g. Ecrire les formules semi-développées de ces deux alcools. Préciser leur classe.
- 6.2 On procède à l'oxydation ménagée, en milieu acide de ce mélange par une solution aqueuse de dichromate de potassium en excès. On admet que A ne donne que l'acide C; B donne D.
- 6.2.1 Ecrire les formules semi-développées de C et D. Les nommer.
- 6.2.2 Quels tests permettent de caractériser la fonction chimique de D sans ambiguïté?
- 6.2.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction de A en C sachant que l'un des couples oxydant / réducteur mis en jeu est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ;
- 6.3 On sépare C et D par un procédé convenable. On dissout C dans l'eau et on complète le volume à 100ml. On prélève 10ml de la solution obtenue que l'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé 11,3ml de solution d'hydroxyde de sodium. Déterminer la composition du mélange initial, par exemple en calculant les masses de A et B. On admettra que les réactions d'oxydation de A et de B sont totales.

**EXERCICE 7 :**

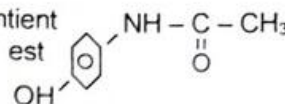
La formule brute d'un composé organique A, donnée par analyse est  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ; on désire réaliser pour l'identifier les expériences suivantes :

- a) L'action prolongée, à chaud, d'un excès d'eau sur A conduit à la formation de deux composés B et C que l'on sépare.
- b) Le composé B, par dissolution dans l'eau donne une solution acide.
- c) Pour identifier C, on le fait réagir avec du dichromate de potassium en milieu acide. On obtient un composé organique D. D réagit avec le 2,4-D.N.P.H pour donner des cristaux jaunes. D ne réagit pas avec la liqueur de Fehling

- 7.1 Identifier, à partir des observations les groupes fonctionnels dans les composés A, B, C et D.
- 7.2 Ecrire les formules semi-développées et nommer les produits A, B, C et D.

**EXERCICE 8 :**

Le paracétamol est un composant de l'efféalgan, un comprimé de 3g en contient 0,330g. On compte dans un tube 10 comprimés. Sa formule développée est représentée ci-contre :



- 8.1 Quelles fonctions sont présentes dans cette molécule ?
- 8.2 Choisir un qualificatif pour ce produit : analgésique, explosif, additif pour essence sans plomb...
- 8.3 Ce produit est un antipyrétique, cela signifie que c'est : un antigel, un fluide réfrigérant ou un médicament contre la fièvre ?
- 8.4 Le paracétamol peut-être préparé par action de l'anhydride éthanoïque sur le para-aminophénol de formule :
  - 8.4.1 Ecrire l'équation-  $\text{NH}_2 - \langle \text{O} \rangle - \text{OH}$  bilan de la réaction
  - 8.4.2 Cette réaction se fait avec un rendement de 90%. Si on fait réagir 2,18g de para-aminophénol avec un excès d'anhydride éthanoïque, quelle masse maximale de paracétamol obtient-on ? Peut-on avec cette masse remplir un tube d'Efféalgan ?
- 8.5 Par l'une de ces fonctions, le paracétamol peut s'hydrolyser à chaud en milieu acide. Ecrire l'équation chimique associée à cette hydrolyse.

**EXERCICE 9 :**

Les parties A et B sont indépendantes.

Un chimiste réalise deux séries d'expériences aboutissant chacune à la formation d'un composé non cyclique, de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  dont la molécule contient deux atomes de carbone tétraédrique.

A- Le produit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  final obtenu dans cette première partie est noté A. L'addition d'eau sur le propène conduit à une masse  $m = 240\text{g}$  d'un mélange de deux alcools B et C, dont l'un B est primaire et représente 1% de la masse m.

- 9.1 Donner les noms et les formules de B et C ainsi que la classe de C.
  - 9.2 Après avoir été séparés l'un de l'autre, les alcools B et C sont respectivement oxydés en D et E par un excès de solution acidifiée de dichromate de potassium. Donner la formule et le nom des composés de D et E.
  - 9.3 En absence de dérivés chlorés, A se prépare en deux étapes à partir de la solution aqueuse de D.
    - 9.3.1 Ecrire l'équation-bilan de chacune des deux étapes.
    - 9.3.2 Nommer le produit intermédiaire F et le produit final A.
    - 9.3.3 Calculer la masse maximale de A susceptible d'être obtenue.
- B- Un isomère A' de A peut se préparer en deux étapes :
- 9.4 L'acide éthanoïque est tout d'abord transformé en chlorure d'acyle G. Donner le nom et la formule semi-développée de G.
  - 9.5 G réagit ensuite avec une amine primaire H pour donner A'. Donner le nom et la formule semi-développée de H et de A', après avoir établi l'équation-bilan de la réaction.

**EXERCICE 10 :**

L'éthanoate de 3-méthylbutyle que l'on désignera par E est utilisé en solution alcoolique, comme arôme de poire dans certains sirops. Ce liquide a pour masse volumique  $870\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

- 10.1 Ecrire la formule semi-développée du 3-méthylbutan-1-ol puis celle de E. Quel groupe fonctionnel E possède-t-il ?

- 10.2 Pour préparer E au laboratoire, on fait agir à ébullition, pendant une heure 53g d'acide éthanoïque avec 33g de 3-méthylbutan-1-ol en présence de l'acide sulfurique.
- 10.2.1 Pourquoi cette préparation a-t-elle lieu à chaud ?
- 10.2.2 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 10.2.3 Après purification, on recueille  $36\text{cm}^3$  de E. Quelle est la masse de E obtenue ? La comparer à celle qu'aurait donnée la transformation totale de l'alcool utilisé.

**EXERCICE 11 :**

La composition centésimale en masse d'une amide  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$  déterminée par analyse chimique est : C : 55,2% ; H : 10,3% ; O : 18,4% ; N : 16,1%.

- 11.1 Déterminer x, y, z et t pour que l'amide ait la fonction la plus simple possible. Quelle est sa masse molaire M ?
- 11.2 Ecrire les formules de tous les isomères possibles de cette amide. Donner leur nom.

**EXERCICE 12 :**

- 12.1 On considère une solution A d'acide méthyl-2-butanoïque par décarboxylation, on obtient un produit B. Quel est le nom de B ? Donner sa formule semi-développée.
- 12.2 Sur la solution A, on fait agir une solution de chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) et on obtient entre autres, un produit organique C. Quel est le nom de C ? Donner sa formule semi-développée.
- 12.3 Lorsqu'on fait agir une solution de C sur de l'éthanol, on obtient entre autres, un composé organique D. Donner la formule semi-développée de D, son nom et le nom de sa fonction chimique.

**EXERCICE 13 :**

On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse  $m = 3,11\text{g}$  de cet acide dans l'eau pure. La solution obtenue a un volume total  $V = 1\text{l}$ . On en prélève un volume  $V = 10\text{cm}^3$  que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ . L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume  $V_B = 8,4\text{cm}^3$  d'hydroxyde de sodium.

- 13.1 Calculer la concentration  $C_A$  de la solution acide.
- 13.2 En déduire la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.
- 13.3
- 13.3.1 On fait agir sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du corps obtenu.
- 13.3.2 On fait agir sur l'acide A, un agent déshydratant puissant,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.
- 13.3.3 On fait agir sur A, un alcool, le butan-1-ol. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.
- 13.3.4 On fait agir sur A, de l'ammoniac. Le composé obtenu est ensuite déshydraté par un chauffage prolongé. Donner la formule semi-développée et le nom de la substance qu'on a alors obtenue.

**EXERCICE 14 :**

On se propose de préparer du propanoate d'éthyle par deux procédés différents.

- 1<sup>er</sup> procédé : On mélange 14,8g d'acide propanoïque avec 9,2g d'éthanol au bout de quelques jours, un dosage acido-basique montre qu'il reste 5,2g d'acide. En déduire :

- 14.1.1 L'équation-bilan et les caractéristiques de la réaction.

14.1.2 La masse de propanoate d'éthyle obtenue

- **2<sup>e</sup> procédé** : A la même masse d'alcool, on mélange lentement et en refroidissant environ 20g de chlorure de propanoyle.

14.2.1 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et indiquer ses caractéristiques.

14.2.2 Calculer la masse de propanoate d'éthyle obtenue.

### EXERCICE 15 :

On considère un acide carboxylique A à chaîne carbonée saturée, de formule semi-développée R-COOH. Afin de l'identifier, on provoque un certain nombre de réactions chimiques ayant A comme point de départ. Dans un premier temps, on transforme entièrement une masse  $m_A$  de l'acide carboxylique A en son chlorure d'acyle B. On isole le composé B et on fait deux parts de masses égales.

#### 15.1 Première série d'expériences.

On hydrolyse complètement la 1<sup>e</sup> part de B. La réaction est rapide, totale et exothermique. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli puis dissous dans l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol dans la solution aqueuse obtenue et on verse un volume  $V = 19,9\text{cm}^3$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C = 1,00\text{mol.l}^{-1}$ . On obtient alors précisément le virage du bleu de bromothymol. Cette série d'expériences quantitatives permet d'avoir accès à la masse molaire  $M_A$  de A, sachant que  $m_A = 2,98\text{g}$ , calculer  $M_A$ .

#### 15.2 Deuxième série d'expériences.

On fait réagir sur la deuxième part de B une solution concentrée d'ammoniac. La réaction est rapide et totale. On obtient un solide blanc C, insoluble dans l'eau qu'on isole.

15.2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

15.2.2 Quelle est la fonction chimique de C ?

15.2.3 La détermination expérimentale de la masse de C donne  $M_C = 73\text{g.mol}^{-1}$  ; déterminer  $M_A$ . Vérifier qu'il y a accord avec la question 18.1

15.3 En déduire la formule semi-développée de A et son nom.

### EXERCICE 16 :

A) on fait réagir un chlorure d'acyle sur une solution concentrée d'ammoniac. On obtient un solide cristallisé blanc.

16.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner la fonction chimique du solide obtenu.

16.2 La détermination expérimentale de la masse molaire de ce solide donne  $M = 73\text{g.mol}^{-1}$ . En déduire la formule semi-développée et le nom du chlorure d'acyle.

B) Il existe des polymères appartenant à la même famille que le solide précédent. Pour préparer l'un

d'eux, on utilise les deux monomères suivants :

$$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{Cl}-\text{C} & - (\text{CH}_2)_4 - & \text{C}-\text{Cl} \\ & & \parallel \\ & & \text{O} \end{array} \quad \text{et} \quad \text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$$

chlorure d'hexanedioyle                      hexane-1, 6-diamine

16.3.1 Quels groupes fonctionnels reconnaît-on dans ces formules ?

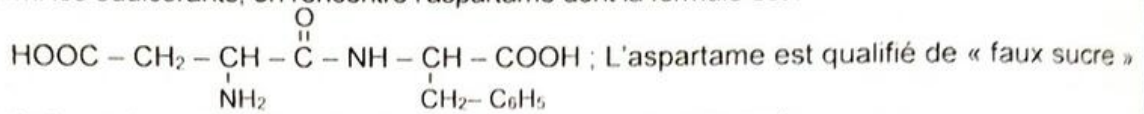
16.3.2 Ecrire l'équation-bilan de la polymérisation qui peut-être réalisée à partir de ces deux corps. Cette réaction est-elle une polyaddition ou une polycondensation ? Pourquoi ?

16.3.3 A quelle famille de polymère appartient la macromolécule obtenue ? Justifier la réponse. Donner le nom usuel de ce polymère et citer une de ses applications.

### EXERCICE 17 :

17.1 Le sucre d'usage courant, le saccharose, est issu de la betterave ou de la canne à sucre. Son hydrolyse conduit à 2 molécules en  $\text{C}_6$ .

- 17.1.1 Donner leurs noms usuels
- 17.1.2 Donner les noms et la formule développée des fonctions qu'elles portent. Préciser à quelle famille et quel groupe chacune de ces molécules appartient
- 17.2 Depuis quelques années, sont apparus dans le commerce des produits :
- « Sans sucre » (chocolats, sucreries, chewing-gum, etc...) où le sucre est remplacé par des composés appelés polyols.
  - « Light » (boisson « light », yaourts, sucettes, etc...) où le sucre est remplacé par les édulcorants.
- Parmi les polyols, on rencontre le sorbitol qui en nomenclature officielle s'appelle Hexan-1,2,3,4,5,6-hexol.
- 17.2.1 Donner sa formule semi-développée.
- 17.2.2 Le sorbitol est obtenu par hydrogénation du glucose. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant les formules semi-développées.
- 17.3 Parmi les édulcorants, on rencontre l'aspartame dont la formule est :



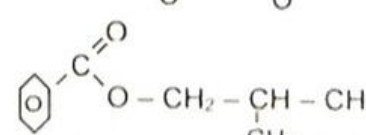
- 17.3.1 Indiquer à quelle famille biochimique appartient ce composé.
- 17.3.2 Ce composé provient de la condensation de deux molécules. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

## C. SOLUTION DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

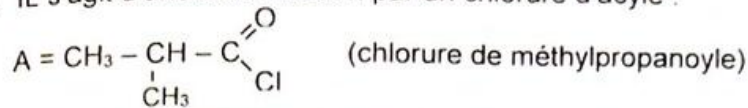
- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| a) acide pentanoïque           | g) chlorure d'hexanoyle                |
| b) acide 3-méthylpentanoïque   | h) chlorure de benzoyle                |
| c) acide 3-éthylbutanoïque     | i) N-phénylpropanamide                 |
| d) acide 2-phényléthanoïque    | j) propanamide                         |
| e) éthanoate de pentyle        | k) anhydride propanoïque et butanoïque |
| f) 2-méthylpropanoate d'éthyle | l) N-phényléthanimide                  |
|                                | m) anhydride phtalique                 |

### EXERCICE 2 :

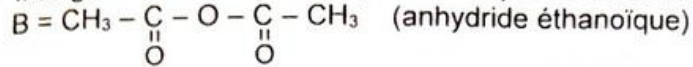
- |   |   |
|---|---|
| a) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$  | e) $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ |
| b) $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  | f)    |
| c) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{COOH}$ | g) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$  |
| d) $\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$                      | h) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   |

**EXERCICE 3 :**

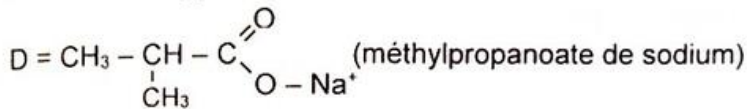
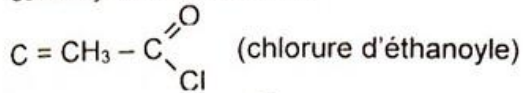
a) Il s'agit d'une estérification par un chlorure d'acyle :



b) Il s'agit d'une estérification par un anhydride d'acide :



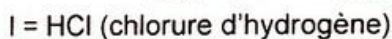
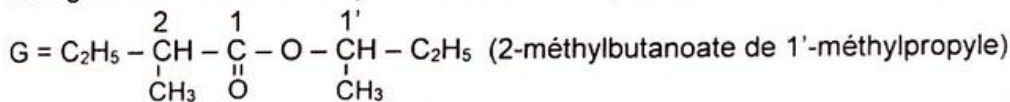
c) Il s'agit de la préparation d'un anhydride mixte par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium :



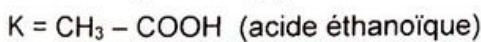
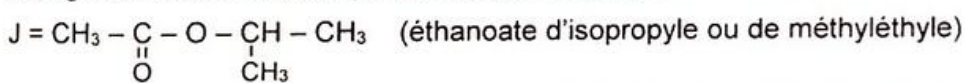
d) Il s'agit d'une estérification par un chlorure d'acyle :



e) Il s'agit d'une estérification par un chlorure d'acyle :



f) Il s'agit d'une estérification par un anhydride d'acide :

**EXERCICE 4 :****4.1 Formule brute du monoacide**

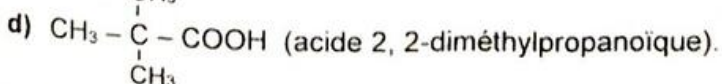
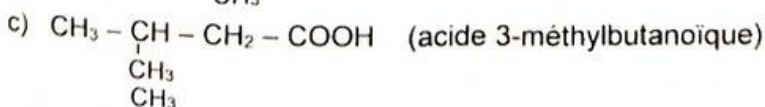
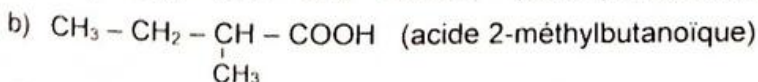
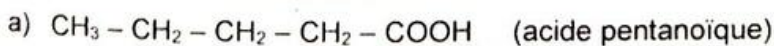
La formule générale des monoacides carboxyliques à chaînes saturées est  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ;

$$\%C = 58,8\% ; \quad \%H = 9,8\% \Rightarrow \%O = 31,4\%$$

$$\%O = \frac{2 \times M_o \times 100}{M} \Rightarrow M = \frac{2 \times 16 \times 100}{\%O} = \frac{3200}{31,4} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\%C = \frac{12 \times n \times 100}{M} \quad \text{et} \quad \%H = \frac{1 \times 2n \times 100}{M} ; \quad \text{donc } n = \frac{\%C \times M}{1200} = \frac{\%H \times M}{200} = 5$$

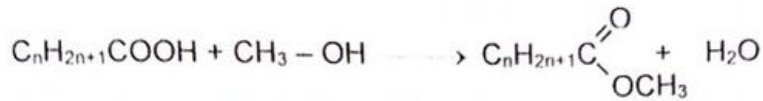
La formule brute de ce monoacide est donc  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

**4.2 Formules semi-développées des différents isomères**

**EXERCICE 5 :****5.1 Formule générale de cet acide**

La formule générale de cet acide est  $C_nH_{2n+1}COOH$

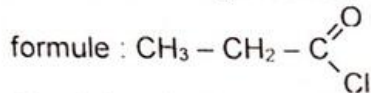
5.2  $B = CH_3 - OH$  (méthanol) qui est un alcool primaire

**5.3 Equation de la réaction****5.4 formule semi-développée de A**

La masse molaire  $M$  de l'ester est :

$M = (n + 2) \times 12 + 16 \times 2 + (2n + 4) \times 1 = 88 \Rightarrow 14n + 60 = 88 \Rightarrow n = 2$ . Alors l'ester est le propanoate de méthyle de formule :  $(CH_3 - CH_2 - COO - CH_3)$  et l'acide A est donc l'acide propanoïque de formule  $CH_3 - CH_2 - COOH$ .

5.5 Le chlorure d'acyle correspondant à l'acide propanoïque est le chlorure de propanoyle de



On obtient le chlorure d'acyle à partir d'un acide carboxylique par action du pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ) ou de chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) sur l'acide carboxylique :



La réaction  $A + B$  est lente, athermique, limitée, alors que  $C + B$  est une réaction rapide, exothermique et totale.

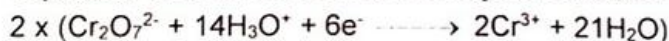
**EXERCICE 6 :****6.1 Les formules semi-développées de A et B**

$A = CH_3 - CH_2 - CH_2OH$  (alcool primaire) ;  $B = CH_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3$  (alcool secondaire)

**6.2****6.2.1 Formules semi-développées de C et D**

$C = CH_3 - CH_2 - COOH$  (acide propanoïque) ;  $D = CH_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - CH_3$  (propanone)

6.2.2 Le test à la 2,4-D.N.P.H permet de caractériser la fonction cétone sans ambiguïté, la cétone est sans action sur le réactif de Schiff.

**6.2.3 Equation-bilan de la réaction d'oxydoréduction****6.3 Composition du mélange initial**

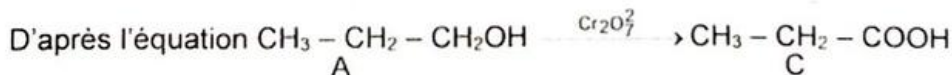
$V_c = 100\text{ml}$  ;  $V_a = 10\text{ml}$  ;  $C_b = 1\text{mol.l}^{-1}$  ;  $V_b = 11,3\text{ml}$

Notons  $C_a$ , la concentration de l'acide propanoïque ; à l'équivalence, nous avons

$$C_a V_a = C_b V_b \rightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a} = \frac{1 \times 11}{10} = 1,13\text{mol.l}^{-1}$$

D'autre part, nous avons :  $C_a = \frac{n_c}{V_c} = \frac{m_c}{M_c V_c} \rightarrow m_c = C_a V_c M_c$  avec  $M_c =$  masse molaire de

l'acide.  $M_c = 12 \times 3 + 16 \times 2 + 6 = 74\text{g.mol}^{-1}$  ; donc la masse d'acide propanoïque formé est :  $m_c = 1,13 \times 0,1 \times 74 = 8,36\text{g}$  ( $100\text{ml} = 0,1\text{l}$ ).



nous avons :  $n_A = n_C \Leftrightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_C}{M_C} \Rightarrow m_A = \frac{m_C \times M_A}{M_C}$  ;  $M_A = 80 \text{g mol}^{-1}$  ;  $M_C = 74 \text{g mol}^{-1}$

$$\text{donc } m_A = \frac{60 \times 8,36}{74} = 6,78 \text{g}$$

**Conclusion** : la masse initiale de propan-1-ol est  $m_1 = m_A = 6,78 \text{g}$  ; La masse initiale de propan-2-ol est  $m_2 = 17 - 6,78 = 10,22 \text{g}$

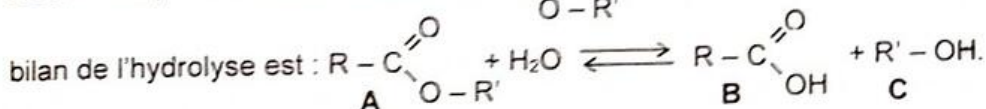
## EXERCICE 7 :

### 7.1 Identification des produits A, B, C et D.

- A est un ester : la réaction mise en jeu en a) est son hydrolyse, selon l'équation-bilan : ester +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$  acide + alcool. Ceci est confirmé par les données de b) et c).
- B est un acide carboxylique (d'après b).
- C est un alcool qui est oxydé par le dichromate de potassium (d'après c).
- Le produit D obtenu par oxydation de l'alcool C réagit avec le 2,4-D.N.P.H mais sans action sur la liqueur de Fehling : c'est donc une Cétone. D'après ce résultat, c'est un alcool secondaire.

### 7.2 Formules semi-développées des composés :

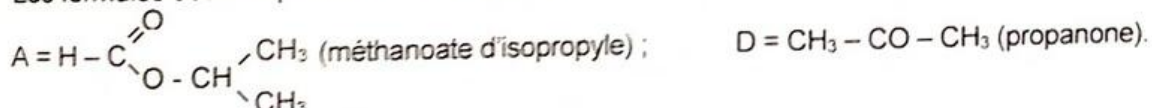
L'ester A a pour formule générale  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$  et comporte 4 atomes de carbone. Le



L'alcool C comporte, au minimum un atome de carbone, au maximum trois, puisque l'acide a nécessairement au moins un atome de carbone (celui du groupe  $-\text{COOH}$ ). On sait par ailleurs que l'alcool C est secondaire. La seule formule possible est donc :  
 $\text{C} = \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  (propan-2-ol).


L'acide carboxylique B est donc un acide à un atome de carbone :  $\text{B} = \text{H} - \text{COOH}$  (acide méthanoïque).

Les formules des composés A et D sont donc :



## EXERCICE 8 :

### 8.1 Fonctions présentes dans la molécule de paracétamol

Pour simplifier, le groupe aromatique disubstitué  sera plus simplement représenté par :

-  $\text{C}_6\text{H}_4$  -

Le paracétamol comprend deux groupements fonctionnels : phénol : -  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$  et amide :

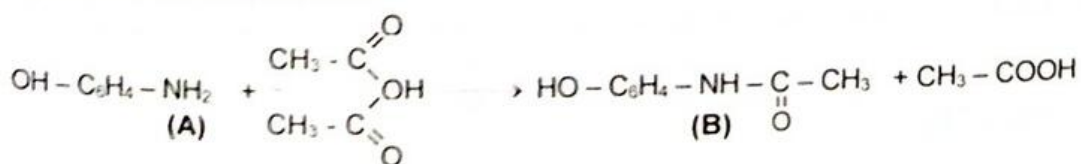
-  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N} -$

8.2 Le paracétamol est un médicament qui agit contre la douleur : C'est un analgésique.

8.3 Le paracétamol agit aussi contre la fièvre : c'est un antipyrétique

8.4

#### 8.4.1 Equation-bilan de la réaction :



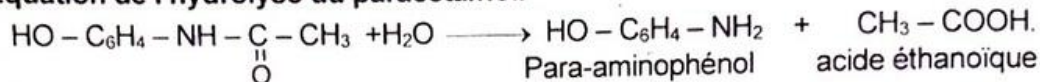
**8.4.2 Masse maximale de (B)**

D'après l'équation-bilan de la réaction, nous avons :

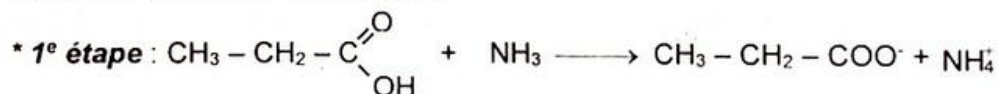
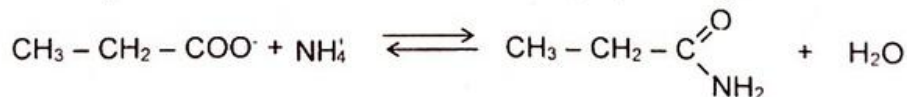
$$n_A = n_B \Leftrightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \Rightarrow m_B = M_B \times \frac{m_A}{M_A}$$

Le rendement étant de 90%, la masse réellement obtenue est :  $m'_B = M_B \times \frac{m_A}{M_A} \times 0,9$ 

$$\text{A.N. : } m_A = 2,18\text{g} ; M_A = 109\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_B = 151\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow m'_B = 2,72\text{g}$$

Un tube entier d'Efférgan de 10 comprimés à 0,330g de paracétamol en contient une masse  $m = 0,330 \times 10 = 3,30\text{g}$ . Donc la quantité  $m'_B$  obtenu ne permet pas de remplir un tube.**8.5 Equation de l'hydrolyse du paracétamol.****EXERCICE 9 :****A-****9.1 Nom et formules semi-développées de B et C.**Le propène a pour formule :  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$  ; son hydratation conduit à deux alcools :B =  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (propan-1-ol) qui est un alcool primaire.C =  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  (propan-2-ol) qui est un alcool secondaire.**9.2**

- L'oxydation d'un alcool primaire par un excès de solution acidifiée de dichromate de potassium donne un acide, donc D est l'acide propanoïque de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone : E est la propanone de formule  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

**9.3****9.3.1 Equation-bilan des deux étapes**\* 2<sup>o</sup> étape : on élimine une molécule d'eau par chauffage*Remarque : la dernière réaction est lente et conduit à un équilibre chimique.***9.3.3** Le produit intermédiaire F est le propanoate d'ammonium, et le produit final A est la propanamide.**9.3.4 Masse maximale de A obtenue**La masse d'alcool primaire B est  $m_B = m \times \frac{1}{100} = 2,40\text{g}$ .Une mole de B conduit à une mole de D (au maximum), une mole de D conduit aussi au maximum à une mole de A ; donc globalement, une mole de B conduit aussi au maximum à une mole de A. B a pour formule brute  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  et sa masse molaire  $M_B = 60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La masse molaire de A est  $M_A = 73\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Initialement, le nombre de mole de B est  $n_B = m_B / M_B$ . Donc au maximum le nombre de mole de A est

$$n_A = n_B = m_B / M_B \text{ or } n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \text{ donc } m_A = \frac{m_B}{M_B} \times M_A \text{ . AN : } m_A = \frac{2,4}{60} \times 73 = 2,92$$

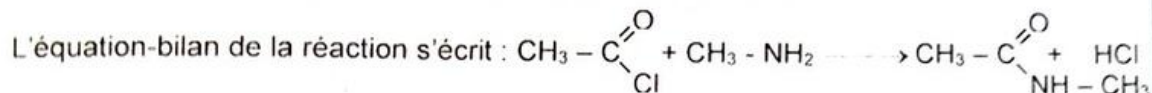
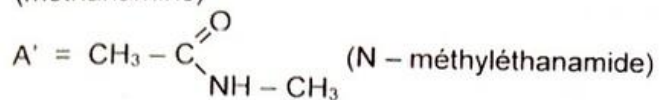
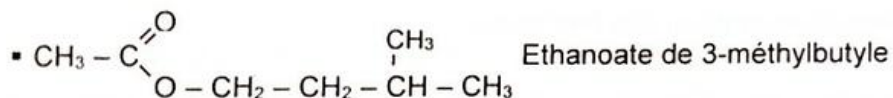
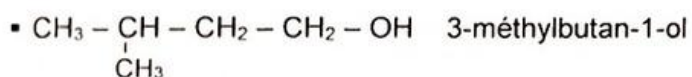
$$m_A = 2,92\text{g}$$

B-

9.4 Le chlorure d'acyle G dérivant de l'acide éthanóique est le chlorure d'éthanoyle, sa formule semi-développée est :  $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{array}$

9.5 L'amide primaire H est de la forme  $\text{R} - \text{NH}_2$ . L'équation de la réaction entre G et H est de la forme :  $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{array} + \text{R} - \text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-NH-R} \end{array} + \text{HCl}$

On sait que A' a pour formule brute  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , donc  $\text{R} = \text{CH}_3$ , alors  $\text{H} = \text{CH}_3 - \text{NH}_2$  (méthanamine)

**EXERCICE 10 :****10.1 Formules semi-développées**

E possède une fonction ester.

**10.2**

10.2.1 Cette préparation a lieu à chaud parce que une élévation de la température permet d'atteindre plus rapidement la limite d'estérification. La limite d'estérification est indépendante de la température car la réaction d'estérification est athermique.

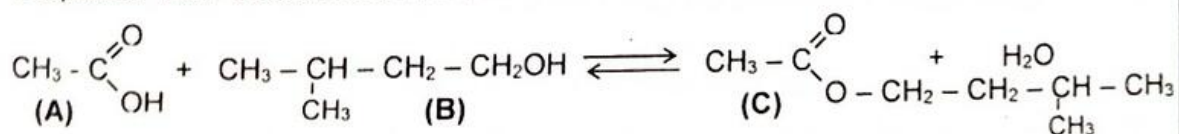
10.2.2 L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet d'atteindre rapidement la limite d'estérification.

**10.2.3 Masse de E obtenue**

$$m_E = \varphi_E V_E = 870 \times 36 \cdot 10^{-6} = 31,32 \cdot 10^{-3} \text{kg} \quad m_E = 31,32 \text{g.}$$

▪ **Masse de E attendue**

L'équation-bilan de cette estérification est :



D'après cette équation, une mole de A réagit avec une mole de B pour donner une mole de E. Donc  $n_A$  mole de A réagit avec  $n_B$  mole de B pour donner  $n_E$  mole de E.

La transformation de l'alcool étant totale, le nombre de mole d'alcool ayant réagit est :

$$n_B = m_B / M_B \quad \text{avec } M_B = 88 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{on a : } n_B = \frac{33}{88} = 0,375 = n_E \quad (\text{nombre de mole de E formé}).$$

La masse de E attendue est :  $m'_E = n_E M_E$  avec  $M_E = 130 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\text{On a : } m'_E = 0,375 \times 130 = 48,75 \quad m'_E = 48,75 \text{g.}$$

La masse du produit obtenue est inférieure à la masse du produit attendue, le

$$\text{rendement de la réaction est : } R = \frac{31,32}{48,75} = 0,64 \quad R = 64\%.$$

**EXERCICE 11 :****11.1 Détermination de x, y, z et t.**

La masse molaire M de l'amide est :  $M = 12x + y + 16z + 14t$

D'après les pourcentages donnés, nous avons :

- Pour le carbone :  $\frac{12x}{M} = \frac{55,2}{100} \Rightarrow \frac{12x}{55,2} = \frac{M}{100}$
- Pour l'hydrogène :  $\frac{y}{10,3} = \frac{M}{100}$
- Pour l'oxygène :  $\frac{16z}{18,4} = \frac{M}{100}$
- Pour l'azote :  $\frac{14t}{16,1} = \frac{M}{100}$

$$\text{D'où la proportion : } \frac{12x}{55,2} = \frac{y}{10,3} \Rightarrow \frac{16z}{18,4} = \frac{14t}{16,1}$$

Soit :  $0,217x = 0,097y = 0,869z = 0,869t$ , donc  $z = t$ ; z et t sont les plus petits. La formule

générale d'une amide est  $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{NH}_2}$  donc z et t sont égaux à 1.

Alors  $0,217x = 0,869 \Rightarrow x = 4$ ;  $0,097y = 0,869 \Rightarrow y = 8,95 \approx 9$ . La formule brute de cette amide est donc  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$  et sa masse molaire moléculaire est  $M = 87\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**11.2 Formules semi-développées des isomères**

- Amides non substituées :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{NH}_2}$  butanamide ;  $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{NH}_2}$  méthylpropanamide
- Amide monosubstituée :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{NH} - \text{CH}_3}$  N-méthylpropanamide et  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3}$  N-éthyléthamide.
- Amide disubstituée :  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$  N, N-diméthyléthamide.

**EXERCICE 12 :**

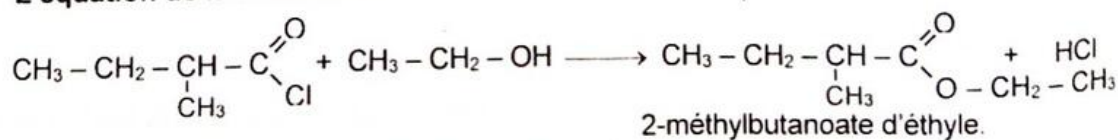
12.1 L'acide méthyl-2-butanoïque a pour formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$ . Sa décarboxylation

(perte de  $\text{CO}_2$ ) conduit au butane (B) de formule semi-développée  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .

12.2 L'action du  $\text{SOCl}_2$  sur un acide carboxylique conduit à un chlorure d'acyle : donc C est le

chlorure de 2-méthylbutanoyle de formule semi-développée  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_{\text{Cl}}$

12.3 L'équation de la réaction est :



D est le 2-méthylbutanoate d'éthyle qui est un ester.

**EXERCICE 13 :****13.1 Concentration  $C_A$  de la solution acide.**

Posons :  $m_A = 3,11\text{g}$  ;  $V = 1\text{l}$  ;  $V_A = 10\text{cm}^3$  ;  $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$  ;  $V_B = 8,4\text{cm}^3$  l'équivalence acido-basique est atteinte quand dans le milieu réactionnel, il y a autant de moles d'acide que de moles de base. C'est-à-dire :  $C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = C_B \frac{V_B}{V_A}$

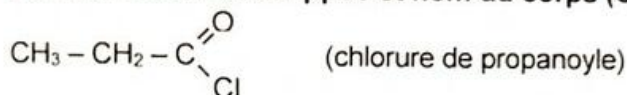
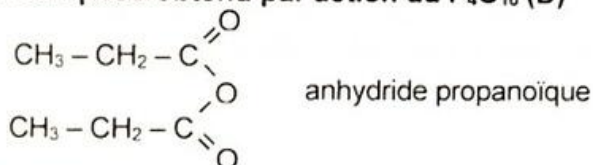
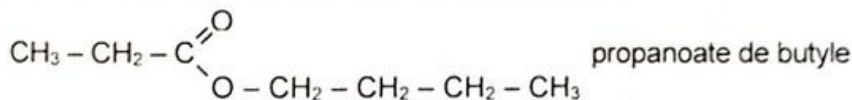
$$A.N : C_A = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 8,4}{10} = 4,2 \cdot 10^{-2} \quad C_A = 4,2 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$$

**13.2 Formule de A**

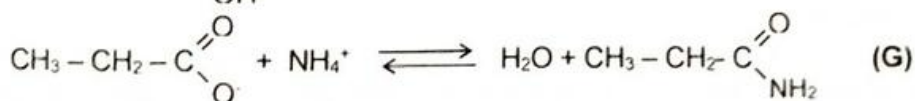
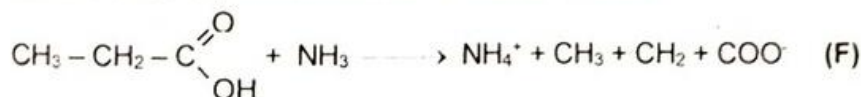
$C_A = 4,2 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ , donc dans 1l de solution acide, nous avons  $4,2 \cdot 10^{-2}$  mole de cet acide. La masse molaire ( $M_A$ ) de cet acide est donnée par la relation

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \Rightarrow M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{3,11}{4,2 \cdot 10^{-2}} = 74\text{g.mol}^{-1}$$

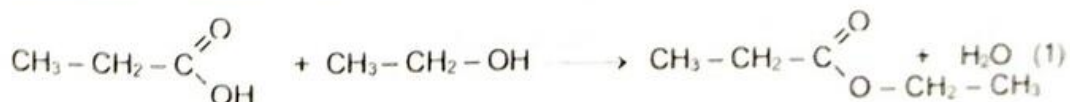
La formule de cet acide est de la forme  $C_n H_{2n+1} COOH$ . Le groupe fonctionnel  $-COOH$  correspond à  $12 + 32 + 1 = 45\text{g.mol}^{-1}$  ; alors le groupement alkyle  $C_n H_{2n+1}$  correspond à  $74 - 45 = 29\text{g.mol}^{-1}$ , soit  $12n + 2n + 1 = 29 \Rightarrow n = 2$ . Alors la formule semi-développée de cet acide est  $CH_3 - CH_2 - COOH$  et sa formule brute est  $C_3 H_6 O_2$  et son nom est l'acide propanoïque.

**13.3****13.3.1 Formule semi-développée et nom du corps (C)****13.3.2 Composé obtenu par action du  $P_4O_{10}$  (D)****13.3.3 Composé obtenu par action du butan-1-ol (E)****13.3.4 Composé obtenu par action de  $NH_3$** 

Ecrivons les équations-bilan des deux réactions



F = propanoate d'ammonium ; G = propanamide.

**EXERCICE 14 :****14.1.1 Equation-bilan de la réaction.**

C'est une réaction d'estérification directe. Elle est lente, limitée et athermique.

**14.1.2 Masse de propanoate d'éthyle obtenue**

La masse d'acide propanoïque ayant réagi est  $m_A = 14,8 - 5,2 = 9,6\text{g}$ . Le nombre de mole d'acide ayant réagi est  $n_A = m_A / M_A$  ;  $M_A = 12 \times 3 + 2 \times 16 + 6 = 74\text{g.mol}^{-1}$ , on a  $n_A = 0,13\text{mol}$ .

Dans 9,2g d'éthanol, il y a  $\frac{9,2}{46} = 0,2$  mol d'éthanol ( $46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  = masse molaire de l'éthanol) ;

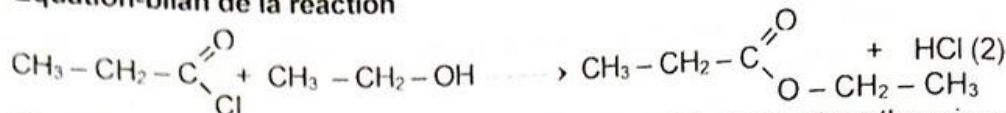
donc l'éthanol est en excès.

D'après l'équation (1), on voit que 1 mole d'acide propanoïque réagit avec une mole d'éthanol pour donner une mole d'ester. Alors 0,13 mol d'acide réagit avec 0,13 mol d'alcool pour donner 0,13 mole d'ester.

En notant  $m_E$  la masse de propanoate d'éthyle obtenue et  $M_E$  sa masse molaire, nous avons :

$$n_A = m_E / M_E \rightarrow m_E = n_A \cdot M_E ; \text{ avec } M_E = 102\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}, m_E = 0,13 \times 102 = 13,26 \quad m_E = 13,26\text{g}.$$

#### 14.1.3 Equation-bilan de la réaction



C'est une réaction d'estérification indirecte. Elle est rapide, totale et exothermique.

#### 14.1.4 Masse de propanoate d'éthyle obtenue

Le nombre de mole initial d'alcool est  $n_1 = \frac{9,2}{46} = 0,2$  mol.

Le nombre de mole initial de chlorure de propanoyle est  $n_2 = \frac{20}{M_2}$  ( $M_2$  = masse molaire de chlorure de propanoyle =  $92,5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donc  $n_2 = 0,216$  mol).

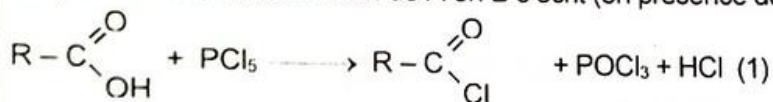
D'après l'équation (2), nous dirons que  $n_1 = 0,2$  mol d'éthanol réagit avec 0,2 mol de chlorure de propanoyle pour donner 0,2 mol d'ester.

$$\text{Alors } n_1 = m_E / M_E \rightarrow m_E = n_1 \cdot M_E = 0,2 \times 102 = 20,4 \quad m_E = 20,4\text{g}.$$

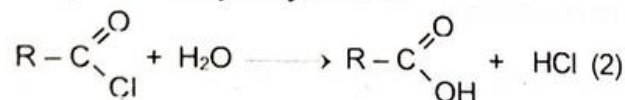
**Remarque :** Il est nécessaire de calculer le nombre de moles du mélange initial ; ceci nous permet de savoir lequel des réactifs est en excès.

### EXERCICE 15 :

L'équation de transformation de A en B s'écrit (en présence du  $\text{PCl}_5$  par exemple) :



#### 15.1 L'équation d'hydrolyse de B.



##### Détermination de $M_A$ .

La solution aqueuse de HCl obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde sodium. A l'équivalence, le nombre de moles ( $n_1$ ) de chlorure d'hydrogène est égal au nombre de moles ( $n_2$ ) d'hydroxyde de sodium. C'est-à-dire  $n_1 = n_2 = CV = 19,9 \cdot 10^{-3} \times 1 = 1,99 \cdot 10^{-2}$  mole.

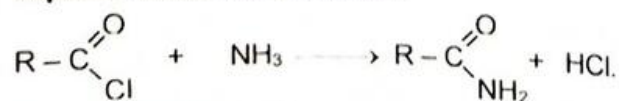
Dans les équations (1) et (2), nous avons des réactions mole à mole. En effet,  $n_1$  mole d'acide carboxylique donne  $n_1$  mole de chlorure d'acyle. L'hydrolyse de  $n_1$  mole de chlorure conduit

aussi à  $n_1$  mole de HCl. Donc  $n_1 = \frac{M_A}{2M_A}$  (car on a pris une part de B).  $M_A = \frac{m_A}{2n_1}$ .

$$\text{A.N } M_A = \frac{2,96}{21,99 \cdot 10^{-2}} \approx 74. \quad M_A = 74\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

#### 15.2

##### 15.2.1 Equation-bilan de la réaction



##### 15.2.2 C a une fonction amide

**15.2.3 Détermination de  $M_A$**

A a pour formule  $R - COOH$  et C a pour formule  $R - \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ , avec  $M_C = 73g.mol^{-1}$ . Le groupe fonctionnel  $-COOH$  correspond à  $12 + 16 \times 2 + 1 = 45g.mol^{-1}$ . Le groupe fonctionnel  $- \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  correspond à  $12 + 16 + 14 + 2 = 44g.mol^{-1}$ . Les groupes alkyles  $R -$  pour  $R - COOH$  et  $R - CO - NH_2$  sont identiques. Alors  $M_A = M_C + 1 = 73 + 1 = 74g.mol^{-1}$  (car  $45 - 44 = 1$ ).  
Donc  **$M_A = 74g.mol^{-1}$** .

**Conclusion :** Il y a accord avec la question 15.1

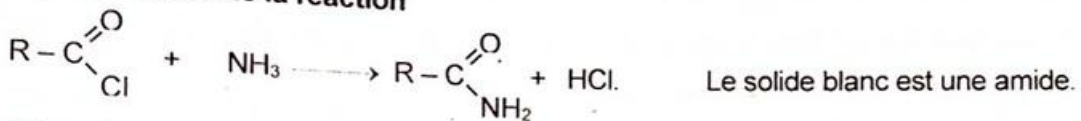
**15.3 Formule semi-développée et nom de A**

La formule de cet acide est de la forme  $C_nH_{2n+1}COOH$ . Le groupe alkyle  $C_nH_{2n+1}-$  correspond à  $74 - 45 = 29g.mol^{-1}$ ; soit  $12n + 2n + 1 = 29 \rightarrow n = 2$ . Alors la formule semi-développée de A est :  $CH_3 - CH_2 - COOH$  et son nom est l'acide propanoïque.

**EXERCICE 16 :**

A)

**16.1 Equation-bilan de la réaction**



**15.2 Formule et nom du chlorure d'acyle**

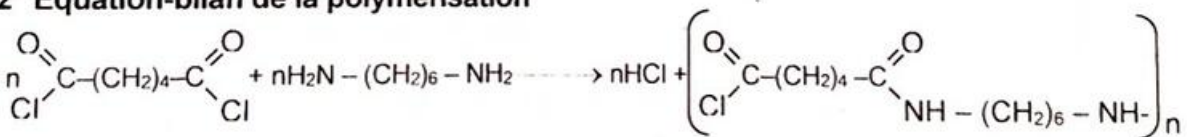
La formule de cette amide est de la forme  $C_nH_{2n+1} - \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$   
 $- CONH_2$  correspond à  $12 \times 1 + 16 + 14 + 2 = 44g.mol^{-1}$ ; donc le radical  $R = C_nH_{2n+1}-$  correspond à  $73 - 44 = 29g.mol^{-1}$ . Soit  $12n + 2n + 1 = 29 \rightarrow n = 2$   
 Donc R est un groupe éthyle  $-CH_2 - CH_3$ .  
 Le chlorure d'acyle considéré est  $CH_3 - CH_2 - \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ Cl \end{matrix}$ ; son nom est le chlorure de propanoyle.

B)

**15.3**

**15.3.1** Dans le chlorure d'hexanedioyle, on reconnaît deux groupes chlorure d'acyle  $- \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ Cl \end{matrix}$ , caractéristiques des chlorures d'acyle. Dans l'hexane-1,6-diamine, on reconnaît deux groupes amines  $-NH_2$ .

**15.3.2 Equation-bilan de la polymérisation**



**Remarques :** Une polyaddition est l'addition les unes aux autres des molécules identiques. Une polycondensation est la réaction les uns avec les autres de composés polyfonctionnels, dont la molécule contient au moins deux groupes fonctionnels avec élimination d'une petite molécule ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ). Ici il y a élimination des molécules de  $HCl$ , on a donc une polycondensation.

**15.3.3** La macromolécule formée contient un groupe amide  $- \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ NH- \end{matrix}$  par motif. Elle appartient à la famille des polyamides.  
 Le nom usuel de ce polymère est le nylon-6,6. Il est utilisé comme fibres textiles : fabrication des vêtements et de fixation de grande solidité (courroie, film, ceinture de sécurité). On l'utilise pour certaines pièces d'appareils électroménagers et d'automobiles, ainsi que pour la fabrication d'objets devant résister à la chaleur (toilette, stérilisation).

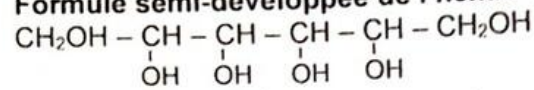
**EXERCICE 17 :****17.1.1 Les noms usuels.**

l'hydrolyse du saccharose conduit à 2 molécules en C<sub>6</sub> dont les noms usuels sont le glucose et le fructose.

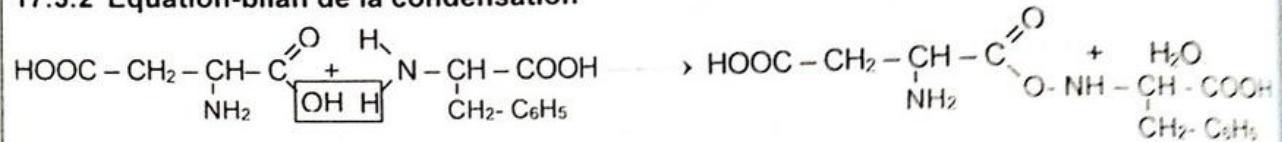
17.1.2 \* La molécule de glucose porte les fonctions : - alcool primaire : - CH<sub>2</sub>OH ; - alcool secondaire : - CHOH ; - époxyde : - C - O - C (dans le cycle)

\* La molécule de fructose porte les fonctions : - alcool primaire (2 fois) : - CH<sub>2</sub>OH ; - alcool secondaire : - CHOH ; - époxyde : - C - O - C (dans le cycle)

Ces molécules appartiennent à la famille des oses : le glucose est un aldohexose tandis-que le fructose est un cétohexose.

**17.2.1 Formule semi-développée de l'hexan-1,2,3,4,5,6-hexol.****17.2.2 Equation de l'hydrogénation du glucose**

17.3.1 L'aspartame est un diacide aminé.

**17.3.2 Equation-bilan de la condensation**

**CHAPITRE 4****LES AMINES****A. COURS****1. INTRODUCTION**

Les amines sont des composés obtenus par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  par des groupes alkyles ou aryles. La présence d'un atome d'azote dans la molécule confère à ces substances deux propriétés ; la basicité et la nucléophilie.

**2. LES TROIS CLASSES D'AMINES**

Si l'atome d'azote est lié à un, deux ou trois atomes de carbone, l'amine est dite respectivement primaire, secondaire ou tertiaire.

**3. NOMENCLATURE DES AMINES****3.1 Amines primaires R-NH<sub>2</sub>.**

Deux nomenclatures sont utilisables :

On peut obtenir le nom de l'amine à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par la terminaison « amine ». On peut aussi l'obtenir en ajoutant le suffixe « amine » au nom du groupe carboné. On précise éventuellement la position du groupe  $-\text{NH}_2$  dans la chaîne carbonée en utilisant les règles déjà vues

**Exemples**

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  : éthanamine ou éthylamine
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  : 2-méthylbutan-1-amine ou 2-méthylbutylamine.

**3.2 Les amines secondaires et tertiaires**

Elles sont considérées comme dérivant de l'amine primaire correspondant à la plus longue chaîne carbonée. Le nom de cette amine primaire est précédé du nom du (ou des) substituant(s) sur l'atome d'azote, énumérés dans l'ordre alphabétique s'il y en a plusieurs.

**Exemples :**

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$  : N-méthyléthylamine

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  : N-éthyl, N-méthylaniline

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : Diéthylamine

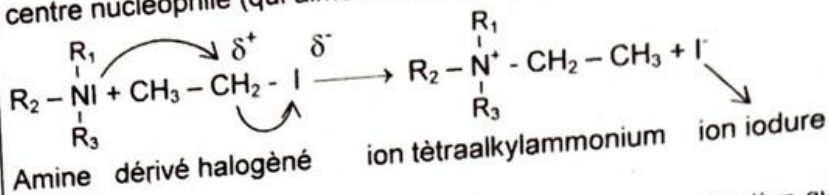
**4. BASICITE DES AMINES**

Les amines, comme l'ammoniac, possèdent un doublet libre sur l'atome d'azote : elles sont susceptibles de capter un proton. Ce sont donc des bases, selon la définition de Brönsted.

$\text{R} - \text{NH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{R} - \text{NH}_3^+$  Les amines sont des bases faibles.  $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$  est l'acide conjugué de  $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ .

## 5. CARACTERE NUCLEOPHILE DES AMINES

Les dérivés halogènes sont des molécules polarisées. Dans l'exemple de l'iodoéthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$ , l'atome de carbone lié à l'atome d'iode est chargé positivement. Il constitue le centre électrophile (qui aime les électrons). L'atome d'azote porte un doublet libre : c'est le centre nucléophile (qui aime les charges positives) d'où l'équation :



**Remarque :** L'alkylation des amines s'obtient par réaction avec un dérivé halogéné ; la méthode d'Hofman.

## EVALUATION

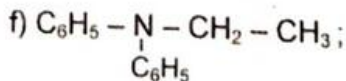
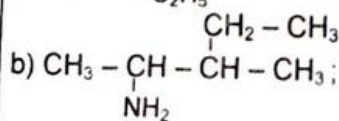
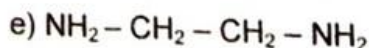
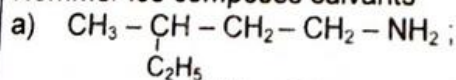
### APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS

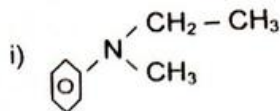
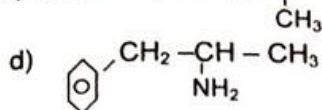
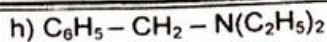
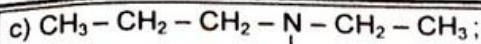
- 1) Donner la définition d'une amine. Définir les trois classes d'amines ; donner un exemple dans chaque cas
- 2) Justifier le caractère basique des solutions aqueuses d'amines. Comment peut-on le mettre en évidence ?
- 3) a quoi est due la nucléophilie des amines ? Citer un exemple de réaction où cette propriété intervient.
- 4) Les amines aromatiques sont-elles des bases plus ou moins fortes que les amines aliphatiques ?
- 5) On fait agir une amine sur le chlorométhane  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  ; expliquer la formation d'une nouvelle liaison N-C. Ecrire le bilan de cette réaction.
- 6) Définir les termes : centre électrophile, centre nucléophile et réactif nucléophile.
- 7) Quel composé organique faut-il faire réagir avec le chlorure d'éthanoyle pour préparer la N-méthyléthanamide ? Ecrire le bilan de la réaction précédente ?
- 8) Rappeler la structure des groupes caractéristiques chlorures d'acyle et anhydride d'acide. Mettre en évidence l'existence des centres électrophiles.
- 9) Expliquer pourquoi les amines tertiaires ne réagissent pas sur les chlorures d'acyle.
- 10) Quels sont les réactifs nécessaires pour préparer le nylon 6-6. Rappeler la définition d'un polymère de condensation. Le nylon 6-6 en est-il un ?

## B. ENONCE DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

Nommer les composés suivants



**EXERCICE 2 :**

Ecrire les formules semi-développées et préciser la classe des amines suivants.

- |                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| a) Butan-1-amine         | f) tripropylamine                |
| b) N-éthyléthanamine     | g) N, N-diéthylbutanamine        |
| c) Heptan-2,5-diamine    | h) ion éthylméthylphénylammonium |
| d) N, N-dipropylaniline  | i) 3-méthylbutan-2-amine         |
| e) N-propylhexan-3-amine | j) N, N-diéthylpropanamine       |

**EXERCICE 3 :**

Ecrire les formules semi-développées des amines de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ ; les classer en amines primaires, secondaires et tertiaires, les nommer.

**EXERCICE 4 :**

On considère une monoamine primaire saturée B contenant 23,7 % en masse d'azote.

- 4.1 Ecrire la formule générale d'une amine primaire saturée contenant x atomes de carbone, puis le mettre sous la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ . Exprimer y en fonction de x.
- 4.2 Déterminer x pour l'amine B à partir du pourcentage d'azote et de la formule générale obtenue en 4.1
- 4.3 Donner les formules semi-développées possibles pour B ainsi que le nom des amines correspondantes.
- 4.4 Identifier B sachant que l'atome de carbone relié à N est lié à deux autres atomes de carbone.
- 4.5 Ecrire l'équation-bilan traduisant la réaction de l'amine B avec l'eau.

**EXERCICE 5 :**

Une amine à chaîne carbonée non cyclique et saturée a pour masse molaire  $73\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle réagit mole à mole avec l'iodure d'éthyle pour conduire à un seul ion positif (soit au composé appelé iodure d'ammonium quaternaire).

- 5.1 En déduire la classe de l'amine, sa formule semi-développée et son nom.
- 5.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction.

**EXERCICE 6 :**

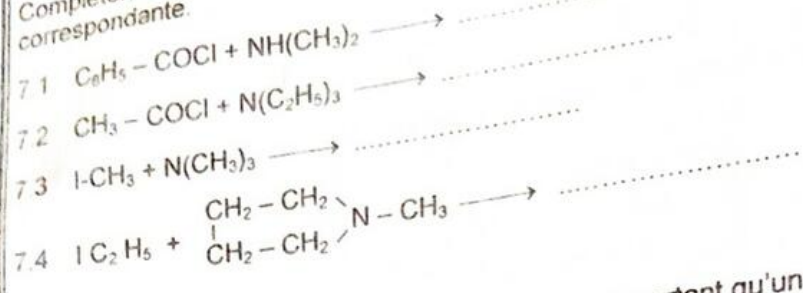
Une monoamine tertiaire contient en masse 65,9% de carbone, 15% d'hydrogène et 19,1% d'azote.

- 6.1 Calculer sa masse molaire.
- 6.2 Donner sa formule brute.
- 6.3 Donner sa formule développée et son nom.
- 6.4 Calculer la masse du produit obtenu lorsqu'on fait réagir 0,73g de l'amine sur 1,56g d'iodoéthane, en supposant la réaction totale.

*La Chimie Médiée en Biochimie C.D.E.*

### EXERCICE 7 :

Compléter, lorsqu'une réaction est possible entre les corps mis en présence, l'équation-bilan correspondante.



### EXERCICE 8 :

La formule générale d'une amine aromatique ne comportant qu'un seul cycle benzénique est de la forme  $C_xH_yN$ .

- 8.1 Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbones qui ne font pas partie du cycle
- 8.2 La microanalyse d'une telle amine fournit pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08%
- 8.2.1 Déterminer n.
- 8.2.2 Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.
- 8.2.3 L'un de ces isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par le chlorure d'éthanoyle ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

### EXERCICE 9 : ✓

Un composé A contient 40,0% de carbone ; 46,7% d'azote et 13,3% d'hydrogène ;  $10\text{cm}^3$  d'une solution du composé, de concentration  $0,1\text{ mol.l}^{-1}$  réagit sur  $20\text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure d'hydrogène B à  $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ .

- 9.1 Quelle fonction chimique possède A ?
- 9.2 Comparer le nombre de moles de A à celui du chlorure d'hydrogène qui a réagi. En déduire le nombre d'atomes d'azote contenu dans une molécule de A.
- 9.3 Calculer la masse molaire de A.
- 9.4 Déterminer la formule brute, la formule semi-développée et le nom de A.

### EXERCICE 10 :

Un composé organique A de masse molaire  $101\text{g.mol}^{-1}$  contient (en masse) 59,4% de carbone, 15,8% d'oxygène, 13,8% d'azote et 10,9% d'hydrogène.

- 10.1 Quelle est la formule brute de ce corps A ?
- 10.2 Ce corps peut être obtenu par réaction nucléophile entre la propanamine  $C_3H_7-NH_2$  et un chlorure d'acyle. Quel est ce chlorure d'acyle ? Quelle est la formule semi-développée du composé ?

### EXERCICE 11 :

On considère la diéthylamine  $(C_2H_5)_2NH$ , son acide conjugué est  $(C_2H_5)_2NH_2^+$ .

- 11.1 On fait réagir une solution de cette amine avec l'acide chlorhydrique. On observe l'apparition d'un précipité blanc ; quel est ce corps ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 11.2 On aurait pu obtenir ce même produit, mélangé avec d'autres, en provoquant une réaction nucléophile entre la monoéthylamine  $C_2H_5NH_2$  et un réactif A. Quel est ce réactif ?

**EXERCICE 12 :**

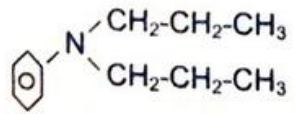
- 12.1 Le numéro atomique de l'azote est  $Z = 7$ .
- 12.1.1 Donner la structure électronique de l'atome d'azote en précisant le nombre électrons sur chacun des niveaux d'énergie.
- 12.1.2 Donner la formule développée de l'ammoniac, ainsi que les formules générales correspondant aux trois classes d'amines.
- 12.1.3 Expliquer le caractère basique de la solution aqueuse d'amines à partir de la structure de l'atome d'azote.
- 12.2 On considère une amine tertiaire possédant trois atomes de carbone. Donner sa formule semi-développée. On dissout cette amine dans l'eau pour préparer une solution  $S_B$ . Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau.
- 12.3 On dose la solution  $S_B$  par une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Le dosage s'effectue sur un volume  $V_B = 10 \text{ cm}^3$  de solution. L'équivalence est obtenue lorsque l'on a versé  $V_A = 7,8 \text{ cm}^3$  de solution A.
- 12.3.1 Rappeler la définition de l'équivalence acide – basique.
- 12.3.2 Quelle est la concentration  $C_B$  de la solution d'amine ? Quelle masse d'amide a-t-on dissoute dans un litre de la solution  $S_B$  ?
- 12.4 On fait réagir cette amine avec l'iodoéthane.
- 12.4.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 12.4.2 Quelle propriété particulière des amines est-elle ainsi mise en évidence ?

**G. SOLUTION DES EXERCICES**

**EXERCICE 1 :**

- a) 3-méthylpentan-1- amine
- b) 3-méthylpentan-2-amine ou 1,2- diméthylbutylamine
- c) N-éthyl-N-méthylpropanamine ou N-éthyl-N-méthylpropylamine
- d) 3-méthyléthylbenzèneamine
- e) Ethan-1,2-diamine
- f) N-éthylidiphénylamine
- g) ion tétraméthylammonium
- h) N, N- diéthylméthyl benzèneamine
- i) N-éthyl-N-méthylaniline.

**EXERCICE 2 :**

- a)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  : amine primaire
- b)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH -CH}_2\text{- CH}_3$  (diéthylamine) : amine secondaire
- c)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH- CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$  : deux fonctions amines primaires.
- d)  : amine tertiaire
- e)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{- NH-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$  : amine secondaire

- f)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$  : amine tertiaire
- g)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$  : amine tertiaire
- h)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  : ion ammonium tertiaire
- i)  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \text{-CH-CH}_3$  : amine primaire
- j)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$  : amine tertiaire.

**EXERCICE 3 :**

**Amines primaires**

- Chaîne en  $\text{C}_4$  :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (butan-1-amine)
- Chaîne en  $\text{C}_3$  :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  ;  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \text{-CH}_2\text{-NH}_2$   
 1-méthylpropan-1-amine ; 2-méthylpropan-1-amine.
- Chaîne en  $\text{C}_2$  :  $\text{CH}_3\text{-C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{-NH}_2$  diméthyléthanamine

**Amines secondaires**

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH-CH}_3 \end{matrix}$  ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$   
 N-méthylpropylamine ; N-méthylisopropylamine ; diéthylamine

**Amine tertiaire :**

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  N,N-diméthyléthanamine.

**EXERCICE 4 :**

**4.1 Formule générale de l'amine.**

Une amine primaire saturée a pour formule générale  $\text{R-NH}_2$  où R est un groupe alkyle. Nous savons qu'un groupe alkyle comportant x atomes de carbone dérive formellement de l'alcane  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$  auquel on a ôté un atome d'hydrogène. Nous pouvons donc écrire la formule de l'amine primaire sous forme  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{-NH}_2$  ou  $\text{C}_x\text{H}_{2x+3}\text{N}$  (la formule  $\text{C}_x\text{H}_{2x+3}\text{N}$  est valable pour les trois classes d'amine).

**4.2 Détermination de x.**

La masse molaire de B est :  $M = 12x + 2x + 3 + 14 = (14x + 17) \text{ g.mol}^{-1}$ . Le pourcentage en masse d'azote est égal au rapport de la masse d'azote dans une mole d'amine à la masse molaire de l'amine. Celle-ci peut s'écrire d'après le résultat de la question précédente :

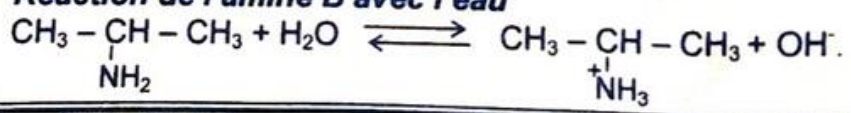
$$\frac{14}{14x + 17} = \frac{23,7}{100} \Rightarrow x = 3. \text{ D'où la formule brute } \text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2 \text{ ou } \text{C}_3\text{H}_9\text{N}.$$

**4.3 Les formules semi-développées possibles.**

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (propan-1-amine) ;  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  (Propan-2-amine).

4.4 Les renseignements donnés permettent de conclure que B est le propan-2-amine).

**4.5 Réaction de l'amine B avec l'eau**



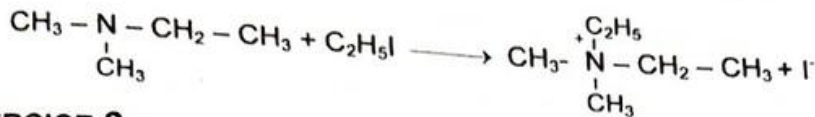
**EXERCICE 5 :**

5.1 Le seul produit obtenu est l'iodure d'ammonium quaternaire. L'amine est donc tertiaire. Sa formule est de la forme  $R_1R_2R_3N$ . La formule générale des amines est  $C_nH_{2n+3}N$ , donc l'ensemble  $R_1R_2R_3$  a pour formule globale  $C_nH_{2n+3}$  ce qui correspond à  $59g. mol^{-1}$  ( $73-14$  pour l'azote = 59). Alors  $12n + 2n + 3 = 59 \Rightarrow n = 4$ . L'amine étant tertiaire, les quatre atomes de carbone seront repartis dans les trois chaînes carbonées. La formule semi-développée est donc :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - N - CH_2 - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

N,N-diméthyléthylamine.

5.2 Equation-bilan de la réaction :



**EXERCICE 6 :**

6.1 Masse molaire de l'amine

La formule brute de cette amine est de la forme  $C_xH_yN_z$  et sa masse molaire  $M = 12x + y + 14z$

Le pourcentage en masse de carbone est :  $\frac{65,9}{100} = \frac{12x}{M} \Rightarrow \frac{12x}{65,9} = \frac{M}{100}$  (1)

De même, pour l'hydrogène, on a :  $\frac{y}{15} = \frac{M}{100}$  (2)

Et pour l'azote, on a :  $\frac{14z}{19,1} = \frac{M}{100}$  (3)

Sachant qu'il s'agit d'une monoamine,  $z = 1$  ; d'après (3), on a :

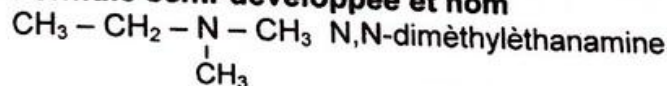
$$\frac{14}{19,1} = \frac{M}{100} \Rightarrow M = \frac{14 \times 100}{19,1} \approx 73 \quad M = 73g. mol^{-1}$$

6.2 Formule brute de l'amine

$$(1), (2) \text{ et } (3) \Rightarrow \frac{12x}{65,9} = \frac{y}{15} = \frac{14}{19,1} \Rightarrow x = \frac{65,9 \times 14}{12 \times 19,1} \approx 4 \quad y = \frac{14 \times 15}{19,1} \approx 11.$$

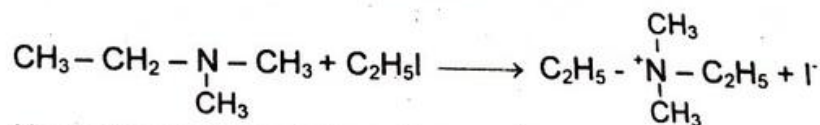
La formule brute de cette amine est :  $C_4H_{11}N$

6.3 Formule semi-développée et nom



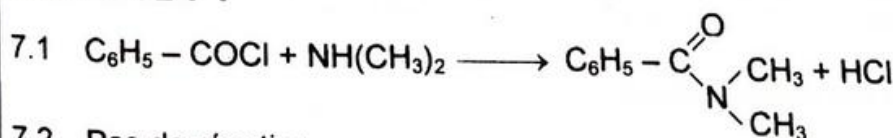
6.4 Masse du produit obtenu

L'équation bilan de la réaction est :

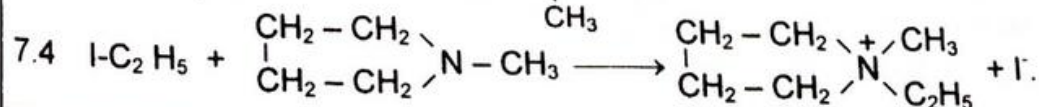
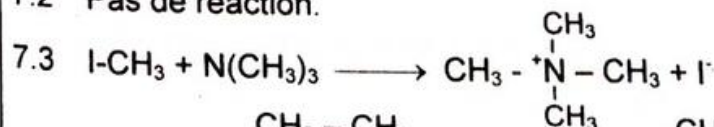


Nous obtenons un iodure d'ammonium quaternaire. La réaction étant totale, la masse de cet iodure est égale à la somme des masses des réactifs :  $m_p = 0,73 + 1,56 \quad m_p = 2,29g.$

**EXERCICE 7 :**



7.2 Pas de réaction.



**EXERCICE 8 :**

**8.1.1 Expression de x et y en fonction de n.**

Quelle que soit la classe de cette amine, la formule générale est  $C_{n+6}H_{2n+7}N$  car le composé comporte un cycle benzénique.

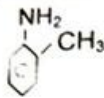
**8.2**

**8.2.1 Détermination de n.**

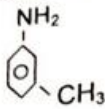
Le pourcentage en masse de l'azote est égal au rapport de la masse d'azote dans une mole d'amine à la masse molaire de l'amine. Alors :  $\frac{14}{14n + 93} = \frac{13,08}{100} \Rightarrow n=1$

**Conclusion :** La formule brute de cette amine est  $C_7H_9N$ .

**8.2.3 Formules développées des différents isomères.**



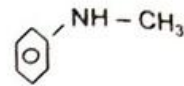
2- méthylaniline



3- méthylaniline.

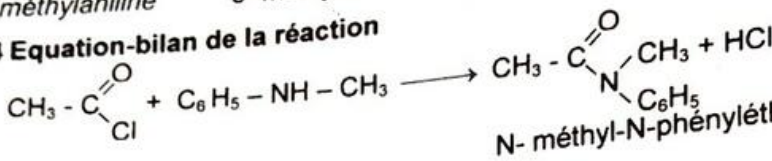


4- méthylaniline



N-méthylaniline

**8.2.4 Equation-bilan de la réaction**



N- méthyl-N-phényléthanamide.

**EXERCICE 9 :**

9.1 A possède une fonction amine.

9.2 Notons  $V_A=10cm^3$  le volume du composé A et  $C_A=0,1mol.l^{-1}$  sa concentration ;  $V_B=20cm^3$  le volume de la solution de chlorure d'hydrogène et  $C_B=0,1mol.l^{-1}$  sa concentration.

❖ Le nombre de moles de A est :  $n_A = C_A \cdot V_A = 0,1 \times 10^{-2} = 10^{-3} mol$

❖ Le nombre de moles de B est :  $n_B = C_B \cdot V_B = 0,1 \times 2,10^{-2} = 2,10^{-3} mol$

$n_B / n_A = 2$ , donc le nombre de moles de chlorure d'hydrogène qui a réagi et le double de celui de A. Le chlorure d'hydrogène étant un monoacide, nous pouvons conclure que A possède deux fonctions amine. C'est à dire que A possède deux atomes d'azote dans sa molécule.

**9.3 Masse molaire de A**

La formule brute de A est de la forme  $C_xH_yN_z$ .

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} ; \%H = \frac{y \cdot 100}{M} ; \%N = \frac{14z \cdot 100}{M}$$

Sachant que  $z = 2$ , nous avons  $\%N = \frac{14 \times 2 \times 100}{M} \Rightarrow M = \frac{2800}{46,7} = 60 \quad \mathbf{M=60g.mol^{-1}}$

**9.4 Formule et nom de A**

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{40 \times 60}{1200} = 2$$

$$\%H = \frac{y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{13,3 \times 60}{100} = 7,98 \Rightarrow y \approx 8.$$

D'où la formule brute  $C_2H_8N_2$  et la formule semi-développée :  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  qui est l'éthan-1,2-diamine.

**EXERCICE 10 :**

**10.1 Formule brute de A.**

La formule brute de A est de la forme :  $C_xH_yO_zN_t$

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{59,4 \times 101}{1200} = 5$$

$$\%H = \frac{y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \times M}{100} = \frac{10,9 \times 101}{100} = 11$$

$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \times M}{1600} = \frac{15,8 \times 101}{1600} = 1$$

$$\%N = \frac{14t \cdot 100}{M} \Rightarrow t = \frac{\%N \times M}{1400} = \frac{13,8 \times 101}{1400} = 1$$

La formule brute de A est donc  $C_5H_{11}ON$ .

- 10.2 La propanamine contient dans sa molécule le groupe propyle  $C_3H_7$  soit 3 atomes de carbone. L'équation de la réaction avec le chlorure d'acyle peut s'écrire :



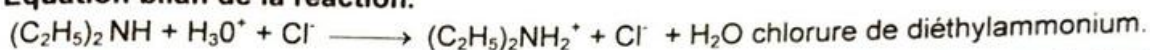
A est donc une amide. La molécule d'amide ayant 5 atomes de carbone, le groupe carboné R en contient un seul, donc  $R = CH_3$  -

Le chlorure d'acyle est  $CH_3 - \overset{O}{\parallel} C - Cl$  c'est le chlorure d'éthanoyle.

La formule semi-développée de A est :  $CH_3 - \overset{O}{\parallel} C - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$

### EXERCICE 11 :

#### 11.1 Equation bilan de la réaction.



- 11.2 Pour obtenir ce même produit parmi les autres, on peut faire subir à la monoéthylamine  $C_2H_5NH_2$  une alkylation d'Hofmann avec un halogénure (par exemple : l'iodure d'éthyle  $C_2H_5I$ ) d'où l'équation :  $C_2H_5 - NH_2 + C_2H_5I \longrightarrow (C_2H_5)_2NH^+ + I^-$  qui se poursuivra évidemment.

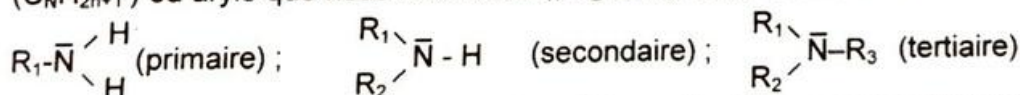
### EXERCICE 12 :

#### 12.1.1. Structure électronique de N.

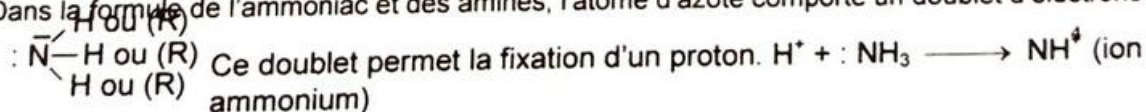
L'atome d'azote comporte 7 électrons repartis de la façon suivante ; couche K : 2 électrons et L : 5 électrons, d'où la structure électronique  $K^2L^5$ .

- 12.1.2. La formule développée de l'ammoniac est :  $H - \overset{H}{\underset{H}{\text{N}}}$

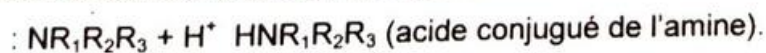
Les amines primaires, secondaires et tertiaires sont obtenus successivement en remplaçant un atome d'hydrogène de l'ammoniac par un, deux ou trois groupes alkyles ( $C_NH_{2n+1}$ ) ou aryle que nous noterons  $R_1, R_2$  et  $R_3$ , nous avons donc :



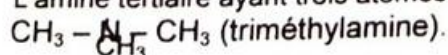
- 12.1.3. Dans la formule de l'ammoniac et des amines, l'atome d'azote comporte un doublet d'électrons



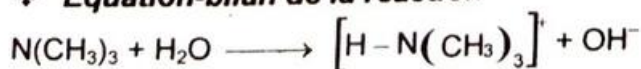
Dans le cas des amines, nous avons :



- 12.2. L'amine tertiaire ayant trois atomes de carbone a pour formule semi-développée



#### ❖ Equation-bilan de la réaction



- 12.3.

12.3.1. 15.3.1. L'équation-bilan traduisant la réaction entre la triméthylamine et la solution d'acide chlorhydrique est :  $N(CH_3)_3 + H_3O^+ \longrightarrow [H-N(CH_3)_3]^+ + H_2O$ .

L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on a versé un nombre de moles d'ions  $H_3O^+$  ;  $n_A = C_A V_A$  apportés par la solution d'acide chlorhydrique égal au nombre de moles de base  $n_B = C_B V_B$  initialement présents dans la solution de triméthylamine.

12.3.2. Concentration  $C_B$  de la solution d'amine

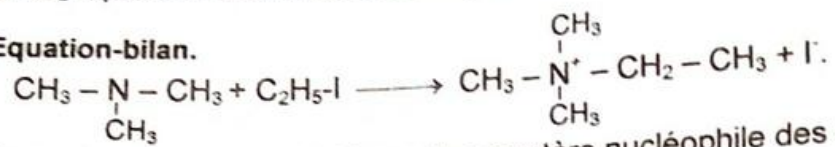
A l'équivalence, nous avons  $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B}$  ;

AN :  $C_B = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \times 7,8}{10} = 1,17 \cdot 10^{-2}$   $C_B = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

La masse d'amine dissoute dans un litre de solution est, si on appelle  $M_B = 59 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $m = C_B \times M_B$   
 car  $C_B$  représente le nombre de moles par litre ;  $m = 1,17 \cdot 10^{-2} \times 59 = 0,69$   **$m = 0,69 \text{ g}$** .

12.4.

12.4.1. Equation-bilan.



12.4.2. Cette réaction met en évidence le caractère nucléophile des amines.

**CHAPITRE 5****ACIDES  $\alpha$ -AMINÉS****A. COURS****1. INTRODUCTION**

Les protéines sont des molécules complexes, constituées de chaîne d'acides aminés. Les acides aminés ou plus généralement les amino-acides sont des composés bi-fonctionnels comportant une fonction acide carboxylique caractérisée par le groupe  $-\text{COOH}$  et une fonction amine le plus souvent primaire  $-\text{NH}_2$ .

Les acides  $\alpha$ -aminés sont des composés qui comportent une fonction acide carboxylique et une fonction amine liées au même atome de carbone. Leur formule générale s'écrit :

**2. NOMENCLATURE DES ACIDES AMINÉS**

Les acides  $\alpha$ -aminés naturels sont en général désignés par leurs noms courant employés en biochimie. On peut néanmoins leur appliquer aussi la nomenclature systématique : on cherchera le nom de l'acide carboxylique de même squelette carboné, puis on intercale le mot 2-amino après le mot acide. En effet, dans un acide  $\alpha$ -aminé, le groupe  $-\text{NH}_2$  est toujours porté par l'atome de carbone  $n^\circ 2$ .

**Exemples :**

- Glycine (Gly)  $\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$  a pour nom systématique : acide 2-aminoéthanoïque
- Alanine (Ala)  $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$  a pour nom systématique : acide 2-aminopropanoïque.

**3. CHIRALITE DES MOLECULES  
REPRESENTATION DE FISCHER****3.1. Chiralité des molécules.**

Un carbone asymétrique est un atome de carbone tétragonal, lié à quatre atomes ou groupe d'atomes tous différents. Ce carbone est repéré par un astérisque (\*). A l'exception de la glycine, les molécules d'acides  $\alpha$ -aminés comportent un atome de carbone asymétrique. Ce carbone asymétrique est responsable de la chiralité des molécules des acides  $\alpha$ -aminés.

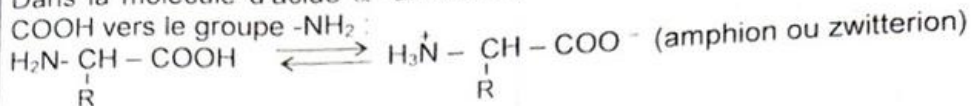
**3.2. Activité optique**

Les acides  $\alpha$ -aminés (sauf la glycine) sont optiquement actifs et peuvent exister sous deux formes énantiomères l'une de l'autre : un isomère dextrogyre et un isomère lévogyre. En mélangeant en quantités égales, les deux isomères, on obtient un **mélange racémique**, il n'y a plus rotation du plan de polarisation.

**3.3. Représentation de FISCHER**

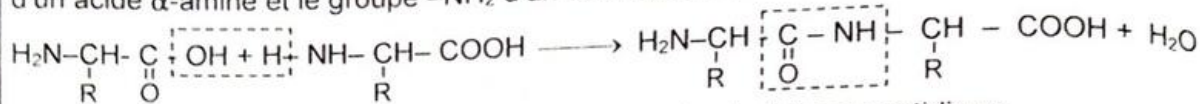
#### 4. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES

Dans la molécule d'acide α-aminé il y a transfert intramoléculaire du proton H<sup>+</sup> du groupe COOH vers le groupe -NH<sub>2</sub> :



#### 5. DES ACIDES α-AMINÉS AUX PEPTIDES

La **liaison peptidique** résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe -COOH d'un acide α-aminé et le groupe -NH<sub>2</sub> d'un autre acide α-aminé.



On obtient un dipeptide. Le groupe  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$  constitue la liaison peptidique.

La synthèse d'un dipeptide s'effectue schématiquement en 4 grandes étapes :

- Protection des fonctions chimiques qui doivent rester libres dans le dipeptide ;
- Activation du groupe -COOH participant à l'établissement de la liaison peptidique ;
- Réaction de synthèse proprement dite, avec formation de la liaison peptidique ;
- Régénération des fonctions chimiques bloquées.

### EVALUATION

#### APPLICATIONS IMMÉDIATES DU COURS

- 1) Définir un acide aminé, puis un acide α-aminé.
- 2) Qu'appelle-t-on acides aminés essentiels ?
- 3) Donner le nom systématique des acides α-aminés suivants :  
 a) Leucine  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$  ; b) la sérine  $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
- 4) Les acides α-aminés, à une exception près sont des molécules chirales. Justifier cette affirmation. Quelle est l'exception ?
- 5) Donner la formule générale et le nom de l'ion dipolaire obtenu dans les solutions aqueuses d'acide α-aminé.
- 6) Ecrire la formule de l'espèce chimique majoritaire de l'alamine  $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$  en solution aqueuse, dans les trois cas suivants :  
 a) pH = 1,8 ; b) pH = 8 ; c) pH = 11
- 7) Ecrire les formules semi-développées des dipeptides que l'on peut obtenir à partir des deux acides α-aminés  $\text{R}_1-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$  et  $\text{R}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
- 8) Qu'appelle-t-on liaison peptidique ? Par quels groupes d'atomes est-elle représentée ? A quelle fonction chimique correspond-t-elle ?
- 9) Ecrire la formule semi-développée du dipeptide gly-ala. Comment doit-on procéder pour l'obtenir, à partir de la glycine et de l'alanine ? Si l'on ne prend pas de précautions, que se passera-t-il ?
- 10) Dans le tripeptide Val-Ser-Tyr quel est l'acide α-aminé C terminal ? Quel est l'acide α-aminé N terminal ?

**B. ENONCE DES EXERCICES****EXERCICE 1 :**

La glycine et l'alanine ont pour formules respectives  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$

- 1.1 Justifie le nom acide  $\alpha$ -aminé donné à ces substances.
- 1.2 Quel est leur nom en nomenclature internationale ?

**EXERCICE 2 :**

Donner les noms systématiques des acides  $\alpha$ -aminés dont les noms courants sont : valine ; Leucine ; Isoleucine ; Phénylalanine.

**EXERCICE 3 :**

La formule brute d'un acide aminé s'écrit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ .

- 3.1 Ecrire les différentes formules semi-développées possibles.
- 3.2 Cet acide est un acide  $\alpha$  aminé. Quelle formule faut-il retenir ? Quel est son nom ?
- 3.3 Donner les représentations de Fischer de cet acide. Sous quelle configuration le rencontre-t-on dans la nature ?

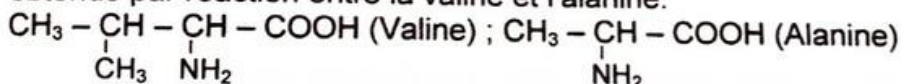
**EXERCICE 4 :**

L'acide 2-aminopropanoïque ou alanine est un acide  $\alpha$ -aminé.

- 4.1. Ecrire sa formule, montrer que cette molécule est chirale.
- 4.2. Ecrire la formule de l'amphion correspondant à la formule précédente.
- 4.3. La réaction de condensation de l'alanine avec un autre acide  $\alpha$ -aminé conduit aux deux isomères d'un dipeptide dont la masse molaire est égale à  $146\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ecrire cette réaction de condensation et en déduire la formule de l'acide  $\alpha$ -aminé inconnu. La molécule de ce dernière est-elle chirale ?

**EXERCICE 5 :**

- 5.1. Ecrire la formule semi-développée des deux dipeptides  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$  isomères de constitution, obtenus par réaction entre la valine et l'alanine.



- 5.2. On désire préparer seulement le dipeptide  $\text{P}_1$  dans lequel la liaison s'établit entre le groupe carbonyle de la valine et le groupe amine de l'alanine.
  - 5.1.1 Quel est le principe du procédé ?
  - 5.1.2 Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans ce dipeptide ?
- 5.2 Si la valine et l'alanine ont été synthétisés *in Vitro*, on a obtenu pour chacun de ces acides  $\alpha$ -aminés, le mélange racémique. Définir ce dernier terme. Montrer que le dipeptide  $\text{P}_1$  précédent existe sous quatre configurations différentes.

**EXERCICE 6 :**

Un dipeptide a pour formule semi-développée :  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$

Par hydrolyse, on obtient chacun des acides α-aminés constitutif. Quelles sont les formules de ces acides α-aminés ? Quel est le nom du dipeptide ?

### EXERCICE 7 :

Un acide α-aminé, dont le radical R est un radical alkyle a une masse molaire de 131g.mol<sup>-1</sup>.

- 7.1. Déterminer sa formule brute.
- 7.2. Quelles sont les formules semi-développées possibles ? Rechercher dans ces formules le carbone asymétrique.
- 7.3. De quelle acide s'agit-il ; si sa formule ne comporte qu'un carbone asymétrique et si le radical comporte une seule ramification ?
- 7.4. Donner la représentation de Fischer de cet acide.

### EXERCICE 8 :

On utilise deux acides α-aminés A et B dans les réactions suivantes :

- 1)  $A + CH_3 - CH_2 - OH \longrightarrow A' + H_2O$
- 2)  $B + CH_3 - COCl \longrightarrow B' + HCl$
- 3)  $B' + PCl_5 \longrightarrow B'' + \text{autres produits}$
- 4)  $A' + B' \longrightarrow D + HCl$

D est un composé de formule :  $CH_3 - CO - NH - \underset{\substack{| \\ C_2H_5 - CH - CH_3}}{CH} - CO - NH - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - \overset{\substack{O \\ ||}}{C} - O - CH_2 - CH_3$

- 8.1. Quelles sont les formules et les fonctions respectives des composés A, A', B, B' et B'' ? Quel est le but de chacune des réactions (1), (2), (3) et (4) ?
- 8.2. Par hydrolyse du composé D, qu'obtient-on ?
- 8.3. Combien de centres de chiralité possède-t-il ?

### EXERCICE 9 :

Parmi les neuf hormones sécrétées par l'hypothalamus, l'une des plus actives est un tripeptide dont la structure a été élucidée par hydrolyse :

- Une hydrolyse ménagée fournit deux dipeptides qui, séparés puis hydrolysés, fournissent l'un la glycine et la Leucine, l'autre la Leucine et la Proline ;
- Une hydrolyse totale fournit trois acides α-aminés : la proline, la glycine et la leucine ;
- L'acide C-terminal est la glycine.

- 9.1. Identifier la structure du tripeptide. Ecrire sa formule semi-développée.
- 9.2. Combien de configurations différentes cette molécule peut-elle présenter ?
- 9.3. Combien de tripeptides isomères peut-on construire à partir des trois acides α-aminés mis en évidence ?

### EXERCICE 10 :

On réalise la synthèse d'un dipeptide à partir de la glycine et d'un acide α-aminé X.

- 10.1. Ecrire la formule générale d'un acide α-aminé.
- 10.2. La masse molaire du dipeptide est 132g.mol<sup>-1</sup>, déterminer la nature du radical R de X.
- 10.3. Donner la formule semi-développée et le nom de X. Sa molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?

**EXERCICE 11 :**

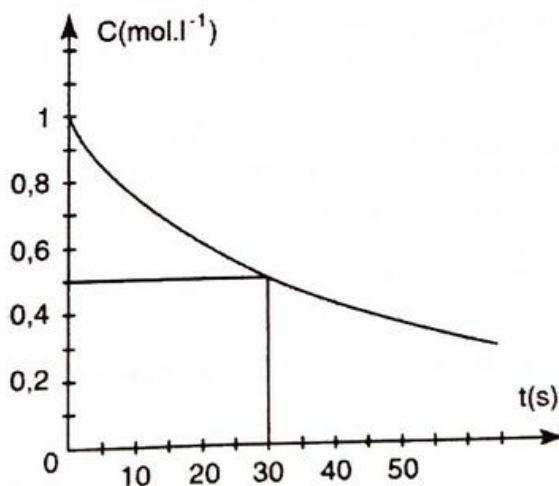
La condensation d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine conduit à un dipeptide. Deux réactions sont possibles..

- 11.1 Ecrire les équations de ces réactions possibles en donnant les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.
- 11.2 Soit A l'un des deux dipeptides. Des deux formules trouvées au 11.1. on cherche celle qui correspond au composé A. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :
  - 11.2.1 On traite A par l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe amine primaire suivant la réaction :  $\text{R} - \text{NH}_2 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{R} - \text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2$ . Tout se passant donc comme si le groupe  $-\text{NH}_2$  était remplacé par le groupe  $-\text{OH}$ . Ecrire les formules possibles pour le composé organique C obtenu par cette réaction.
  - 11.2.2 Si on hydrolyse ce composé C, on obtient, entre autres, de l'acide glycolique  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Donner l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse et en déduire parmi les deux formules trouvées au 11.2.1 celle qui correspond au composé C.
  - 11.2.3 Quelle est la formule semi-développée du dipeptide A ?

**EXERCICE 12 :**

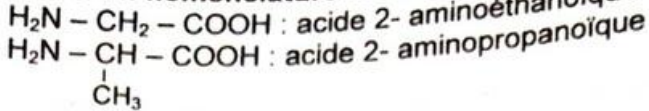
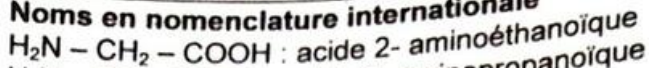
L'alanine est un acide  $\alpha$ -aminé de formule  $\text{CH}_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ .

- 12.1 Représenter les deux énantiomères de l'alanine à l'aide de la représentation de Fischer et préciser leurs noms.
- 12.2. Ecrire la réaction de condensation de deux molécules d'alanine. Mettre en évidence la liaison peptidique. Donner le nom du dipeptide obtenu.
- 12.3. La réaction inverse de la réaction de condensation est appelée hydrolyse. Dans les organismes vivants, les polypeptides (protéines) provenant de l'alimentation sont hydrolysés en présence de catalyseurs : les enzymes. La courbe ci-dessous représente l'évolution de la concentration C d'une protéine dont l'hydrolyse commence à  $t = 0$  en présence d'une enzyme. Donner la durée nécessaire à l'hydrolyse de la moitié des molécules de la protéine.

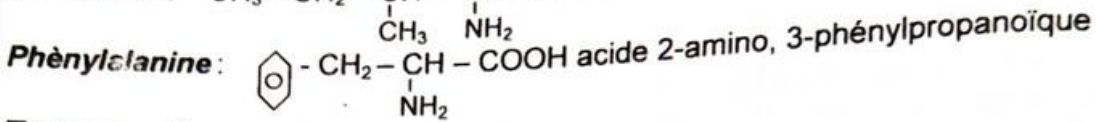
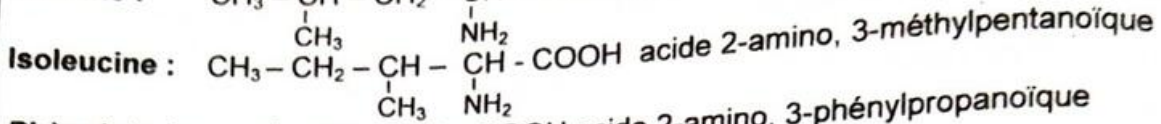
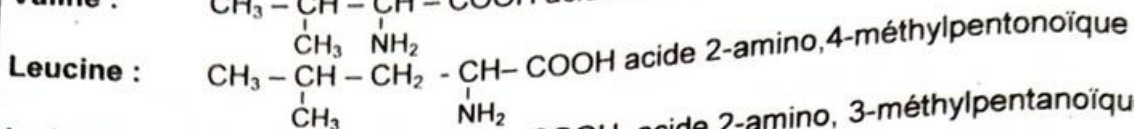
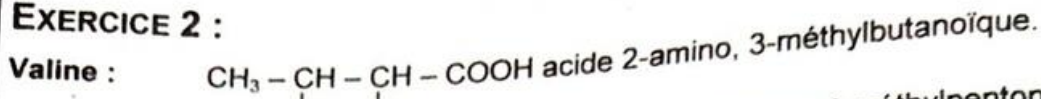
**G. SOLUTION DES EXERCICES****EXERCICE 1 :****1.1 Justification.**

La glycine et l'alanine possèdent toutes une fonction acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ) et une fonction amine ( $-\text{NH}_2$ ). En plus, ces deux groupes fonctionnels sont portés par le carbone en position  $\alpha$ - du groupe  $-\text{COOH}$  ; d'où le nom d'acide  $\alpha$ -aminé donné à ces substances.

**1.2 Noms en nomenclature internationale**

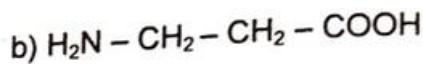
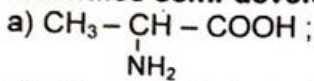


**EXERCICE 2 :**



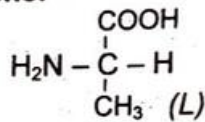
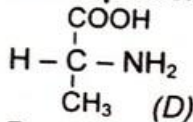
**EXERCICE 3 :**

**3.1 Formules semi-développées possibles.**



3.2 L'acide  $\alpha$ -aminé est  $CH_3 - \underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH} - COOH$  ; son nom alanine.

**3.3 Les représentations de Fischer**



Dans la nature, on le rencontre sous la configuration (L).

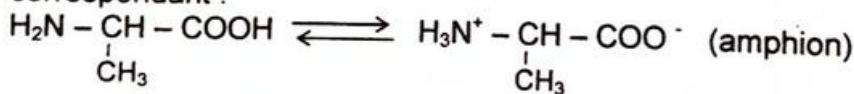
**EXERCICE 4 :**

4.1. La formule semi-développée de l'alanine :  $CH_3 - \underset{\substack{| \\ NH_2}}{\overset{\substack{| \\ H}}{C^*}} - COOH$

Le carbone noté  $C^*$  est asymétrique : il est lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents (-H ; - $CH_3$  ; - $NH_2$  ; -COOH). Cette molécule contenant un carbone asymétrique est chirale.

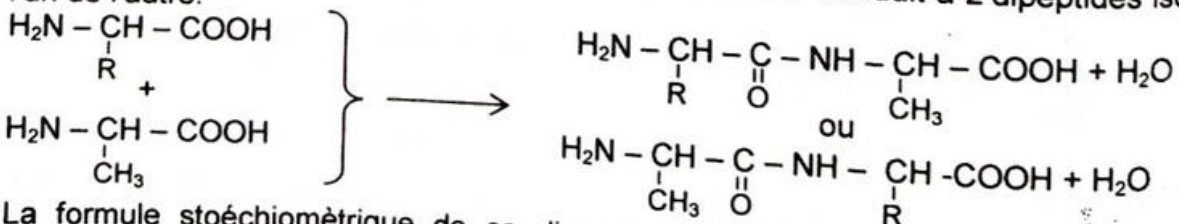
**4.2. Formule d'amphion correspondant**

Le groupement -COOH tend à perdre un proton et le groupement - $NH_2$  tend à gagner un proton : il se forme un équilibre entre les molécules d'alanine et l'ion dipolaire (amphion) correspondant :



4.3 Soit  $H_2N - \underset{\substack{| \\ R}}{CH} - COOH$  la formule de l'autre acide  $\alpha$ -aminé concerné ou -R est un

groupe alkyle de la forme - $C_nH_{2n+1}$ . L'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe -COOH d'un acide  $\alpha$ -aminé et le groupe - $NH_2$  de l'autre conduit à 2 dipeptides isomères l'un de l'autre.

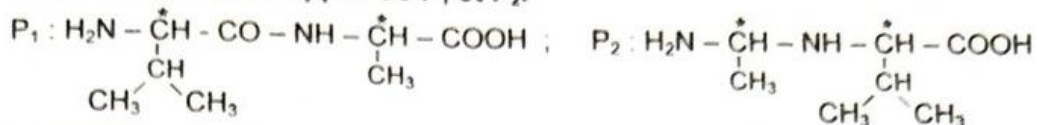


La formule stoéchiométrique de ce dipeptide est  $RC_5H_9O_3N_2$  avec  $R = C_nH_{2n+1}$  soit  $C_{n+5}H_{2n+10}O_3N_2$  dont la masse est :  $M = 12(n+5) + 2n + 10 + 16 \times 3 + 14 \times 2 = 14n + 146$ . Or,  $M = 146g.mol^{-1} \Rightarrow n = 0$ . L'acide  $\alpha$ -aminé inconnu a pour formule  $H_2N - CH_2 - COOH$

(acide 2-aminoéthanoïque ou glycine). Sa molécule n'est pas chirale car elle ne contient aucun carbone asymétrique.

**EXERCICE 5 :**

5.1. Formule semi-développée de  $P_1$  et  $P_2$ .



5.2.1 Pour préparer seulement  $P_1$ , il faudra éliminer les réactions concurrentes, pour cela, il faut :

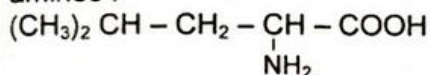
- Bloquer le groupe  $-\text{NH}_2$  de la valine
- Bloquer le groupe  $-\text{COOH}$  de l'alanine
- Activer le groupe  $-\text{COOH}$  de la valine
- Enfin de réaction il faut débloquer les groupes précédemment bloqués

5.2.2 Le dipeptide  $P_1$  comporte deux atomes de carbone asymétriques repérés par les astérisques (\*) dans la formule ci-dessus.

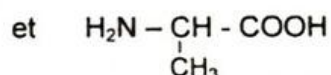
5.3 Les acides  $\alpha$ -aminés peuvent exister sous deux configurations différentes : D et L, énantiomères l'un de l'autre. Dans la synthèse in vitro, nous allons obtenir les isomères  $P_1$  et  $P_2$  chacun existant sous deux configurations D et L. Donc le dipeptide  $P_1$  précédent existe sous quatre configurations différentes. Un mélange racémique contient les deux énantiomères en quantités égales.

**EXERCICE 6 :**

La place de la liaison peptidique  $-\text{CO} - \text{NH} -$  permet de déduire les formules des acides  $\alpha$ -aminés :



Acide 2-amino 4-méthylpentanoïque  
Ou leucine



acide 2-aminopropanoïque  
ou alanine

Le dipeptide a pour nom : Leu-Ala.

**EXERCICE 7 :**

7.1. Formule brute de cet acide  $\alpha$ -aminé.

La formule stoechiométrique de cet acide  $\alpha$ -aminé est de la forme  $\text{R} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ .

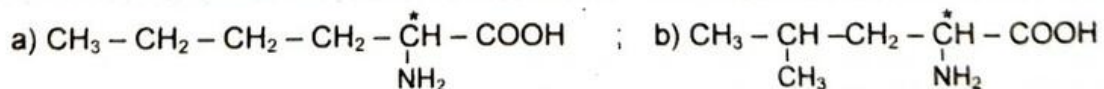
avec  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ; soit  $\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{O}_2\text{N}$  ; donc la masse molaire est :

$$M = 12(n+2) + 2n + 5 + 16 \times 2 + 14 = 131\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} ; \text{ soit } 14n + 75 = 131 \Rightarrow n = 4$$

Donc la formule brute de cet acide  $\alpha$ -aminé est  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ .

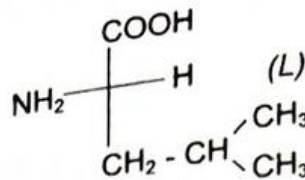
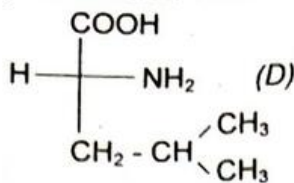
7.2. Formules semi-développées possibles.

Remarque : les carbones asymétriques sont notés  $\text{C}^*$ .



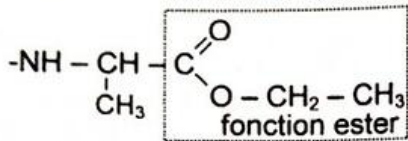
7.3. Cet acide  $\alpha$ -aminé ne comporte qu'un carbone asymétrique et le radical comporte une seule ramification : il s'agit du b)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\ast}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}} - \text{COOH}$  qui est la leucine.

7.4. Représentation de Fischer.

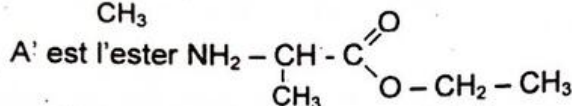


EXERCICE 8 :

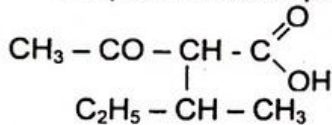
8.1. Dans la formule de D, on remarque 2 groupes amides  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ .  
 L'un correspond à l'amide  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}$  l'autre appartient à la chaîne dipeptidique.  
 B'' formé par l'action du  $\text{PCl}_5$  sur B' est un chlorure d'acyle de B' formé par l'action du chlorure d'acyle sur l'acide  $\alpha$ -aminé B est une amide ; A' formé par l'action d'un alcool sur l'acide  $\alpha$ -aminé A est un ester. La fonction ester  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}'$  apparaît dans la partie droite de D.



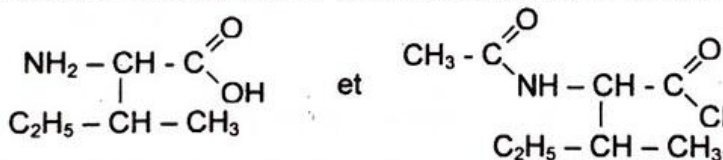
Elle provient de la réaction (1) de blocage de la fonction carboxylique de A qui est :  
 $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$   
 $|$   
 $\text{CH}_3$



La structure de l'acide  $\alpha$ -aminé B apparaît dans le reste de la chaîne du composé D ; on a bloqué sa fonction par la réaction (2) en fabriquant l'acide substitué B' avec  $\text{CH}_3 - \text{COCl}$  :



L'acide  $\alpha$ -aminé B et B'' chlorure de l'amide B' (réaction (3)) sont donc :



La réaction (4) est une condensation avec élimination de HCl.

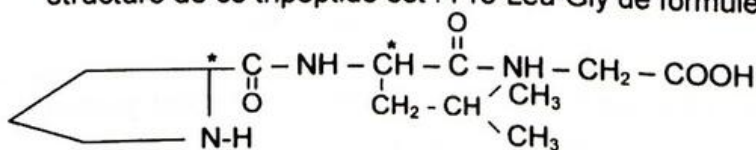
8.2. Par hydrolyse de D, on obtient un dipéptide  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\star}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) - \overset{\star}{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2) - \text{C}(=\text{O})\text{NH} - \overset{\star}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$  Ile - ala

8.3. Le Ile - Ala possède 3 carbones asymétriques.

EXERCICE 9 :

9.1 Identification de la structure du tripeptide.

L'hydrolyse ménagée fournit deux dipeptides constitués de : glycine et leucine ; leucine et proline : donc la leucine occupe la position 2. L'acide C-terminal est la glycine, donc la structure de ce tripeptide est : Pro-Leu-Gly de formule semi-développée :

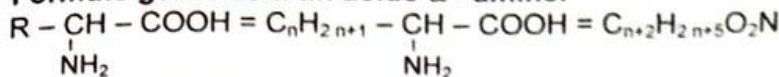


9.2. Ce tripeptide a deux carbones asymétriques : il présente donc  $2^2 = 4$  configurations différentes.

9.3. Les trois acides α-aminés étant différents, on peut construire  $3! = 6$  tripeptides isomères.

**EXERCICE 10 :**

10.1. Formule générale d'un acide α-aminé.



10.2. Nature de R et X.

Le dipeptide est obtenu par condensation de ces deux acides α-aminés et élimination d'une molécule d'eau de masse molaire  $18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La masse molaire du dipeptide est égale à la somme des masses molaires des deux acides α-aminés moins la masse molaire de l'eau. La masse molaire de la glycine est  $75\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La masse molaire de X est :  $12(n+2) + 2n + 5 + 16 \times 2 + 14 = 14n + 75$  donc la masse molaire du dipeptide est  $M = 14n + 75 + 75 - 18 = 132 \Rightarrow n = 0$

**Conclusion :** Le radical R ne contient aucun atome de carbone, alors  $R = \text{H}$ .

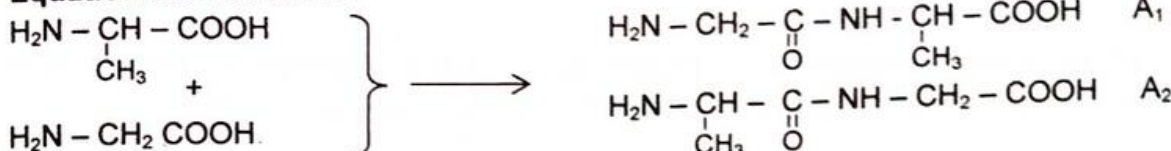
10.3. La formule semi-développée de X.



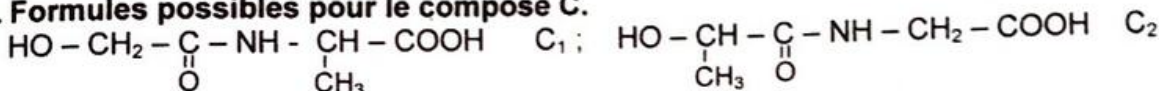
La molécule n'est pas chirale, car ne possédant aucun atome de carbone asymétrique.

**EXERCICE 11 :**

11.1. Equation des réactions.



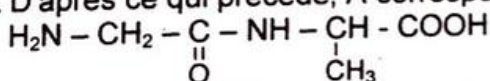
11.2.1. Formules possibles pour le composé C.



11.2.2. L'hydrolyse de la liaison peptidique fournit :

- Pour  $\text{C}_1$  :  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  (acide glycolique) et  $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$
- Pour  $\text{C}_2$  :  $\text{HO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ . Donc (C) correspond à  $\text{C}_1$ .

11.2.3. D'après ce qui précède, A correspond à  $\text{A}_1$ . La formule du dipeptide est donc :

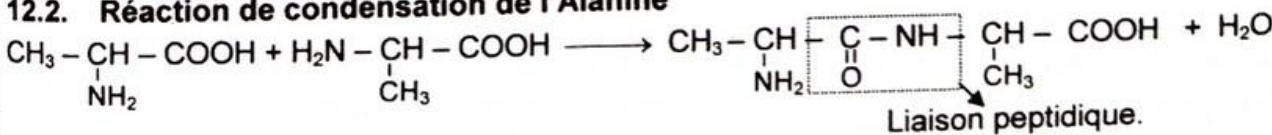


**EXERCICE 12 :**

12.1. Représentation de Fischer



12.2. Réaction de condensation de l'Alanine



12.3. Le graphe nous permet de lire : à  $t = 0$ ,  $C_0 = 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ; à  $t = 30\text{s}$ ,  $C = \frac{C_0}{2} = 0,5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .  
Donc le temps nécessaire à l'hydrolyse de la moitié des molécules des protéines est  $t = 30\text{s}$ .

# CHAPITRE 6

# NOTION DE STEREOCHIMIE

## A. COURS

### 1. L'ISOMERIE DE CONSTITUTION

Les isomères de constitution ont même formule brute, mais de formules développées différentes. On distingue trois types

#### 1.1 L'isomérisie de chaîne.

Les isomères de chaîne possèdent la même fonction chimique et ne diffèrent que par leur chaîne carbonée.

**Exemple :**  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ .

#### 1.2 L'isomérisie de position

Les isomères de position ont la même chaîne carbonée et la même fonction chimique mais le groupe fonctionnel n'occupant pas la même place.

**Exemple :**  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  et  $\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

#### 1.3 L'isomère de fonction

Ces isomères sont fondamentalement différents ; ils n'ont pas la même fonction chimique.

**Exemple :**  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  (Propanal) et  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$  (propanone)

### 2. LA STEREOISOMERIE

Les stéréoisomères ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace. On distingue deux cas de stéréoisomérisie.

#### 2.1 La stéréoisomérisie de conformation

Elle se rencontre dans les molécules présentant une libre rotation autour de la liaison C-C.

**Exemple :** cas de l'éthane

#### 2.2 La stéréoisomérisie de configuration.

Nous distinguons deux cas

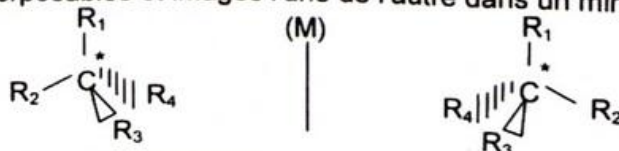
##### 2.2.1 L'isomérisie Z/E.

Ce sont des isomères dont l'existence résulte de la présence d'une double liaison C=C dans la molécule. Exemples :

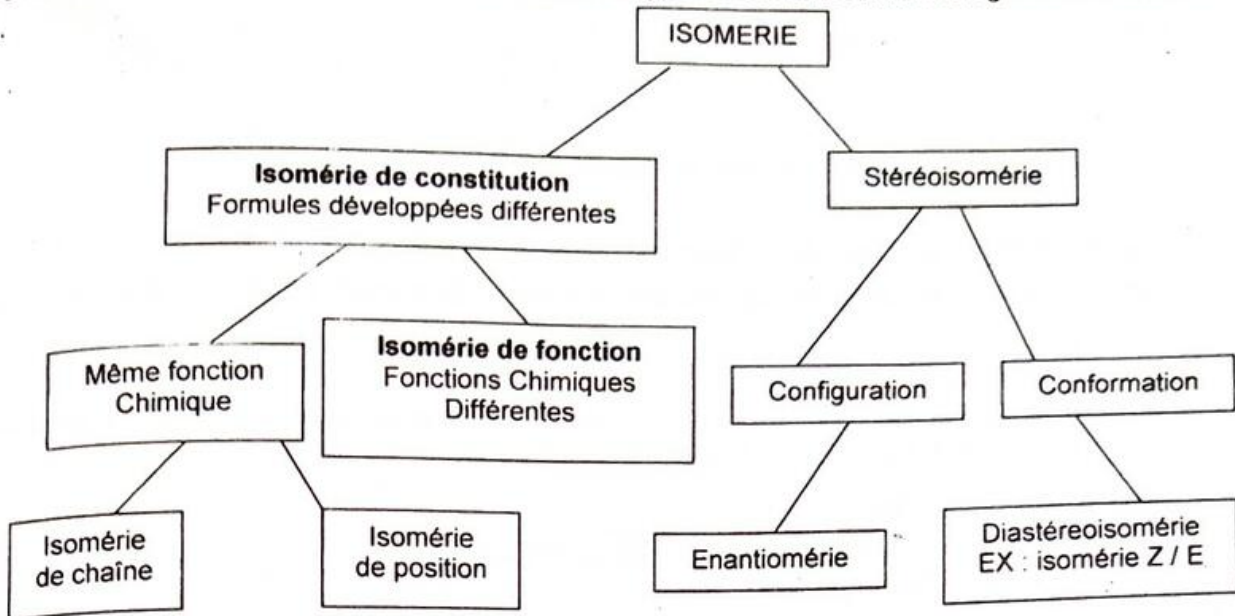


##### 2.2.2 L'énantiomérisie.

L'énantiomérisie est une stéréoisomérisie liée à la présence dans la molécule d'un atome de carbone asymétrique. Une molécule possédant un carbone asymétrique se présente sous deux formes non superposables et images l'une de l'autre dans un miroir plan.



**Conclusion** : nous pouvons résumer les différents types d'isomérisation dans l'histogramme ci-dessous :



## EVALUATION

### APPLICATIONS IMMÉDIATES DU COURS

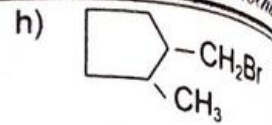
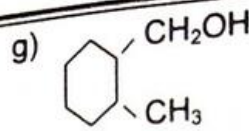
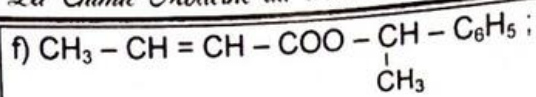
- Définir les termes carbone tétraédrique et carbone trigonal. Préciser les dispositions des liaisons dans chaque cas.
- Définir les termes isomérisation, isomérisation de fonction, isomérisation de chaîne, isomérisation de position, stéréoisomérisation, diastéréoisomérisation.
- Dessiner les conformations chaîne et bateau du cyclohexane. Comparer les énergies de ces deux conformations, quel est le plus abondant de ces deux conformères ?
- Qu'est-ce qui différencie les isomères de conformation des isomères de configuration ?
- Définir les notations Z et E ; les appliquer au cas du pent-2-ène. En déduire le plus stable des isomères du pent-2-ène.
- Combien de configurations différentes un atome de carbone asymétrique peut-il présenter ? Comment passe-t-on de l'une de ces configurations à l'autre ?
- Qu'appelle-t-on énantiomérisation ? Le 2-chloropropane possède-t-il des énantiomères ? Pourquoi ?
- Définir la chiralité, est-il exact que toutes les molécules d'énantiomères sont chirales ?
- Définir les termes pouvoir rotatoire, dextrogyre, lévogyre et mélange racémique.
- Combien de configurations différentes une molécule possédant n carbones asymétriques peut-elle présenter ?

## B. ÉNONCÉ DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

Rechercher et marquer d'un astérisque l'atome (ou les atomes) de carbone asymétrique (s) dans les molécules suivantes :

- a)  $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$  ;      b)  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$  ;      c)  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$
- d)  $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  ;      e)  $\text{CH}_3 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$  ;



### EXERCICE 2 :

- 2.1 Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères répondant à la formule  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Les nommer.
- 2.2 Classer les corps obtenus selon le type d'isoméris qu'ils présentent vis à vis du butan-1-ol
- 2.3 Parmi les molécules précédentes, quelles sont celles qui présentent l'énantioméris ?

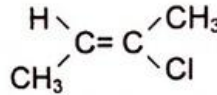
### EXERCICE 3 :

Un composé renfermant les éléments carbone, hydrogène et oxygène a une masse molaire de  $88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il contient 54,5% de carbone et 9,1% d'hydrogène.

- 3.1 Déterminer sa formule brute.
- 3.2 Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères ne possédant chacun qu'une fonction chimique ; nommer ces isomères.
- 3.3 Indiquer les types d'isoméris présentée, on considérera tous les couples formés par ces isomères.

### EXERCICE 4 :

On considère la molécule A représentée par :



- 4.1 A est-elle chirale ?
- 4.2 A présente-t-elle la stéréoisoméris ? Sinon, imaginer une modification sur l'un des groupes d'atomes pour qu'elle le devienne.
- 4.3 On ajoute une molécule de dihydrogène à A, on obtient le composé B, la molécule B est-elle chirale ? Pourquoi ?
- 4.4 Les molécules A et B présentent-elles des stéréoisomères de conformation ? Si oui, citer les liaisons concernées.

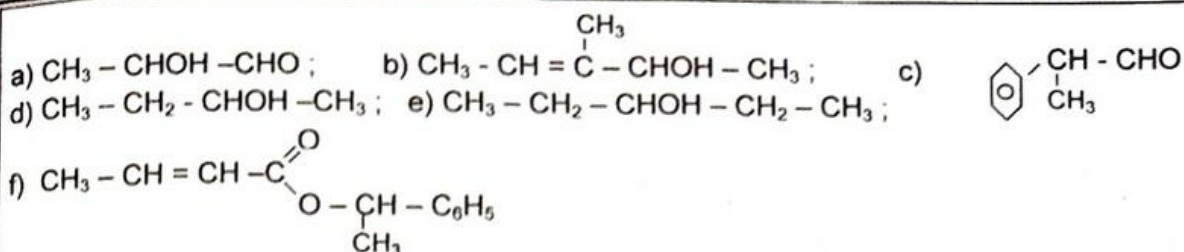
### EXERCICE 5 :

Un bromoalcène, de masse molaire  $185,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  renferme 12,9% de carbone et 1,1% d'hydrogène.

- 5.1 Déterminer sa formule brute.
- 5.2 Quels sont les isomères possibles ? A quels types appartiennent-ils ?
- 5.3 L'hydrogénation de ce bromoalcène conduit à un bromoalcane.
  - 5.3.1 Donner la formule brute de ce bromoalcane.
  - 5.3.2 Déterminer le pourcentage en masse des différents éléments constitutifs de ce bromoalcane.
  - 5.3.3 Quels sont les isomères possibles de ce bromoalcane ? A quels types appartiennent-ils ?
  - 5.3.4 Ce bromoalcane présente-t-il une stéréoisoméris ? Laquelle ?

### EXERCICE 6 :

Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui présentent une (des) stéréoisoméris (S) ? Marquer les carbones asymétriques. Préciser dans chaque cas le type de stéréoisoméris.

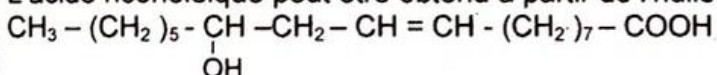
**EXERCICE 7 :**

Un chimiste réalise une hydrolyse d'un ester de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , qui conduit à deux corps A et B.

- 7.1. Comment pourrait-on améliorer le rendement de cette réaction ?
- 7.2. Le composé A est un acide éthanóïque.
- 7.2.1. A quelle famille chimique appartient le corps B ?
- 7.2.2. Donner les formules développées possibles du corps B et les nommer ?
- 7.3. Par quelle méthode expérimentale ce chimiste pourrait-il préciser la formule de B ? Préciser la ou les réactions à réaliser ainsi que les réactifs nécessaires.
- 7.4. B est une molécule chirale ; en déduire la formule semi-développée de B. Donner les formules des deux énantiomères en précisant les règles de représentation.
- 7.5. Quelle est la formule semi-développée de l'ester de départ ? Est-il chirale ?

**EXERCICE 8 :**

L'acide riconoléique peut être obtenu à partir de l'huile de ricin. Sa formule est la suivante :



- 8.1. Sous combien de configurations différentes cette molécule peut-elle exister ?
- 8.2. Quelle réaction la molécule subit-elle lorsqu'on la traite par du dihydrogène en présence d'un catalyseur comme du nickel ? Sous combien de configurations la molécule X ainsi obtenue peut-elle exister ?
- 8.3. On traite X par une solution de dichromate de potassium acidifiée par l'acide sulfurique. On obtient un composé Y. Quelle réaction le corps X subit-il ? Sous combien de configurations différentes la molécule Y peut-elle exister ?

**EXERCICE 9 :**

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants et y chercher, s'il y a lieu, les atomes de carbone asymétriques :

- |                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| a) acide 2-hydroxybutanoïque      | e) 3-aminobutan-1-ol    |
| b) pentan-2-3-diol                | f) 1-méthylpropylamine  |
| c) acide 3-hydroxypropanoïque     | g) 1-méthylcyclohexanol |
| d) 3-éthyl-3,4-diméthylhexan-2-ol | h) 4-chloropent-2-ène.  |

**EXERCICE 10 :**

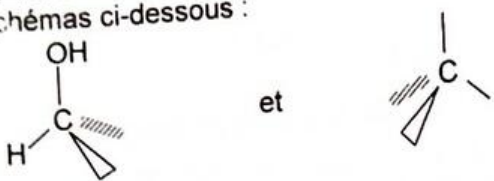
L'analyse d'un composé A, de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , permet de déterminer qu'il contient une fonction alcool et une fonction aldéhyde. A est optiquement actif.

- 10.1. Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères possibles.

- 10.2. Par hydrogénation du composé A, la fonction aldéhyde est transformée en fonction alcool, selon le schéma :  $-CHO \xrightarrow{H_2} -CH_2-OH$ . Le reste de la molécule est inchangé dans cette réaction, Le composé B obtenu est optiquement inactif. En déduire les formules semi-développées de A et B.
- 10.3. Représenter les deux énantiomères du composé A.

**EXERCICE 11 :**

- 11.1. L'addition d'eau sur le but-1-ène conduit à un mélange de deux alcools A et B.  
 - Donner la formule semi-développée du but-1-ène.  
 - Ecrire la formule développée de chacun des alcools obtenus.
- 11.2. Les molécules A et B sont-elles chirales ?
- 11.3. Si l'une d'elles possède deux énantiomères, les représenter en complétant les deux schémas ci-dessous :



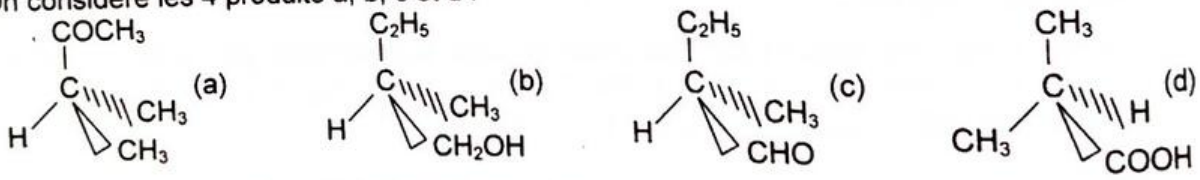
**EXERCICE 12 :**

Soit le composé :  $H_3C-CH=C(CH_3)-CH_3$  (A)

- 12.1. Nommer ce composé.
- 12.2. Ce corps possède-t-il des isomères ? Si oui de quelle type d'isomérisation s'agit-il ? Préciser alors le nom des isomères.
- 12.3. On fixe sur cette molécule une molécule de bromure d'hydrogène HBr. On obtient deux produits, les quels ? Ces molécules possèdent-elles des énantiomères ? Justifier. Si oui, représentez-les.

**EXERCICE 13 :**

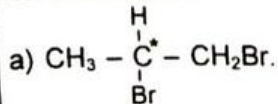
On considère les 4 produits a, b, c et d :



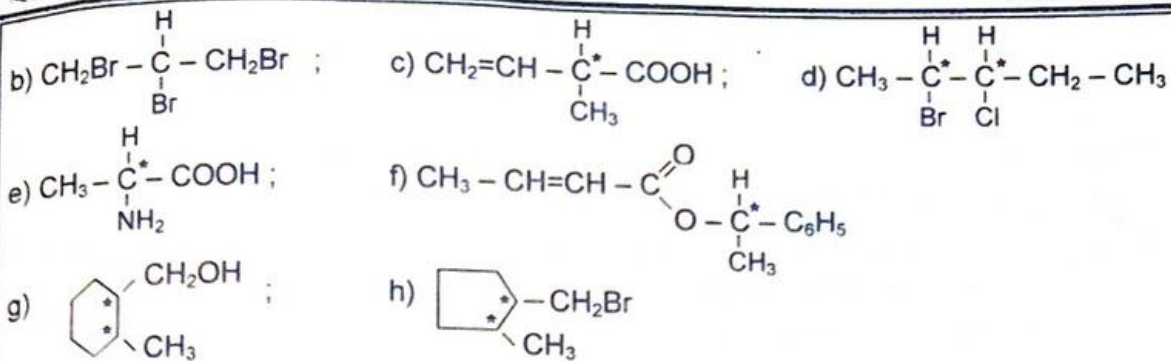
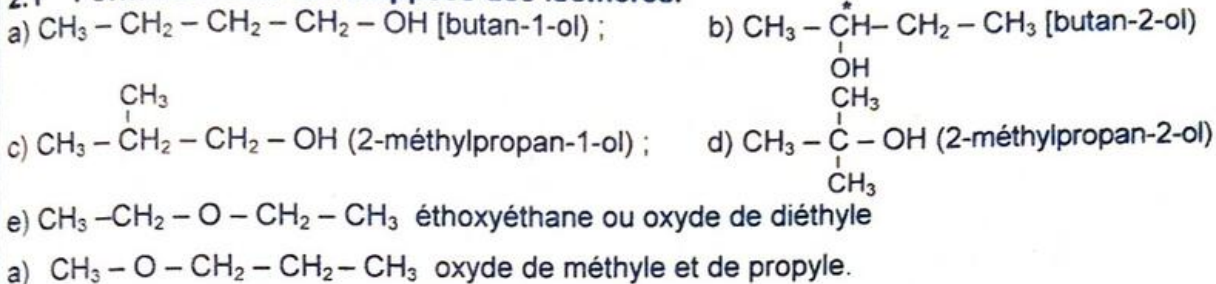
- 13.1. Après avoir représenté la formule semi-développée de chacun des produits, préciser leur nom dans la nomenclature officielle.
- 13.2. Préciser la fonction chimique de chacun des produits.
- 13.3. Préciser quelles sont les molécules chirales et pourquoi. Représenter les énantiomères.
- 13.4. Qu'est-ce que des isomères de fonction ? En existent-ils parmi les 4 composés précédents.

**C. SOLUTION DES EXERCICES**

**EXERCICE 1 :**



Pour le b), il y a deux groupes identiques  $[-CH_2Br]$  liés au carbone N°2 : il n'y a donc pas de carbone asymétrique dans cette molécule.

**EXERCICE 2 :****2.1 Formules semi-développées des isomères.****2.2 Classement des corps selon le type d'isomère**

- Isomère de chaîne vis à vis du butan-1-ol : 2-méthylpropan-1-ol ;
- Isomère de position vis à vis du butan-1-ol : butan-2-ol ;
- Isomère de fonction vis à vis du butan-1-ol : oxyde de diéthyle et oxyde de méthyle et de propyle.

2.3 Parmi les molécules précédentes, seul le butan-2-ol possède un carbone asymétrique, il présente donc l'énantiomérisation.

**EXERCICE 3 :****3.1 Détermination de la formule brute.**

La formule brute de ce composé est de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , avec :

$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{54,5 \cdot 88}{1200} = 3,99 \approx 4$$

$$\%H = \frac{y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{9,1 \cdot 88}{100} = 8$$

$$\%O = \frac{16z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \cdot M}{1600} = \frac{36,4 \cdot 88}{1600} = 2$$

D'où la formule brute :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

**3.2 Les différents isomères**• **les acides carboxyliques :**

- a)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  acide butanoïque.  
 b)  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$  acide 2-méthylpropanoïque.

• **Les esters.**

- c)  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  éthanoate d'éthyle.  
 d)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$  propanoate de méthyle.

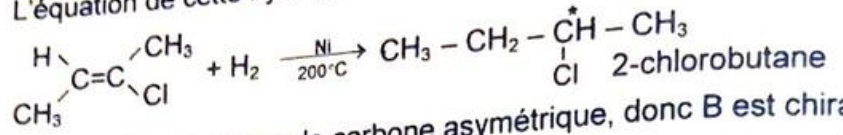
**3.3 Types d'isomérisation.**

- a) et b) sont des isomères de chaîne ;

- c) et d) sont des isomères de chaîne ;
- a), b), et c), d) sont des isomères de fonction.

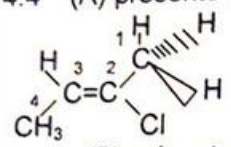
**EXERCICE 4 :**

- 4.1 A n'a aucune atome de carbone asymétrique, donc la molécule A n'est pas chirale.
- 4.2 A ne présente pas de stéréoisomérisie, pour qu'elle le devienne, il faut remplacer l'atome de chlore (Cl) par un atome d'hydrogène (H).
- 4.3 L'équation de cette hydrogénation s'écrit :



(B) possède un atome de carbone asymétrique, donc B est chirale.

- 4.4 (A) présente des isomères de conformation autour des liaisons C - C : 1 - 2 et 3 - 4



(B) présente également des stéréoisomères de conformation : toutes les liaisons C - C sont concernées.

**EXERCICE 5 :**

**5.1 Formule brute de ce bromoalcène.**

La formule de ce bromoalcène est de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z$  avec :

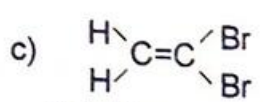
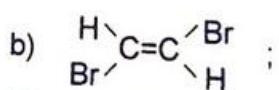
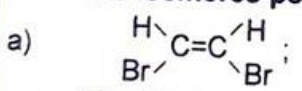
$$\%C = \frac{12x \cdot 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{12,9 \cdot 185,8}{1200} = 1,99 \approx 2$$

$$\%H = \frac{y \cdot 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{1,1 \cdot 185,8}{100} = 2$$

$$\%Br = \frac{79,9z \cdot 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%Br \cdot M}{7990} = \frac{86 \cdot 185,8}{7990} = 1,99 \approx 2$$

D'où la formule brute  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$

**5.2 Les isomères possibles**



(Z) -1,2-dibromoéthylène ;

(E) -1,2-dibromoéthylène ;

1,1-dibromoéthylène.

- Pour a) et b) on a une isomérisie Z/E : c'est une stéréoisomérisie de configuration.
- Par rapport à a) et b), c) présente une isomérisie de position.

**5.3**

- 5.3.1 L'équation d'hydrogénation est la suivante :  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$   
(dibromoéthane) la masse molaire de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  est  $187,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**5.3.2 Calcul des pourcentages**

$$\%C = \frac{12 \times 2 \times 100}{187,8} = 12,78 ;$$

$$\%H = \frac{4 \times 1 \times 100}{187,8} = 2,13$$

Alors  $\%Br = 100 - (12,78 + 2,13) = 85,09$

$\%Br = 85,09 ; \quad \%C = 12,78 ;$

$\%H = 2,13.$

**5.3.3 Les isomères possibles de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$**

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$  (1,2-dibromoéthane) ;  $\text{CH}_3 - \text{CHBr}_2$  (1,1-dibromoéthane).  
Il s'agit d'une isomérisie de position.

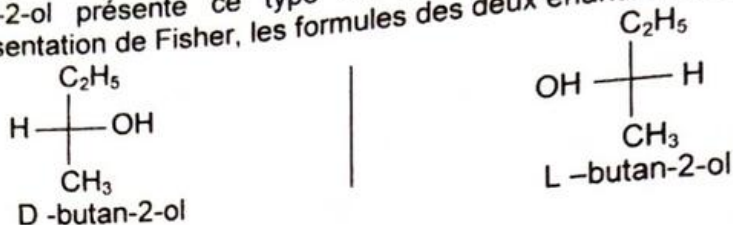
- 5.3.4 Le bromoalcane présente une stéréoisomérisie de conformation. En effet, il y a libre rotation autour de la liaison C - C.



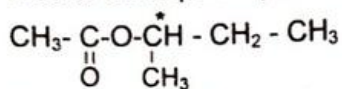
- Alcool secondaire  $\xrightarrow[\text{ménagée}]{\text{oxydation}}$  Cétone.
- Alcool tertiaire  $\xrightarrow[\text{ménagée}]{\text{oxydation}}$  pas de réaction.

On peut utiliser comme oxydant l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en milieu acide. Pour tester le produit de réaction, on utilisera la 2,4-DNPH qui fournit un précipité jaune en présence d'une fonction carbonyle (aldéhyde et cétone). Le réactif de Schiff permettra de différencier les deux fonctions carbonyles. En effet, il vire au rose en présence de l'aldéhyde et ne vire pas en présence d'une cétone.

- 7.4. Une molécule est chirale lorsqu'elle possède un atome de carbone asymétrique. Seul le butan-2-ol présente ce type de carbone : donc B est le butan-2-ol. Dans la représentation de Fisher, les formules des deux énantiomères sont :



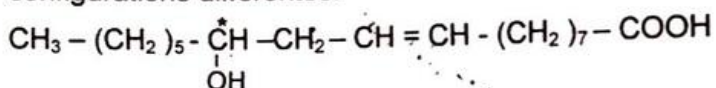
- 7.5. L'ester de départ a pour formule :



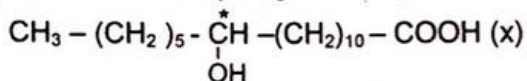
Cet ester possède un atome de carbone asymétrique : c'est une molécule chirale.

### EXERCICE 8 :

- 8.1. Cette molécule présente une isomère Z/E et à chaque isomère Z ou E correspond un couple d'énantiomères car la molécule est chirale. Donc cette molécule existe pour quatre configurations différentes.



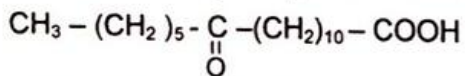
- 8.2. Lorsqu'on traite la molécule par du dihydrogène en présence d'un catalyseur, elle subit une réaction d'hydrogénation qui est une réaction d'addition. La molécule obtenue est :



La molécule X est chirale : elle présente un couple d'énantiomères.

La molécule X peut exister sous deux configurations.

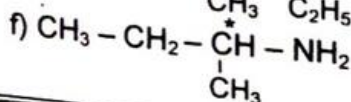
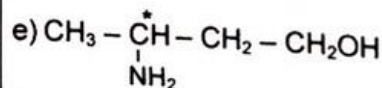
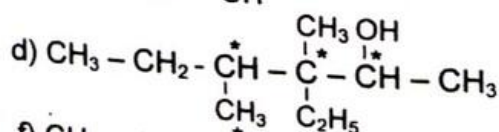
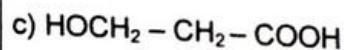
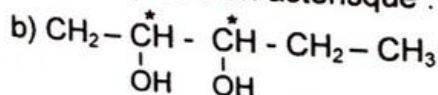
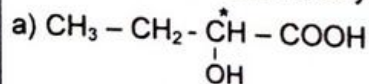
- 8.3. Le corps X subit une oxydation ménagée. Le corps X possédant une fonction alcool secondaire s'oxydera pour donner une fonction cétone le corps Y a donc pour formule :

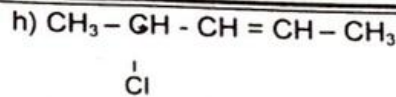
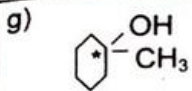


C'est une molécule achirale, elle existe sous une seule configuration.

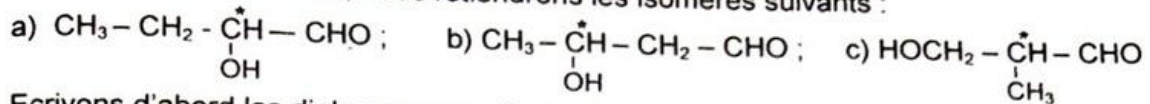
### EXERCICE 9 :

Les atomes de carbone asymétriques seront marqués d'un astérisque :

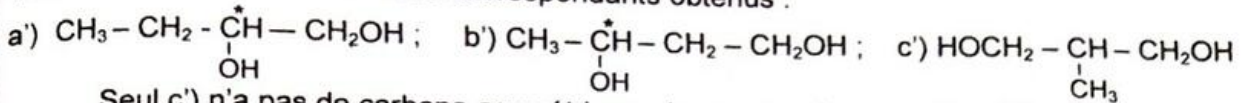


**EXERCICE 10 :**

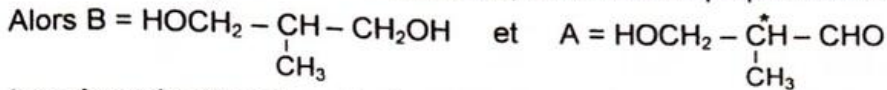
10.1. A étant optiquement actif, nous retiendrons les isomères suivants :



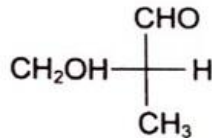
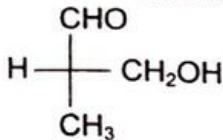
10.2. Ecrivons d'abord les diols correspondants obtenus :



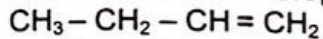
Seul c') n'a pas de carbone asymétrique, donc est optiquement inactif



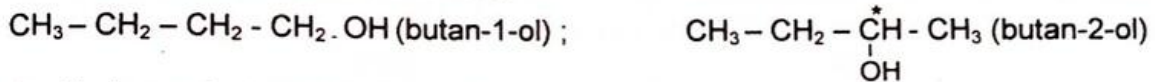
10.3. Les deux énantiomères de A

**EXERCICE 11 :**

11.1. Formule semi-développée du but-1-ène.

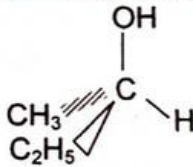
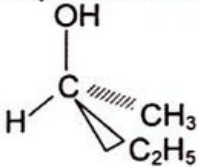


• **Formules des alcools obtenus.**



11.2. Seul le butan-2-ol est chirale car il possède un carbone asymétrique.

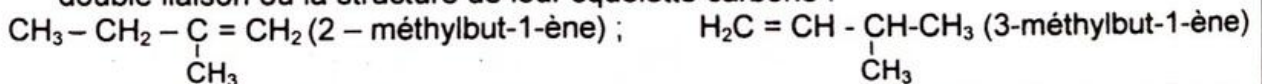
11.3. Représentation des deux énantiomères.

**EXERCICE 12 :**

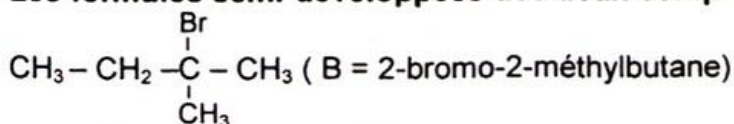
12.1. Ce composé est le 2-méthylbut-2-ène.

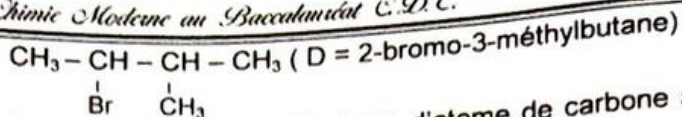
12.2. L'alcène pourrait éventuellement présenter un isomère de configuration du type Z / E. En fait, il n'en est rien car deux groupes méthyle sont liés à l'un des deux atomes de carbone unis par la double liaison.

- Compte tenu de l'absence d'atome de carbone asymétrique, A ne présente pas non plus l'isomère optique.
- Il existe 4 isomères de constitution de A, différents entre eux par la position de la double liaison ou la structure de leur squelette carboné :



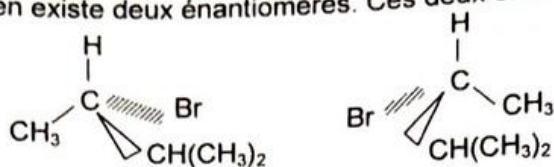
12.3. Les formules semi-développées des deux composés :





Le composé B ne contient pas d'atome de carbone asymétrique, la molécule de B n'est pas chirale et il n'y a pas d'énantiomère.

Le composé D contient un atome de carbone asymétrique, la molécule D est chirale et il en existe deux énantiomères. Ces deux énantiomères sont :



### EXERCICE 13 :

#### 13.1 et 13.2 Formules semi-développées et noms.

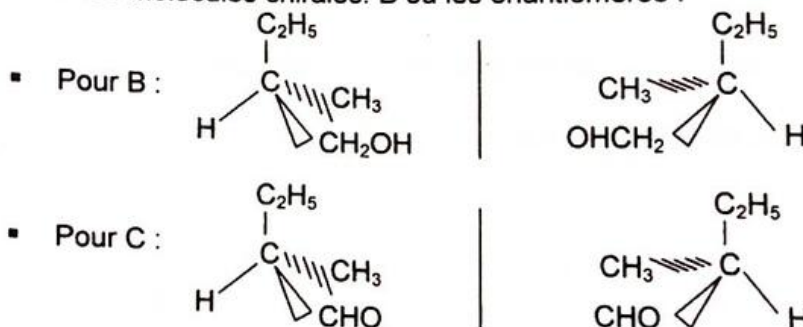
A :  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$  : 3-méthylbutanone, c'est une cétone.

B :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{*}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$  : 2-méthylbutan-1-ol, c'est un alcool primaire.

C :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{*}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$  : 2-méthylbutanal : c'est un aldéhyde.

D :  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$  : acide 2-méthylpropanoïque : c'est un acide carboxylique.

13.3. Les molécules B et C contiennent chacune un atome de carbone asymétrique donc B et C sont des molécules chirales. D'où les énantiomères :



13.4. Des isomères de fonction sont des composés de même formule brute qui contiennent des groupements fonctionnels différents.

Parmi ces 4 produits proposés, les composés A et C sont les seuls à avoir même formule brute ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ). Mais alors que A est une cétone, C est un aldéhyde. Les composés A et C sont donc des isomères de fonction.

**CHAPITRE 7****GENERALITES SUR LES  
ACIDES ET BASES EN  
SOLUTION AQUEUSE****A. COURS****1. SOLUTIONS AQUEUSES**

Une solution est un mélange homogène obtenu en dissolvant un corps appelé soluté dans un solvant. Quand le solvant est l'eau, la solution est dite aqueuse.

**2. CONCENTRATION DANS UNE SOLUTION****2.1 Concentration d'une solution.**

On appelle concentration molaire d'une solution, la quantité  $n$  (en moles) de soluté dissout dans un litre de solution.  $C = \frac{n}{V}$   $C$  exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ .

**2.2 Concentration d'une espèce chimique dans une solution.**

La concentration de l'espèce introduite  $A$  dans une solution est la quantité de matière de  $A$  dissoute dans un litre de solution.  $[A] = \frac{n_A}{V}$   $[A]$  exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ .

**2.3 Dilution de la solution.**

La dilution est l'opération qui consiste à diminuer la concentration d'une solution. Soient  $C_1$  et  $V_1$  respectivement la concentration initiale et le volume de la solution ;  $C_2$  et  $V_2$  respectivement la concentration et le volume de la solution après dilution. La loi de la dilution s'écrit :  $C_1V_1 = C_2V_2$ .

**2.4 Electroneutralité d'une solution**

Toute solution aqueuse contenant des ions est électriquement neutre : La somme des charges des ions positifs compense la somme des charges des ions négatifs, Ainsi pour une solution renfermant les ions  $C^{m+}$ ,  $C^{n+}$ , ...,  $A^x-$ ,  $A^y-$ , ..., l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$m [C^{m+}] + n [C^{n+}] + \dots = x [A^x-] + y [A^y-] + \dots$$
**3. AUTOPROTOLYSE ET PRODUIT IONIQUE DE L'EAU**

L'équation d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

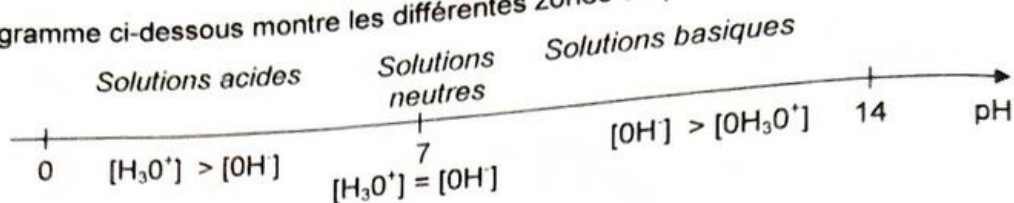
A  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  et le produit ionique de l'eau est :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

**4. pH DES SOLUTIONS AQUEUSES**

Le pH d'une solution est donné par la relation :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

## 5. CLASSIFICATION DES SOLUTIONS AQUEUSES

Le diagramme ci-dessous montre les différentes zones de pH à 25°C.



### EVALUATION

#### APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS

- 1) Qu'est ce qu'une molécule polaire ?
- 2) Définir les mots suivants : Solution, Solvant, Soluté.
- 3) Définir le pH d'une solution. De quel facteur le pH de l'eau pure dépend-t-il ?
- 4) Comment détermine-t-on le pH d'une solution aqueuse de façon approchée ? De façon précise ?
- 5) Ecrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Interpréter celle-ci à partir de la structure électronique de l'eau.
- 6) Définir le produit ionique de l'eau. Quelle est sa valeur à 25°C ? Comment varie-t-il avec la température ?
- 7) Définir les expressions suivantes : Solution neutre, solution acide, solution basique. Situer ces trois solutions sur un axe gradué en pH.
- 8) Deux solutions ont respectivement pour pH 2 et 5. Laquelle de ces solutions est la plus acide ?
- 9) Un bécher contient 10,0ml d'une solution de concentration  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Quelle est la quantité de matière du soluté ?
- 10) Quelles sont les concentrations des ions aluminium et sulfate présents dans une solution de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ? La dispersion des ions du solide ionique  $Al_2(SO_4)_3$  est totale.

### B. ENONCE DES EXERCICES

Les solutions sont prises à 25°C sauf indication contraire.

#### EXERCICE 1:

On mesure le pH du café contenu dans une tasse. On trouve 5,8. Déterminer les concentrations des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  dans cette solution. La solution est-elle acide ou basique ?

#### EXERCICE 2:

2.1 Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH a un pH qui vaut 11,8. Déduire les concentrations en ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ .

- 2.2 Une solution d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , encore appelée « eau de chaux » a une concentration en ions hydroxyde égale à  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer son pH.

**EXERCICE 3 :**

Le pH d'une solution très diluée de potasse KOH est égal à 7,2.

- 3.1 Faire le bilan des espèces chimiques ioniques présentes dans la solution et calculer leurs concentrations molaires.
- 3.2 Indiquer les espèces majoritaires, minoritaires, et ultraminoritaires dans ce milieu.

**EXERCICE 4 :**

On dissout dans un litre d'eau (conditions normales de température et de pression) 0,448L de chlorure d'hydrogène gazeux.

- 4.1 Ecrire l'équation de la réaction.
- 4.2 Quels sont les ions présents dans la solution ?
- 4.3 Calculer leur concentration molaire sachant que le chlorure d'hydrogène est totalement ionisé dans l'eau.
- 4.4 Calculer le pH de la solution.

On supposera qu'à  $0^\circ\text{C}$ ,  $K_w \approx 10^{-14}$ .

**EXERCICE 5 :**

Une solution aqueuse a un  $\text{pH} = 5,4$  à  $60^\circ\text{C}$ . Sachant qu'à cette température, le produit ionique de l'eau vaut  $9,6 \cdot 10^{-14}$ , cette solution est-elle neutre au point de vue pH ?

**EXERCICE 6 :**

On dissout 4g de cristaux d'hydroxyde de sodium dans 1l d'eau pure.

- 6.1 Quelle est la concentration de la solution obtenue ?
- 6.2 Quel volume d'eau pure faut-il ajouter à 5 ml de cette solution pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 11$  ?

On rappelle que l'hydroxyde de sodium a une structure ionique.

**EXERCICE 7 :**

On prépare une solution molaire de chlorure d'hydrogène. Quelle est la masse de chlorure d'hydrogène contenue dans  $160\text{cm}^3$  de solution ?

**EXERCICE 8 :**

On dissout 0,3 mol de chlorure de sodium solide dans 200ml d'eau.

- 8.1 Quelle est la concentration de la solution obtenue ?
- 8.2 Quelles sont les concentrations des ions sodium et chlorure ? La dispersion des ions du solide ionique NaCl est totale.

**EXERCICE 9 :** ~~X~~ *Wentz*

On dispose au laboratoire une solution A de concentration  $C_1 = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ . Quel volume faut-il en prélever pour obtenir 100ml d'une solution B diluée dix fois par rapport à A ?

**EXERCICE 10 :**

Compléter le tableau suivant :

$[H_3O^+]$ . (mol.l <sup>-1</sup> )	$[OH^-]$ . (mol.l <sup>-1</sup> )	pH	Nature de la solution
		9,4	
	$4,5 \cdot 10^{-2}$	2,6	
$6,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	7,6	
$8,6 \cdot 10^{-6}$		11,5	

**EXERCICE 11 :**

On prépare une solution aqueuse en dissolvant dans l'eau pure 17,1g de sulfate d'aluminium, 42,5g de nitrate de sodium et 17,4g de sulfate de potassium. On ajuste le volume à 1l.

- 11.1. Calculer en mol, les quantités de matières de chaque ion.
- 11.2. Calculer, en mol, les quantités de charges électriques positives et négatives, vérifier la neutralité électrique.

**EXERCICE 12 :**

L'étiquette d'une eau de volvic indique la concentration (en mg.l<sup>-1</sup>) des ions qu'elle contient puis une autre indication appelée « milliéquivalents / litre » en mmol.l<sup>-1</sup> et le pH.

- ❖ Calcium (10,4 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,52 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Magnésium (6 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,50 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Sodium (8 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,35 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Potassium (5,4 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,13 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Chlorure (7,5 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,21 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Nitrate (4 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,06 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Sulfate (6,7 mg.l<sup>-1</sup> ; 0,14 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ Hydrogène carbonate (64 mg.l<sup>-1</sup> ; 1,04 mmol.l<sup>-1</sup>)
- ❖ pH = 7

- 12.1. Calculer la concentration en mol.l<sup>-1</sup> de chaque type d'ion à partir de la valeur en g.l<sup>-1</sup>
- 12.2. Ecrire l'équation d'électroneutralité électrique et faire l'application numérique.
- 12.3. Que représente la grandeur appelée « milliéquivalents/litre » ? Que penser du résultat obtenu ?

**EXERCICE 13 :**

Le produit ionique de l'eau pure  $K_e$  à 70°C est égal à  $1,58 \cdot 10^{-13}$

- 13.1. Quel est le pH de l'eau pure à cette température ?
- 13.2. Calculer le pourcentage de molécules d'eau dissociées à cette température sachant que la masse volumique de l'eau, à 70°C est égal à 1kg.dm<sup>-3</sup>.
- 13.3. A la température de 70°C, une solution aqueuse a un pH de 7. Est-elle acide, basique ou neutre ? Pourquoi ?
- 13.4. Quel est le pH, à 70°C, d'une solution aqueuse dont la concentration  $[OH^-]$  est égale à  $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> ?
- 13.5. Quelle devrait être, toujours à 70°C, la concentration  $[OH^-]$  d'une solution aqueuse dont le pH serait égal à 5 ?
- 13.6. Déterminer le produit ionique de l'eau pure à 0°C sachant que son pH est égal à 7,47.
- 13.7.1. Comment varie  $K_e$  avec la température ?
- 13.7.2. Comment expliquer concrètement cette variation ?

**EXERCICE 14 :**

On dissout 5g d'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dans  $500\text{cm}^3$  d'eau distillée. On obtient une solution  $\text{pH} = 13,1$ .

- 14.1. Calculer la concentration de cette solution.
- 14.2. Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques se trouvant dans cette solution. Les classer en espèces majoritaires, minoritaires
- 14.3. L'équation d'électroneutralité de la solution est-elle vérifiée ?

**EXERCICE 15 :** *LiGna 1*

Une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ , a un  $\text{pH} = 2$ .

- 15.1. Cette solution est-elle acide, basique ou neutre ?
- 15.2. Déterminer les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans cette solution.
- 15.3. Quel volume de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  a-t-il fallu dissoudre dans 500ml d'eau pour obtenir cette solution ? Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $25 \text{l.mol}^{-1}$
- 15.4. Comparer  $C$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . La solution contient-elle des molécules  $\text{HCl}$  ?

**EXERCICE 16 :**

Une solution aqueuse d'ammoniac, de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 10,6$ .

- 16.1. Cette solution est-elle acide, basique ou neutre ?
- 16.2. Déterminer les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans cette solution.
- 16.3. Quel volume d'ammoniac a-t-il fallu dissoudre dans 200ml d'eau pour obtenir cette solution ? On prendra pour volume molaire  $25 \text{l.mol}^{-1}$
- 16.4. Comparer  $C$  et  $[\text{OH}^-]$ . Cette solution contient-elle les molécules de  $\text{NH}_3$  ?

**EXERCICE 17 :**

- 17.1. Le chlorure de sodium est entièrement dissocié en ions  $\text{Na}^+$  et ions  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse. On dissout 11,7g de chlorure de sodium dans deux litres d'eau. Recenser les différents ions présents dans la solution et calculer leurs molarités (concentration molaire) sachant que la solution a un  $\text{pH} = 7$ . On donne la masse molaire de  $\text{NaCl} = 58,5 \text{g.mol}^{-1}$ .
- 17.2. Dans 200ml d'une solution décimolaire de chlorure de baryum  $\text{BaCl}_2$ , on ajoute 300ml d'eau. Calculer la molarité en ions  $\text{Ba}^{2+}$  et en ion  $\text{Cl}^-$  avant et après l'addition d'eau. ( $\text{BaCl}_2$  est totalement dissocié en solution et le  $\text{pH}$  de la solution est 7).
- 17.3. On mélange 10ml de solution décimolaire de  $\text{NaCl}$  et 200ml d'une solution centimolaire de  $\text{BaCl}_2$ . Calculer la molarité des différents ions contenus dans le mélange et vérifier l'électroneutralité électrique de la solution

**EXERCICE 18 :**

On effectue le mélange des solutions ioniques suivantes :

- Solution de sulfate de potassium  $\text{K}_2\text{SO}_4$  : Concentration :  $C_1 = 0,15 \text{mol.l}^{-1}$ , volume  $V_1 = 400\text{ml}$ .
- Solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  :  $C_2 = 0,2 \text{mol.l}^{-1}$ ;  $V_2 = 100\text{ml}$ .
- Solution de carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  :  $C_3 = 0,2 \text{mol.l}^{-1}$ ;  $V_3 = 200\text{ml}$ .

- 18.1. Faire l'inventaire de tous les ions présents dans le mélange et calculer la concentration de chacun d'eux sachant que  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont totalement dissociés et que le  $\text{pH}$  du mélange est 7.
- 18.2. Vérifier la neutralité électrique de la solution.

## C. SOLUTION DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

❖ Concentration en ions  $H_3O^+$   
 $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,8} = 1,6 \cdot 10^{-6}$

$$[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

❖ Concentration en ions  $OH^-$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad \text{A.N : } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-6}} = 6,3 \cdot 10^{-9} \quad [OH^-] = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Conclusion**  $[H_3O^+] > [OH^-]$  donc la solution est acide.

### EXERCICE 2 :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,8} = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après la définition du produit ionique, nous avons ;

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-12}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \quad [OH^-] = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Remarque :**  $\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-12}} \approx 3,9 \cdot 10^9$ ; donc  $[H_3O^+]$  est ultraminoritaire devant  $OH^-$

A partir de  $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ; la définition du produit ionique permet de calculer  $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

Or  $pH = -\log[H_3O^+]$ , donc  $pH = -\log(4 \cdot 10^{-12}) = 11,4$ ; **PH = 11,4**

### EXERCICE 3 :

#### 3.1 Inventaire des espèces chimiques ioniques

❖ **Equation de dissociation de KOH :**  $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$

❖ **Autoprotolyse de l'eau :**  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Les espèces chimiques présentes sont  $K^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  en plus de l' $H_2O$ .

❖ **Concentration des espèces chimiques**

❖  $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,2} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

❖  $K_e = [H_3O^+] [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

❖ L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[K^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [K^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

3.2 Il n'ya ni espèce majoritaire, ni espèce minoritaire.

### EXERCICE 4 :

#### 4.1 Equation de la réaction



4.2 **Les ions présents dans la solution :**  $H_3O^+$ ,  $Cl^-$  et  $OH^-$ .

**4.3 Concentration molaire des espèces**

Dans les conditions normales de température et de pression,  $V_m = 22,4\text{L}$ . Le nombre de moles de HCl dissoutes est :  $n = \frac{V}{V_m} = \frac{0,448}{22,4} = 0,02\text{ mol}$ , ce qui produit 0,02 mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 0,02 mol d'ion  $\text{Cl}^-$ . Le volume de la solution étant 1L, nous avons :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ .

D'autre part,  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13}\text{ mol.l}^{-1}$ .

**4.4 pH de la solution**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2 \cdot 10^{-2}) = 1,699 \quad \text{pH} \approx 1,7$$

**EXERCICE 5 :****I<sup>ère</sup> méthode**

Nous savons qu'une solution est neutre quand  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PK}_a$

En effet,  $\text{pK}_a = -\log (9,6 \cdot 10^{-14}) = 13$  et  $\frac{1}{2} \text{PK}_a = 6,5$  ; Alors,  $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{PK}_a$  donc la solution est acide.

**II<sup>e</sup> méthode**

Une solution est neutre si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . En effet,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,4} = 3,98 \cdot 10^{-6}\text{ mol.l}^{-1}$ .

D'autre part,  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{9,6 \cdot 10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-6}} = 2,41 \cdot 10^{-8}\text{ mol.l}^{-1}$ .

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  donc la solution est acide.

**EXERCICE 6 :****6.1 Concentration de la solution obtenue**

$C = \frac{n}{V}$  avec  $n = \frac{m}{M}$ , on a :  $C = \frac{m}{V \cdot M}$ .

$$\text{A.N.} : M_{\text{NaOH}} = 40\text{g.mol}^{-1} ; V = 1\text{l} ; m = 4\text{g} ; C = \frac{4}{1 \times 40} = 0,1 \quad C = 0,1\text{ mol.l}^{-1}$$

**6.2 Volume d'eau à ajouter**

Le nombre de moles de  $\text{OH}^-$  dans 5ml de cette solution est :  $n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]_1 \times V_1$  avec  $V_1 = 5\text{ml}$  et  $[\text{OH}^-]_1$  la concentration en ion  $\text{OH}^-$  quand on dissout 4g de NaOH dans un litre d'eau.

L'équation de dissociation de NaOH est :  $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  donc

$[\text{OH}^-]_1 = C = 0,1\text{ mol.l}^{-1}$  et  $n_{\text{OH}^-} = C \cdot V_1 = 0,1 \times 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ . Pour un  $\text{pH} = 11$ , nous avons

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}$ . Alors  $[\text{OH}^-]_2 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$ . Ici,  $[\text{OH}^-]_2$  est la concentration en ion

$\text{OH}^-$  dans la dernière dissolution. Le nombre de moles d'ion  $\text{OH}^-$  dans 5ml de la première solution est égale au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  dans la deuxième solution.

$$n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{n_{\text{OH}^-}}{[\text{OH}^-]_2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,5\text{l} = 500\text{ml}$$

Sachant qu'au départ, nous avons 5ml de solution initiale, il faut donc ajouter un volume d'eau.  **$V' = 495\text{ml}$** .

**EXERCICE 7 :**

Une solution molaire est une solution de concentration  $C = 1\text{ mol.l}^{-1}$ ,

Le nombre de moles de chlorure d'hydrogène contenu dans  $160\text{cm}^3$  de solution est :

$$n = C \cdot V = 1 \times 160 \cdot 10^{-3} = 0,16\text{mol}$$

La masse de chlorure d'hydrogène  $m = nM = 0,16 \times (1 + 35,5)$  ;  **$m = 5,84\text{g}$**

**EXERCICE 8 :**

**8.1 Concentration de la solution.**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,3}{0,2} = 1,5 \quad C = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

**8.2 Concentration des ions**

L'équation de dissociation de NaCl :  $\text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$   
 La dissolution étant totale  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = C = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ .

**EXERCICE 9 :**

La solution B sera diluée dix fois : Cela signifie que sa concentration  $C_f = \frac{C_i}{10} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .  
 La solution diluée aura un volume  $V_f = 100 \text{ ml}$  et une concentration  $C_f = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . D'après la loi  
 de la dilution, nous avons :  $C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{0,1 \times 100}{1} = 10 \quad V_i = 10 \text{ ml}$ .

**EXERCICE 10 :**

Pour le remplissage de ce tableau, nous utiliserons les relations suivantes :

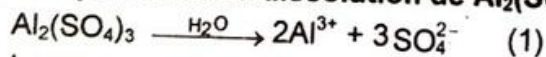
- ❖  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
- ❖  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . D'où le tableau :

$[\text{H}_3\text{O}^+]. (\text{mol.l}^{-1})$	$[\text{OH}^-]. (\text{mol.l}^{-1})$	pH	Nature de la solution
$4.10^{-10}$	$2,5.10^{-5}$	9,4	basique
$2,2.10^{-13}$	$4,5.10^{-2}$	12,7	basique
$2,5.10^{-3}$	$4.10^{-12}$	2,6	acide
$6,2.10^{-9}$	$1,6.10^{-6}$	8,2	basique
$5,5.10^{-13}$	$1,8.10^{-2}$	12,2	basique
$2,5.10^{-8}$	$4.10^{-7}$	7,6	basique
$8,6.10^{-6}$	$1,2.10^{-9}$	5,1	acide
$3,2.10^{-12}$	$3,2.10^{-3}$	11,5	basique.

**EXERCICE 11 :**

**11.1. Quantité de chaque ion.**

- L'équation de la dissolution de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  est :

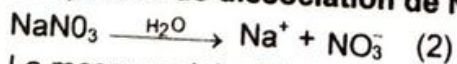


La masse molaire  $M_1$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \times 27 + 3(32 + 16 \times 4) = 342 \text{ g.mol}^{-1}$

Le nombre de moles de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  est  $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{17,1}{342} = 0,05 \text{ mol}$ .

D'après l'équation (1), nous avons :  $n_{\text{Al}^{3+}} = 2n_1 = 0,1 \text{ mol}$  ;  $n_{\text{SO}_4^{2-}} = 3n_1 = 0,15 \text{ mol}$

- L'équation de dissociation de  $\text{NaNO}_3$  est :

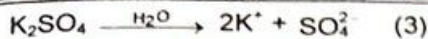


La masse molaire  $M_2$  de  $\text{NaNO}_3 = 23 + 14 + 16 \times 3 = 85 \text{ g.mol}^{-1}$

Le nombre de moles de  $\text{NaNO}_3$  est  $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{42,5}{85} = 0,50 \text{ mol}$ .

D'après l'équation (2), nous avons :  $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{NO}_3^-} = n_2 = 0,50 \text{ mol}$ .

- L'équation de dissociation de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est :



La masse molaire de  $K_2SO_4$  est  $M_3 = 39,1 \times 2 + 32 + 16 \times 4 = 174,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Le nombre de moles de  $K_2SO_4$  est  $n_3 = \frac{m_3}{M_3} = \frac{17,4}{174,2} = 0,10 \text{ mol}$ .

D'après l'équation (3), nous avons :  $n_{K^+} = 2n_3 = 0,20 \text{ mol}$  ;  $n_{SO_4^{2-}} = n_3 = 0,10 \text{ mol}$ .

### 11.2. Quantité de charges électriques produites.

❖ Charges positives :  $3n_{Al^{3+}} + n_{Na^+} + n_{K^+} = 3 \times 0,1 + 0,5 + 0,20 = 1,00 \text{ mol}$ .

❖ Charges négatives :  $2n_{SO_4^{2-}} + n_{NO_3^-} = (0,15 + 0,1) \times 2 + 0,5 = 1,00 \text{ mol}$ .

**CONCLUSION** : La neutralité électrique est bien vérifiée.

## EXERCICE 12 :

### 12.1. Concentration des ions en $\text{mol.l}^{-1}$

Il faut écrire la formule de chaque type d'ion et calculer sa masse molaire afin de passer de la masse par litre à la quantité de matière par litre. Dans cette liste, on nous a donné les concentrations massiques  $C_M$ , et il existe une relation entre la concentration massique  $C_M$  et la concentration molaire  $C$ .

En effet :  $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$  avec  $\frac{m}{V} = C_M$ , nous avons  $C = \frac{C_M}{M}$

**Exemple** : L'ion calcium a pour formule  $Ca^{2+}$ , sa masse molaire est  $40,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ; sa concentration massique est  $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$ , alors sa concentration molaire est

$$C = \frac{10,4 \cdot 10^{-3}}{40,1} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Avec les calculs analogues pour les autres ions, nous avons le tableau.

Ions	Formule	Meng. $\text{mol}^{-1}$	$C_M$ ( $\text{g.l}^{-1}$ )	$C$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
Calcium	$Ca^{2+}$	40,1	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Magnésium	$Mg^{2+}$	24,3	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Sodium	$Na^+$	23	$8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Potassium	$K^+$	39,1	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Chlorure	$Cl^-$	35,5	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Nitrate	$NO_3^-$	62	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Sulfate	$SO_4^{2-}$	96	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$
Hydrogène-carbonate	$HCO_3^-$	61	$64 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-4}$

**Remarque** : L'eau de volvic contient aussi des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$   
Comme  $pH = 7$ , alors  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### 12.2. Equation d'électroneutralité

$$2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

A.N : \* Concentration des ions positifs :  $[C^+] = 15,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

\* Concentration des ions négatifs :  $[A^-] = 14,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Donc  $[C^+] \approx [A^-]$ . La légère différence vient de la mauvaise précision.

12.3. Les valeurs numériques montrent que la grandeur appelée « milliéquivalents/ litre » est en réalité la concentration des charges électriques apportées par chaque type d'ion.

## EXERCICE 13 :

### 13.1. pH de l'eau pure à $70^\circ\text{C}$ .

L'équation de dissociation de l'eau s'écrit :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  (1)

$K_e = [H_3O^+][OH^-] = [H_3O^+]^2$ , car pour l'eau pure  $[H_3O^+] = [OH^-]$

A.N : pH = 6,4

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_e} ; \text{ Alors } pH = \frac{1}{2} \log K_e$$

**13.2. Pourcentage des molécules d'eau dissociées à 70°C**

Nous avons  $[H_3O^+] = \sqrt{K_e} \Rightarrow n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V = V \cdot \sqrt{K_e}$

Or la masse volumique de l'eau  $\varphi = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\varphi} = \frac{2M}{\varphi} \Rightarrow n_{H_3O^+} = \frac{2M}{\varphi} \sqrt{K_e}$ .

D'après l'équation (1) ; le nombre de moles d'eau dissociées est donnée par la relation :

$$\frac{n_{(H_2O)_d}}{2} = \frac{n_{H_3O^+}}{1} \Rightarrow (n_{H_2O})_d = 2n_{H_3O^+} \Rightarrow (m_{H_2O})_d = 2n_{H_3O^+} \cdot xM$$

Alors  $(m_{H_2O})_d = \frac{4M\sqrt{K_e}}{\varphi}$  et le pourcentage des molécules dissociées est :

$$P = \frac{(m_{H_2O})_d}{m} \times 100 = \frac{4M\sqrt{K_e}}{2M\varphi} \times 100 = \frac{2\sqrt{K_e}}{\varphi} \times 100$$

A.N :  $P = \frac{2 \times \sqrt{1,58 \cdot 10^{-13}}}{1000} \times 100 = 7,9 \cdot 10^{-8} \% \quad P = 7,9 \cdot 10^{-8} \%$

13.3. A 70°C, le pH de l'eau pure qui est une solution neutre est de 6,4 (d'après 13.1), or pH=7 > 6,4 donc cette solution aqueuse est basique.

**13.4. pH de la solution de  $[OH^-] = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$**

$pH = -\log [H_3O^+]$  or  $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$  alors,  $pH = -\log \frac{K_e}{[OH^-]}$

A.N :  $pH = -\log \frac{1,58 \cdot 10^{-13}}{10^{-5}} = 7,8 \quad pH = 7,8$ .

**13.5.  $[OH^-]$  pour une solution de pH = 5.**

$[H_3O^+] = 10^{-pH} ; [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,58 \cdot 10^{-8} \quad [OH^-] = 1,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**13.6.  $K_e$  de l'eau pure à 0°C.**

$pH = 7,47 ; [H_3O^+] = 10^{-pH} ; K_e = [H_3O^+] [OH^-] = [H_3O^+]^2$

A.N :  $K_e = (10^{-7,47})^2 = 10^{-14,94} = 1,15 \cdot 10^{-15}$ .

**13.7.**

13.7.1. A 0°C,  $K_e = 10^{-14,94}$  ; à 25°C,  $K_e = 10^{-14}$  ; à 70°C,  $K_e = 10^{-12,8}$

Donc  $K_e$  croit avec l'élévation de température.

13.7.2. L'élévation de température augmente la dissociation ionique de l'eau pure ; c'est-à-dire la croissance de  $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$ .

**EXERCICE 14 :**

**14.1. Concentration C de la solution.**

La masse molaire de  $Ba(OH)_2$  est  $M = 137,3 + 17 \times 2 = 171,3 \text{ g.mol}^{-1}$

$C = \frac{n}{V}$  avec  $n = \frac{m}{M}$  nous avons :  $C = \frac{m}{VM}$

A.N :  $C = \frac{5}{0,5 \times 171,3} = 5,84 \cdot 10^{-2} \quad C = 5,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

**14.2. Concentration molaire des espèces**

L'équation de la mise en solution :  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Equation d'ionisation de l'eau :  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Les ions présents sont :  $\text{Ba}^{2+}$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$

\*  $[\text{Ba}^{2+}] = C = 5,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{OH}^-] = 2C = 11,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

\*  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-13,1} = 8 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$

\* Les espèces majoritaires sont :  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ , l'espèce ultraminoritaire est  $\text{H}_3\text{O}^+$

**14.3. Equation d'électroneutralité**

$2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 11,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , donc l'équation d'électroneutralité est vérifiée.

**EXERCICE 15 :**

15.1.  $\text{pH} = 2$ , donc la solution est acide.

**15.2. Concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$** 

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

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

**15.3. Volume de HCl**

La concentration de la solution est  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , donc dans  $500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$ , nous avons  $\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de HCl,

donc :  $\frac{V_{\text{HCl}}}{V_m} = 0,5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = 0,5 \cdot 10^{-2} \times V_m = 0,5 \cdot 10^{-2} \times 25 = 12,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

donc  $V_{\text{HCl}} = 12,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 125 \text{ cm}^3$

15.4.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} = C$ , donc il y a eu ionisation totale de HCl : La solution ne contient plus de molécules de HCl.

**EXERCICE 16 :**

16.1.  $\text{pH} = 10,6 > 7$ , la solution est donc basique.

**16.2. Concentration des ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$** 

❖  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

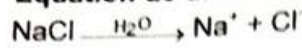
❖  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**16.3. Volume de  $\text{NH}_3$** 

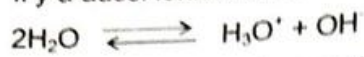
La concentration de la solution est  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $200 \text{ ml}$  correspond à  $1/5^{\text{e}}$  de litre, donc dans  $200 \text{ ml} = 0,2 \text{ L}$ , nous avons  $\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{5} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$ ,

donc :  $0,2 \cdot 10^{-2} = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_m} \Rightarrow V_{\text{NH}_3} = 25 \times 0,2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$  ;  $V_{\text{NH}_3} = 50 \text{ cm}^3$

16.4.  $[\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} < C$ . Donc il n'y a pas d'ionisation totale de  $\text{NH}_3$  : la solution contient des molécules de  $\text{NH}_3$ .

**EXERCICE 17 :****17.1. Equation de dissociation de NaCl.**

Il y a aussi ionisation de l'eau suivant l'équation :

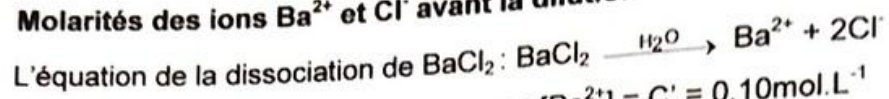


Alors les ions en présence dans la solution sont :  $\text{Na}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$

❖ **Calcul des concentrations molaires**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{La concentration de la solution : } C = \frac{n}{V} = \frac{m}{VM} = \frac{11,7}{2 \times 58,5} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

**17.2. Molarités des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  avant la dilution**

La dissociation étant totale, nous avons :  $[\text{Ba}^{2+}] = C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

❖ **Molarités des ions après la dilution**

La concentration de la solution diluée est :

$$C'' = \frac{C'V'}{V''} \text{ avec } V' = 0,2\text{L} ; V'' = 0,5\text{L} ; C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ on a : } C'' = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C'' = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Cl}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

**17.3. Molarités des différents ions**

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

En posant :  $V_1 = 10^{-2}\text{L}$  ;  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V_2 = 0,2\text{L}$  et  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; on a :

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \times 10^{-2}}{0,21} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,2 \times 10^{-2}}{0,21} = 9,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_1V_1 + 2C_2V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \times 10^{-2} + 2 \times 10^{-2} \times 0,2}{0,21} = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ . Car } \text{Cl}^- \text{ est apporté}$$

par la solution de NaCl et  $\text{BaCl}_2$ .

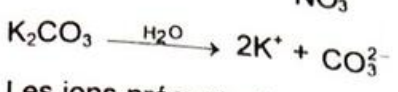
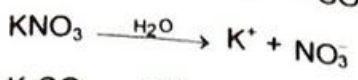
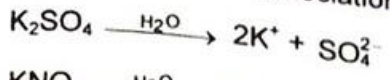
❖ **Electroneutralité de la solution**

$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc l'électroneutralité de la solution est vérifiée.

**EXERCICE 18 :**

**18.1. Concentration des ions.**

Les équations de dissociation sont :



Les ions présents dans le mélange sont :  $K^+$  ;  $SO_4^{2-}$  ;  $NO_3^-$  ;  $CO_3^{2-}$  ,  $H_3O^+$  et  $OH^-$   
 $pH = 7 \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{0,15 \times 0,4}{0,4 + 0,1 + 0,2} = 8,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[NO_3^-] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{0,2 \times 0,1}{0,4 + 0,1 + 0,2} = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{0,2 \times 0,2}{0,4 + 0,1 + 0,2} = 5,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[K^+] = \frac{2C_1 V_1 + C_2 V_2 + 2C_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{2 \times 0,15 \times 0,4 + 0,2 \times 0,1 + 2 \times 0,2 \times 0,2}{0,4 + 0,1 + 0,2} = 0,314 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

**18.2. Vérification de la neutralité électrique :**

$[K^+] + [H_3O^+] = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] = 0,314 \text{ mol.l}^{-1}$ . Donc il y a neutralité électrique de la solution.

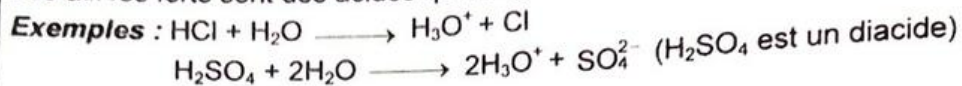
# CHAPITRE 8

# FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE - NOTION DE COUPLE ACIDE / BASE

## A. COURS

### 1. NOTION D'ACIDE FORT

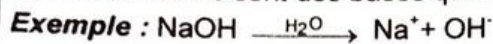
Les acides forts sont des acides qui réagissent totalement sur l'eau,



- ❖ **Relation entre pH et concentration  $C_a$** 
  - Pour un monoacide fort,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a \Rightarrow \text{pH} = -\log C_a$
  - Pour un diacide fort,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_a \Rightarrow \text{pH} = -\log(2C_a)$ .

### 2. NOTION DE BASE FORTE

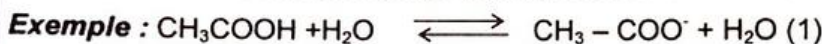
Les bases fortes sont des bases qui s'ionisent totalement dans l'eau.



- ❖ **Relation entre pH et concentration  $C_b$** 
  - Pour les monobases fortes,  $\text{pH} = 14 + \log C_b$
  - Pour les dibases fortes,  $\text{pH} = 14 + \log(2C_b)$

### 3. NOTION D'ACIDE FAIBLE

Les acides faibles sont des acides dont la réaction avec l'eau n'est pas totale

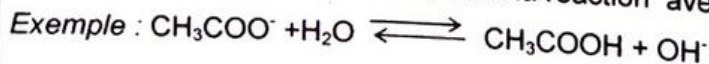


❖ **Comment déterminer les concentrations des ions présents dans une solution d'acide faible, exemple de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  ?**

- **Exploitation du pH**  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$
- **Equation d'électroneutralité**  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$  avec  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$
- **Conservation de la matière**  
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{CH}_3\text{COOH}]_f + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a$

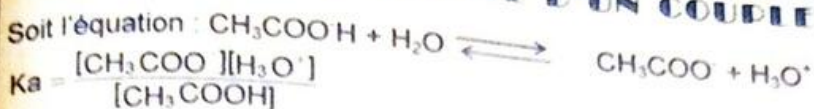
### 4. NOTION DE BASE FAIBLE

Les bases faibles sont des bases dont la réaction avec l'eau n'est pas totale.



**Remarque :**  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est la base conjuguée de l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , on parle alors du couple acide / base noté  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

## 5. CONSTANCE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE/BASE ( $K_a$ )



Par définition  $\text{p}K_a = -\log K_a \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

### EVALUATION

#### APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS

- 1) Quelle différence de structure existe-t-il entre le chlorure d'hydrogène et sa solution.
- 2) Quels sont le nom et la formule de la base conjuguée des acides suivants : acide propanoïque, acide dichloroéthanoïque, eau, ion ammonium, ion diéthylammonium ?
- 3) Que signifie la phrase « l'acide chlorhydrique est un acide fort »
- 4) Quel est le pH des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations suivantes (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ) :  $10^{-1}$  ;  $10^{-2}$  ;  $10^{-5}$  ;  $10^{-8}$  ?
- 5) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans une solution d'hydroxyde de calcium ?
- 6) Pourquoi l'acide éthanoïque est-il un acide faible ? Quels sont les espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse d'acide éthanoïque ?
- 7) Dans la réaction :  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , l'eau se comporte-t-elle en acide ou en base ?
- 8) Définir la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple acide/base ; définir le  $\text{p}K_a$  correspondant. Donner la relation liant le  $\text{p}K_a$ , le pH et les concentrations des formes acide et base.
- 9) Ecrire les couples acide/base auxquels appartiennent l'acide éthanoïque (1) et l'acide méthanoïque (2) Les  $\text{p}K_a$  de ces couples ont pour valeur  $\text{p}K_{a1} = 4,8$  et  $\text{p}K_{a2} = 3,8$ . Quel est l'acide le plus fort ?
- 10) La méthylamine appartient au couple acide/base  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3 - \text{NH}_2$  de  $\text{p}K_a$  égal à 10,7. Tracer le diagramme de prédominance relative de ce couple. Quelle est l'espèce chimique prédominante dans une solution de pH égal à 2 ? à 7 ? à 12 ?

### B. ENONCE DES EXERCICES

**N.B.** : les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$  sauf indication contraire

#### EXERCICE 1:

Une solution aqueuse de concentration  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , a un pH égal à 4,5.

- 1.1. Cette solution est-elle acide ou basique.
- 1.2. L'acide (ou la base) est-il (elle) fort (forte) ou faible ?

#### EXERCICE 2:

On dissout dans 5L d'eau du chlorure d'hydrogène HCl pris à 101,3 Kpa.

- 2.1. Déterminer la quantité <sup>matière</sup> d'acide chlorhydrique mise en solution.
- 2.2 En déduire la concentration et le pH de la solution.

- 2.3. On ajoute 10 l d'eau à la solution ci-dessus. Calculer le nouveau pH de la solution.  
 Données : à 25°C et sous une pression de 101,3Kpa, le volume molaire est  $V_m = 24,5 \text{ l.mol}^{-1}$

### EXERCICE 3 : \*

- 3.1 Quel volume de gaz bromure d'hydrogène faut-il dissoudre dans 5L d'eau pure pour obtenir une solution de concentration  $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ? (volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ l.mol}^{-1}$ ).
- 3.2 La solution obtenue a un pH égal à 1,7. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ; calculer leur concentration et montrer que le bromure d'hydrogène est un monoacide fort.

### EXERCICE 4 :

- 4.1. On dispose d'une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  Et d'une solution  $S_2$  d'hydroxyde de potassium de concentration  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer le pH respectif de chacune de ces solutions.
- 4.2. On mélange un volume  $V_1 = 10 \text{ ml}$  de la solution  $S_1$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ ml}$  de la solution  $S_2$ .
- 4.2.1. Quel est le pH de la solution obtenue.
- 4.2.2. Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques dans le mélange.

### EXERCICE 5 :

Le pH d'une solution d'acide propanoïque, de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  vaut 3,5.

- 5.1. Quel couple acide/base est-il mise en jeu ?
- 5.2. Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. Les classer en espèces majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.

### EXERCICE 6 :

- 6.1. Le pH d'une solution  $S_1$  d'acide éthanoïque de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  vaut 2,9.
- 6.1.1. Ecrire l'équation-bilan de l'action de l'acide éthanoïque sur l'eau.
- 6.1.2. Déterminer le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans 1 litre de solution.
- 6.1.3. Déterminer le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide éthanoïque.
- 6.2. On dilue la solution  $S_1$  de façon à obtenir une solution  $S_2$ , de concentration  $C_2 = C_1 / 10$ .
- 6.2.1. On dispose de la solution  $S_1$ , des pipettes de 10ml et 25ml et des fioles jaugées de 100ml et de 250ml. Expliquer comment préparer 100 ml de solution  $S_2$ .
- 6.2.2. La solution  $S_2$  a un pH = 3,4. Déterminer le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans 100ml de solution. Le comparer au nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le volume de solution  $S_1$  utilisée. En déduire l'effet de la dilution sur la solution d'acide éthanoïque.
- 6.3. Si on effectuait la même dilution avec une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,9. Quel serait le pH de la solution diluée ?

### EXERCICE 7 :

On dispose d'une solution aqueuse décimolaire d'ammoniac dont le pH est 11,1.

- 7.1.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 7.1.2. Quel est le couple acide/base correspondant à l'ammoniac ?
- 7.2. Quelles sont les concentrations molaires des différentes espèces présentes dans la solution ?

7.3 En déduire la constante  $pK_a$  de ce couple acide/base.

### EXERCICE 8 :

Trois solutions aqueuses ont un pH identique de valeur égale à 2,7. La première est une solution de concentration  $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide monochloroéthanoïque. La seconde est une solution  $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide éthanoïque, la troisième est une solution de concentration  $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide chlorhydrique.

- 8.1. Calculer la concentration en  $\text{mol.l}^{-1}$  des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans ces solutions. A partir de ces résultats, classer les trois acides par force croissante en justifiant le plus simplement possible cette classification.
- 8.2. Calculer le  $pK_a$  du couple correspondant à l'acide monochloroéthanoïque.
- 8.3. On rappelle que le  $pK_a$  du couple correspondant à l'acide éthanoïque a pour valeur 4,8 ; comparer la force des acides éthanoïque et monochloroéthanoïque. Ce résultat est-il en accord avec le classement établi à la première question ?
- 8.4. Ecrire la formule semi-développée de l'acide monochloroéthanoïque et dire l'influence, sur ces propriétés acides, de la présence de l'atome de chlore dans la molécule.

### EXERCICE 9 : ✓

La monoéthylamine appartient au couple acide base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

9.1. Ecrire l'équation de la réaction de la monoéthylamine avec l'eau.

Une solution aqueuse de la monoéthylamine de concentration  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 11,6$

- 9.1.1. Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution.
- 9.1.2. Justifier que la monoéthylamine est une base faible.
- 9.2. Calculer la constante  $pK_a$  du couple acide / base mis en jeu dans la solution ; dire si la monoéthylamine est une base plus forte ou plus faible que l'ammoniac, sachant que l'on a  $pK_a = 9,2$  pour le couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .
- 9.3. A la solution de monoéthylamine, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à l'obtention de l'équivalence.
  - 9.3.1. Définir l'équivalence.
  - 9.3.2. Le pH de la solution obtenue est-il supérieur, égal ou inférieur à 7 ? Justifier la réponse

### EXERCICE 10 :

On se propose de préparer à  $25^\circ\text{C}$   $100\text{cm}^3$  d'une solution S de  $\text{pH} = 10$  en mélangeant un volume V d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et un volume V' d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C' = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

- 10.1. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ? Déterminer leurs concentrations molaires en fonction de V.
- 10.2. Sachant que le  $pK_a$  du couple acide / base correspondant à l'ion ammonium est 9,25 ; déterminer les volumes V et V' : le volume de la solution est  $V_S = 100\text{cm}^3$ .

### EXERCICE 11 :

11.1. Une solution (A) d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration molaire  $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 3,1$ .

- 11.1.1. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier.
- 11.1.2. Calculer la concentration de chaque espèce chimique présente dans la solution (A)

11.1.3. En déduire le pKa du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ .  
 11.2. On prépare une solution (B) de benzoate de sodium de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .  
 11.2.1. Quelle masse de benzoate de sodium faut-il utiliser pour obtenir 500 ml de solution (B) ?  
 11.2.2. Quel volume de solution (B) faut-il ajouter à 100 ml de solution (A) pour obtenir une solution (C) de  $\text{pH} = \text{pKa}$  ? On rappelle que les quantités d'acide benzoïque et d'acide benzoate dans le mélange sont égales aux quantités introduites.

**EXERCICE 12 :**

On dispose de deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  respectivement d'ammoniac (constante :  $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{pKa}_1 = 9,3$ ) et de diéthylamine (constantes :  $K_{a2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ ;  $\text{PKa}_2 = 10,5$ ) à la même concentration de  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . Les pH mesurés sont respectivement  $\text{pH}_1 = 10,6$  et  $\text{pH}_2 = 11,2$ . On se propose de mélanger  $V_1 \text{ cm}^3$  de  $S_1$  et  $V_2 \text{ cm}^3$  de  $S_2$  pour obtenir  $100 \text{ cm}^3$  une solution dont le pH vaut 11.

- 12.1. Ecrire les équations des réactions de l'ammoniac puis de diéthylamine avec l'eau.
- 12.2. Chacune de ces réactions étant incomplète puisqu'il s'agit de base faible, on caractérise leur avancement par un coefficient  $\alpha$  égal à la quantité de base ayant réagi divisée par la quantité totale mise en solution. Calculer les valeurs respectives  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des coefficients dans les solutions  $S_1$  et  $S_2$ .
- 12.3. Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$ .
- 12.4. Calculer les nouvelles valeurs  $\alpha'_1$  et  $\alpha'_2$  du coefficient  $\alpha$  dans le mélange S. Conclure.

**EXERCICE 13 :**

Au cours d'une séance de T.P., il vous est demandé de mesurer et comparer les valeurs du pH de la solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóique à différentes concentrations.

- 13.1. Vous disposez au départ d'une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ; d'une pipette graduée de 1 à  $10 \text{ cm}^3$  et d'une fiole jaugée de  $50 \text{ cm}^3$ . Comment procéderez-vous pour préparer  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ?
- 13.2. Avec un pH-mètre convenablement réglé, vous obtenez les résultats consignés dans le tableau suivant:

C (mol.l <sup>-1</sup> )	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
pH acide chlorhydrique	1,3	2	2,3	3	4	5
pH acide éthanóique	3,1	3,4	3,6	3,9	4,4	5,2
- logC						

- 13.2.1. Compléter le tableau.
- 13.2.2. Sur le même graphique, tracer les courbes pH en fonction de  $-\log C$ .
- 13.2.3. A partir de l'une des courbes que vous désignerez, définissez et justifiez le caractère fort de l'un des acides, pouvez-vous prévoir le pH de sa solution à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ?
- 13.2.4. A partir de l'autre courbe, que pouvez-vous dire du caractère de l'autre acide ? Pourquoi ?
- 13.3. Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution d'acide éthanóique à  $10^{-2}$  et à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 13.4. Calculer la valeur du rapport entre la quantité d'acide éthanóique dissociée en ions et la solution de concentration  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , puis pour la solution de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 13.5. Qu'en déduisez-vous sur le comportement de l'acide éthanóique quand la concentration diminue ?

- 11.1.3. En déduire le pKa du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ .
- 11.2. On prépare une solution (B) de benzoate de sodium de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 11.2.1. Quelle masse de benzoate de sodium faut-il utiliser pour obtenir 500 ml de solution (B) ?
- 11.2.2. Quel volume de solution (B) faut-il ajouter à 100 ml de solution (A) pour obtenir une solution (C) de  $pH = pKa$  ? On rappelle que les quantités d'acide benzoïque et d'ion benzoate dans le mélange sont égales aux quantités introduites.

**EXERCICE 12 :**

On dispose de deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  respectivement d'ammoniac (constante :  $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-10}$ ,  $pK_{a1} = 9,3$ ) et de diéthylamine (constantes :  $K_{a2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ ;  $pK_{a2} = 10,5$ ) à la même concentration de  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . Les pH mesurés sont respectivement  $pH_1 = 10,6$  et  $pH_2 = 11,2$ . On se propose de mélanger  $V_1 \text{ cm}^3$  de  $S_1$  et  $V_2 \text{ cm}^3$  de  $S_2$  pour obtenir  $100 \text{ cm}^3$  une solution S dont le pH vaut 11.

- 12.1. Ecrire les équations des réactions de l'ammoniac puis de diéthylamine avec l'eau.
- 12.2. Chacune de ces réactions étant incomplète puisqu'il s'agit de base faible, on caractérise leur avancement par un coefficient  $\alpha$  égal à la quantité de base ayant réagi divisée par la quantité totale mise en solution. Calculer les valeurs respectives  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des coefficients dans les solutions  $S_1$  et  $S_2$ .
- 12.3. Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$ .
- 12.4. Calculer les nouvelles valeurs  $\alpha'_1$  et  $\alpha'_2$  du coefficient  $\alpha$  dans le mélange S. Conclure.

**EXERCICE 13 :**

Au cours d'une séance de T.P., il vous est demandé de mesurer et comparer les valeurs du pH de la solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóique à différentes concentrations.

- 13.1. Vous disposez au départ d'une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ; d'une pipette graduée de 1 à  $10 \text{ cm}^3$  et d'une fiole jaugée de  $50 \text{ cm}^3$ . Comment procéderez-vous pour préparer  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ?
- 13.2. Avec un pH-mètre convenablement réglé, vous obtenez les résultats consignés dans le tableau suivant:

C (mol.l <sup>-1</sup> )	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
pH acide chlorhydrique	1,3	2	2,3	3	4	5
pH acide éthanóique	3,1	3,4	3,6	3,9	4,4	5,2
- logC						

- 13.2.1. Compléter le tableau.
- 13.2.2. Sur le même graphique, tracer les courbes pH en fonction de  $-\log C$ .
- 13.2.3. A partir de l'une des courbes que vous désignerez, définissez et justifiez le caractère fort de l'un des acides, pouvez-vous prévoir le pH de sa solution à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ?
- 13.2.4. A partir de l'autre courbe, que pouvez-vous dire du caractère de l'autre acide ? Pourquoi ?
- 13.3. Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution d'acide éthanóique à  $10^{-2}$  et à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 13.4. Calculer la valeur du rapport entre la quantité d'acide éthanóique dissociée en ions et la quantité d'acide introduite pour la solution de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , puis pour la solution de concentration  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 13.5. Qu'en déduisez-vous sur le comportement de l'acide éthanóique quand la concentration diminue ?

**EXERCICE 14 :**

Les pKa des couples  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  sont respectivement de 10,8 et 4,8. On dispose de 5 béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous ; les solutions sont de même concentration molaire.

N° du bécher	1	2	3	4	5
Composé	Acide nitrique	Chlorure de méthylammonium	Éthanoate de sodium	Hydroxyde de sodium	Acide éthanoïque

- 14.1. Ecrire les équation-bilans des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.
- 14.2. Classer, par ordre de pH croissant, les cinq solutions. Justifier ce classement sans calcul.

**EXERCICE 15 :**

L'hélianthine est en solution aqueuse, un indicateur coloré qui peut être considéré comme un acide faible dont le couple acide/base noté en abrégé  $\text{InH} / \text{In}^-$  et a un  $\text{pKa} = 3,8$ .

- 15.1. Donner l'équation chimique traduisant la réaction de l'hélianthine avec l'eau.
- 15.2. Définir la constante  $K_a$  et le  $\text{pKa}$  de cet indicateur.
- 15.3. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes d'hélianthine apparaît :
  - Rouge, couleur de sa forme acide si,  $[\text{InH}] > 10 [\text{In}^-]$
  - Jaune, couleur de sa forme basique si,  $[\text{In}^-] > 10 [\text{InH}]$
 Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

**EXERCICE 16 :**

La glycine est l'acide  $\alpha$  - animé le plus simple. Dans un litre d'eau, on dissout 1,5g de glycine par addition de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou hydroxyde de sodium, on peut faire varier le pH de la solution sans modifier notablement son volume. La glycine a pour  $\text{pKa}_1 : 2,4$  et pour  $\text{pKa}_2 : 9,8$ .

- 16.1. Donner la formule et le nom systématique de la glycine.
- 16.2. Sur un axe gradué en pH, situé les domaines de prédominance des diverses espèces.
- 16.3. On fixe successivement le pH de la solution à 1 ; 8 et 11. Placer ces trois valeurs sur l'axe gradué tracer au 17,2) et déterminer dans chaque cas, la concentration de l'espèce prédominante.
- 16.4. On se place à  $\text{pH} = 6,1$ . Monter alors que le cation et l'anion ont même concentration.

**EXERCICE 17 :**

L'acide lactique  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ , produit dans la cellule musculaire au cours d'effort, réagit avec le milieu aqueux cellulaire. La base conjuguée de l'acide lactique est l'ion lactate  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-$ . La constante du couple acide lactique/ion lactate est telle que  $\text{pKa} = 3,9$ .

- 17.1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
- 17.1.2. Considérant qu'une espèce chimique X est majoritaire par rapport à une autre espèce Y, lorsque les concentrations vérifient  $[\text{X}] \geq 100 [\text{Y}]$ , quel doit être le pH minimal d'une solution pour que l'ion lactate soit majoritaire ?
- 17.2. On étudie un effort musculaire et on observe qu'il en résulte un accroissement de la concentration de l'ion lactate. Cette concentration passe de  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  en fin d'effort, tandis que le pH de la cellule reste voisine de 7,4.

- 17.2.1 Quelle sont les concentrations molaires volumiques de la forme acide du couple acide lactique/ion lactate en début et en fin d'effort ?
- 17.2.2 Quelle est par litre de solution, la quantité totale d'acide lactique produite au cours de l'effort ?
- 17.2.3 Quelle est la quantité d'ions  $H_3O^+$  libérée par litre de solution par l'action de cette quantité d'acide lactique avec le milieu aqueux cellulaire ?
- 17.2.4 Quel serait le pH d'une solution aqueuse contenant cette quantité d'ions  $H_3O^+$  par litre de solution ?
- 17.3 Comment expliquez-vous que le pH d'une cellule musculaire reste voisin de 7,4 ?

## C. SOLUTION DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

- 1.1. Le pH de la solution est inférieur à 7, donc cette solution est acide.
- 1.2. Pour un acide fort de concentration  $C$  telle que :  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} < C < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  ; on a  $\text{pH} = -\log C$  ; or dans le cas présent, on a  $-\log C = -\log 10^{-3} = 3 \neq 4,5$  donc cet acide est faible.

### EXERCICE 2 :

- 2.1. **Calcul de la quantité d'acide.**  
Soit  $V$  le volume de HCl mis en solution, la quantité de matière correspondante est :

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

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

- 2.2. **Concentration et pH**

$$C = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{(solution)}}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{5} = 1,2 \cdot 10^{-2} \quad C = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'acide chlorhydrique est un acide fort :  $\text{pH} = -\log C = -\log(1,2 \cdot 10^{-2}) = 1,9 \quad \text{pH} = 1,9.$

- 2.3. La quantité de HCl mise en solution n'est pas modifiée, la nouvelle solution a pour concentration :

$$C' = \frac{n_{\text{HCl}}}{V'} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{5 + 10} = 4 \cdot 10^{-2} \quad \text{Or } \text{pH} = -\log C' = -\log 4 \cdot 10^{-2} = 2,4 \quad \text{pH} = 2,4.$$

### EXERCICE 3 :

- 3.1. **Calcul du volume ( $V_a$ ) de HBr.**

La quantité de matière HBr introduite dans 5L d'eau est :  $n_a = C_a \cdot V = 2 \cdot 10^{-2} \times 5 = 0,1 \text{ mol.}$

$$\text{Or } n_a = \frac{V_a}{V_m} \Rightarrow V_a = n_a \cdot V_m \quad \text{A.N : } V_a = 0,1 \times 24 = 2,4 ; \quad V_a = 2,4 \text{ l.}$$

HBr réagit sur l'eau pure suivant l'équation :  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \quad (1)$

Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution : **molécules** :  $\text{H}_2\text{O}$  et éventuellement HBr ; **ions** :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{Br}^-$ .

#### Utilisation du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,0 \cdot 10^{-2} ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-13} ; \quad [\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$$

$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-11}$  ; les ions  $[\text{OH}^-]$  sont ultraminoritaires par rapport à  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .



L'équation-bilan de la réaction est  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 Dans la solution, nous avons les espèces suivantes :  
**Molécules** ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) ; **Les ions** ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{OH}^-$ )  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-4}} = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

**Equation d'électroneutralité :**

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$  Or  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 Alors  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

**Conservation de la matière :**

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = C_a \Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] = C_a - [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

**Conclusion**

Espèce majoritaire :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$

Espèce minoritaire :  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$

Espèce ultraminoritaire :  $\text{OH}^-$

### EXERCICE 6 :

#### 6.1.1. Equation-Bilan de la réaction.



#### 6.1.2. Nombre de moles d'ions $\text{H}_3\text{O}^+$ dans 1l de $S_1$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc dans 1l de solution,  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

#### 6.1.3. Détermination de $\alpha$ \*

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{dissocié}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,1} \Rightarrow \alpha = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

### 6.2.

#### 6.2.1. Préparation de la solution $S_2$

Déterminons le volume d'eau  $V_2$  utilisé pour cette dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 (V_1 + V_2) \Rightarrow V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2} - V_1 \text{ or } C_2 = C_1/10 \Rightarrow C_1 = 10 C_2 \text{ nous avons :}$$

$$V_2 = \frac{10 C_2 V_1}{C_1} - V_1 = 9 V_1$$

Donc nous allons diluer un volume  $V_1$  de la solution  $S_1$  avec  $V_2 = 9 V_1$  d'eau. Pour préparer 100ml de  $S_2$ , nous allons prélever 10ml de  $S_1$  à l'aide d'une pipette de 10ml que nous allons verser dans une fiole jaugée de 100ml. Nous verserons ensuite de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (donc on versera 90 ml d'eau). Nous allons enfin homogénéiser le mélange.

#### 6.2.2. Pour $S_2$ ; $\text{pH} = 3,4$ ; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Dans 100ml le nombre moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  et dans 100 ml  $S_1$ ,  
 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

**Conclusion :**  $n'_{\text{H}_3\text{O}^+} < n_{\text{H}_3\text{O}^+}$  ; la dilution diminue le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  C'est-à-dire entraîne l'augmentation de pH.

#### 6.3. Nous savons que pour $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} < C_a < 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , la relation $\text{pH} = \log C$ est vérifiée pour les monoacides forts

❖ Avant la dilution :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = C_1$

❖ Après la dilution :  $C_2 = C_1/10 = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Donc  $\text{pH} = -\log C_2 = -\log(1,26 \cdot 10^{-4}) = 3,9$

**pH = 3,9.**

**EXERCICE 7 :**

7.1.

7.1.1. Equation-Bilan de la réaction.

7.1.2. Le couple acide/base correspondant est :  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ 

7.2. Concentration molaire de différentes espèces.

Les espèces en solution sont : **molécules** :  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  ; **les ions** :  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{7,94 \cdot 10^{-12}} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Equation d'électroneutralité :

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

$$\text{or } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C \Rightarrow [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] = 0,1 - 1,26 \cdot 10^{-3} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

7.3. Déduction de pKa

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \log K_a = \log \left( \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \right);$$

$$\log K_a = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{A.N. } \text{p}K_a = 11,1 + \log \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 9,21 \qquad \text{p}K_a = 9,21$$

**EXERCICE 8 :**8.1. Concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$\text{pH} = 2,7 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,7} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

- Le pH de la troisième solution satisfait à la relation  $\text{pH} = -\log C_a$ . Donc l'acide chlorhydrique est un acide fort.
- Le pH des deux autres solutions ne satisfait pas à la relation  $\text{pH} = -\log C_a$ . Ce sont des acides faibles.

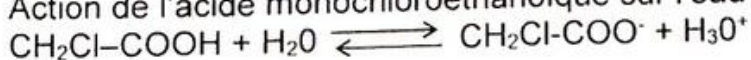
- Pour l'acide monochloroéthanique ;  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 0,4$

- Pour l'acide éthanique ;  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 8,0 \cdot 10^{-3}$

L'acide monochloroéthanique engendre par mole davantage d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que l'acide éthanique ; c'est donc l'acide le plus fort des deux. Nous avons le classement par force croissante : acide éthanique < acide monochloroéthanique < acide chlorhydrique.

8.2. pKa du couple correspondant à l'acide monochloroéthanique

Action de l'acide monochloroéthanique sur l'eau :



Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ;

**les molécules** :  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ . **les ions** :  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ 

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[OH^-] \ll [H_3O^+]$  : Les ions  $OH^-$  sont ultraminoritaires par rapport aux ions  $H_3O^+$  ;  
**Traduisons l'électroneutralité de la solution ;**  
 $[CH_2Cl - COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$  ; comme  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ ,  
 il vient  $[CH_2Cl - COO^-] \approx [H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**Exprimons la conservation de la matière ;**  
 $[CH_2Cl - COOH] + [CH_2Cl - COO^-] = 0,005 \rightarrow [CH_2Cl - COOH] = 0,005 - [CH_2Cl - COO^-]$   
 donc  $[CH_2Cl - COOH] = 0,005 - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,003 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $pH = pK_a + \log \frac{[CH_2Cl - COO^-]}{[CH_2Cl - COOH]} \rightarrow pK_a = pH + \log \frac{[CH_2Cl - COO^-]}{[CH_2Cl - COOH]}$

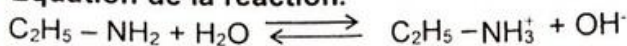
A.N :  $pK_a = 2,7 + \log \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 2,9 \quad pK_a = 2,9$

8.3.  $pK_a (CH_2Cl - COOH / CH_2Cl - COO^-) < pK_a (CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-)$ .  
 Donc l'acide éthanoïque est plus faible que l'acide monochloroéthanoïque. Ce résultat confirme celui de la première question.

8.4. L'acide éthanoïque a pour formule  $CH_3 - COOH$  et celle de l'acide monochloroéthanoïque est  $CH_2Cl - COOH$ . La substitution d'un atome d'hydrogène du groupe méthyle par un atome de chlore exalte l'acidité de la molécule, l'explication théorique de cette propriété existe mais elle sera vue dans les classes supérieures.

**EXERCICE 9 :**

9.1. **Equation de la réaction.**



9.2.1. **Concentration molaire des espèces**

Les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont :

**molécules** :  $C_2H_5 - NH_2$  et  $H_2O$  ; **ions** :  $C_2H_5NH_3^+$ ,  $H_3O^+$  et  $OH^-$

**Exploitation de pH**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-11,6} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} ; [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-12}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Equation d'électroneutralité**

$$[C_2H_5 - NH_3^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [C_2H_5 - NH_3^+] = [OH^-] - [H_3O^+] ; \text{ or } [H_3O^+] \ll [OH^-]$$

il vient :  $[C_2H_5 - NH_3^+] \approx [OH^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

**Conservation de la matière**

$$[C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] = C_b \Rightarrow [C_2H_5 - NH_2] = C_b - [C_2H_5 - NH_3^+]$$

A.N :  $[C_2H_5NH_2] = 3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

9.2.2 La concentration finale de la monoéthylamine n'est pas négligeable, donc la dissociation de la molécule n'est pas totale : la monoéthylamine est une base faible.

9.3 **Constante  $pK'a$  du couple  $C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$**

$$K'a = \frac{[H_3O^+][C_2H_5 - NH_2]}{[C_2H_5 - NH_3^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-12} \times 2,6 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

$$pK'a = -\log(Ka) = -\log(1,6 \cdot 10^{-11}) = 10,8$$

**$pK'a = 10,8$**

La monoéthylamine est une base plus forte que l'ammoniac car  $pK'a > pK_a$ .

9.4.1 A l'équivalence le nombre de moles d'ions  $H_3O^+$  apportées par acide chlorhydrique ( $n_{H_3O^+} = C_A V_A$ ) est égal au nombre initial de moles de monoéthylamine ( $n_{C_2H_5NH_2} = C_B V_B$ )  
 Donc  $C_A V_A = C_B V_B$ .

9.4.2 A l'équivalence, nous avons une solution de chlorure de monoéthylammonium l'ion  $\text{Cl}^-$  est aprotique et l'ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  est un acide de bronsted le pH à l'équivalence sera donc supérieur à 7.

**EXERCICE 10 :**

10.1 Les espèces présentes dans la solution S  
**molécules :**  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ; - **Les ions :**  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{NH}_4^+$   
 \* **Les concentrations molaires**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C V}{V + V'} = \frac{C V}{V_s} = \frac{10^{-2}}{100} V \text{ (Ven cm}^3\text{)}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C' V'}{V + V'} = \frac{C' V'}{V_s} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{100} V' = 5 \cdot 10^{-4} V' \text{ (or } V' = V_s - V = 100 - V\text{)}$$

il revient :  $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-4} (100 - V)$  ; (V en  $\text{cm}^3$ )

**Relation d'électroneutralité**

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] ; \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-], \text{ alors ; } [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{Na}^+]$$

$$= 5 \cdot 10^{-4} (100 - V) + 10^{-4} - 10^{-4} V = 5 \cdot 10^{-4} V = 5 \cdot 10^{-4} (100 - V) - 10^{-4} (V - 1)$$

**Conservation de la matière**

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C' V'}{V + V'} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{C' V'}{V + V'} - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-4} (100 - V) - 5 \cdot 10^{-4} (100 - V) + 10^{-4} (V - 1) = 10^{-4} (V - 1)$$

10.2 **Détermination des volumes V et V'**

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-10} \cdot 10^{-4} (V - 1)}{5 \cdot 10^{-4} (100 - V) - 10^{-4} (V - 1)} = \frac{10^{-10} (V - 1)}{501 - 6V}$$

$$\Leftrightarrow 501 - 6V = \frac{10^{-10}}{K_a} (V - 1) = \frac{10^{-10}}{10^{-9,25}} (V - 1) \Leftrightarrow 501 - 6V = 10^{-0,75} (V - 1)$$

$$\Rightarrow V = \frac{501 + 10^{-0,75}}{6 + 10^{-0,75}} = 81,1 \Rightarrow V' = V_s - V = 100 - 81,1 = 18,9$$

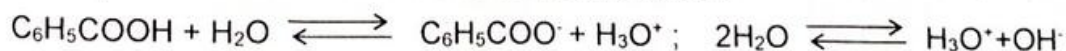
donc : **V = 81,1  $\text{cm}^3$  ; V' = 18,9  $\text{cm}^3$**

**EXERCICE 11 :**

11.1.1.  $-\log C_A = -\log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 2$ .  $\text{pH} \neq -\log C_A$ , donc l'acide benzoïque est un acide faible.

11.1.2. **Concentration des espèces présentes dans la solution (A)**

Les équations de réaction dans la solution (A) sont :



**Les espèces chimiques présentes dans (A)**

- **Les molécules :**  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ; **les ions :**  $\text{OH}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-4}} = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Relation d'électroneutralité**

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [C_6H_5 - COO^-] \Rightarrow [C_6H_5 - COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

or  $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [C_6H_5 - COO^-] \approx [H_3O^+] = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**Conservation de la matière**

$$[C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = C_A \Rightarrow [C_6H_5COOH] = C_A - [C_6H_5 - COO^-] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

**11.1.3 Déduction du pKa**

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-4} \times 7,9 \cdot 10^{-4}}{9,2 \cdot 10^{-3}} = 6,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log (6,8 \cdot 10^{-5}) = 4,2$$

$$pK_a = 4,2$$

**11.2.1 Masse de benzoate de sodium**

Le benzoate de sodium a pour formule brute :  $C_6H_5COONa$  ; soit  $C_7H_5O_2Na$ . Sa masse molaire est  $M = 7 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 16 \cdot 2 + 23 = 144 \text{ g.mol}^{-1}$ . Un volume  $V = 500 \text{ ml}$  de (B) contient :  $C_B \cdot V$  moles de benzoate de sodium, soit une masse  $m = C_B \cdot V \cdot M$  de benzoate de sodium.

$$m = 1,44 \text{ g}$$

A.N :  $m = 2 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 144 = 1,44$

**11.2.2 Volume de la solution (B)**

La solution (C) a pour  $pH = pK_a$ , ce qui implique que :

$$[C_6H_5COOH] = [C_6H_5COO^-] \text{ (car } [H_3O^+] = K_a)$$

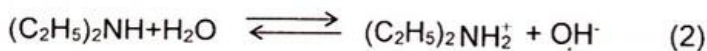
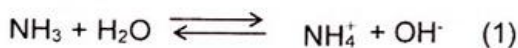
Les quantités d'acide benzoïque et d'ions benzoate dans le mélange sont égales aux quantités introduites, donc on doit introduire le même nombre de moles d'acide benzoïque et d'ions benzoate.  $V_1 = 100 \text{ ml}$  de solution (A) contient  $C_A V_1$  mole d'acide benzoïque. On y ajoute un volume  $V_2$  inconnu de la solution (B) qui contient  $C_B V_2$  mole

d'ion benzoate. Nous avons :  $C_A V_1 = C_B V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{C_A V_1}{C_B}$

A.N :  $V_2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 50$  ;  $V_2 = 50 \text{ ml}$ .

**EXERCICE 12 :**

**12.1. Les équations de réaction.**



**12.2. Calcul de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .**

Pour alléger les écritures, nous noterons :

$$B_1 = NH_3 ; A_1 = NH_4^+ ; B_2 = (C_2H_5)_2NH ; A_2 = (C_2H_5)_2NH_2^+$$

La définition du coefficient  $\alpha$  se traduit par la relation :  $\alpha = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

▪ Pour la solution  $S_1$  ;  $pH = 10,6$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1} ; [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Relation d'électroneutralité :**

$$[A_1] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [A_1] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-] \text{ (car } [H_3O^+] \ll [OH^-] \text{ donc } [A_1] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[A_1] + [B_1] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , alors  $\alpha_1 = \frac{[A_1]}{[A_1] + [B_1]} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-2} = 4\%$

• Pour la solution  $S_2$ ;  $pH_2 = 11,2$ .  
 $[H_3O^+] = 10^{-pH_2} = 10^{-11,2} = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-12}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

**Relation d'électroneutralité :**

$[A_2] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [A_2] = [OH^-] - [H_3O^+]$

or  $[H_3O^+] \ll [OH^-] \Rightarrow [A_2] \approx [OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$[A_2] + [B_2] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$   $\alpha_2 = \frac{[A_2]}{[A_2] + [B_2]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,16$   $\alpha_2 = 0,16 = 16\%$

**CONCLUSION :** On constate bien que, conformément aux valeurs des constantes d'acidité, la diéthylamine est une base plus forte que l'ammoniac, puisque la réaction avec l'eau est plus avancée.

12.3. **Détermination de  $V_1$  et  $V_2$ .**

La solution S a un volume de  $100 \text{ cm}^3$ , donc  $pH = 11$ .

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ , soit  $[OH^-] = 10^{-3}$ , donc  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ .

**Equation de neutralité électrique :**

$[A_1] + [A_2] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [A_1] + [A_2] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$  (1)

**Conservation de la matière en ammoniac :**

$[A_1] + [B_1] = \frac{10^{-2} V_1}{100}$  (2)

**Conservation de la matière en diéthylamine :**

$[A_2] + [B_2] = \frac{10^{-2} V_2}{100} = 10^{-2} \times \frac{(100 - V_1)}{100}$  (3)

**Constante d'acidité**

$K_{a1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]}$ ; soit  $5 \cdot 10^{-10} = 10^{-11} \times \frac{[B_1]}{[A_1]}$  (4)

$K_{a2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[A_2]}$ ; soit  $3,2 \cdot 10^{-11} = 10^{-11} \times \frac{[B_2]}{[A_2]}$  (5)

Les équations (4) et (5) donnent :  $\frac{[B_1]}{[A_1]} = 50$  et  $\frac{[B_2]}{[A_2]} = 3,2$ ;

Soit  $[B_1] = 50 [A_1]$  et  $[B_2] = 3,2 [A_2]$  en portant ces valeurs dans (2) et (3); il vient :

$[A_1] + 50[A_1] = 51[A_1] = \frac{10^{-2} V_1}{100}$  soit  $[A_1] = \frac{10^{-4} V_1}{51}$  et  $[A_2] + 3,2[A_2] = 4,2[A_2]$

$= 10^{-2} \times \frac{100 - V_1}{100}$ ; soit  $[A_2] = 10^{-4} \times \frac{100 - V_1}{4,2}$

En portant ces valeurs de  $[A_1]$  et  $[A_2]$  dans (1), il vient :

$10^{-4} \times \frac{V_1}{51} + 10^{-4} \times \frac{100 - V_1}{4,2} = 10^{-3}$ ; d'où  $V_1 = 63,3 \text{ cm}^3$  et  $V_2 = 100 - V_1 = 36,7 \text{ cm}^3$

donc :  $V_1 = 63,3 \text{ cm}^3$  et  $V_2 = 36,7 \text{ cm}^3$ .

**EXERCICE 13 :**

13.1. **Procédure de préparation.**

Soit une solution ( $S_1$ ) de concentration molaire  $C_1$ . Un volume  $V_1$  de cette solution ( $S_1$ ) contient  $n_1 = C_1 V_1$  moles. Cette solution ( $S_1$ ) est préparée à partir d'une solution (S) de

concentration C. Un volume V de cette solution (S) contient  $n = C.V$  moles. Si on veut

$$n_1 = n, \text{ on a : } C_1 V_1 = C V \Rightarrow V = \frac{C_1 V_1}{C} = \frac{5.10^{-2} \times 50.10^{-3}}{0,1} = 2,5.10^{-2} L.$$

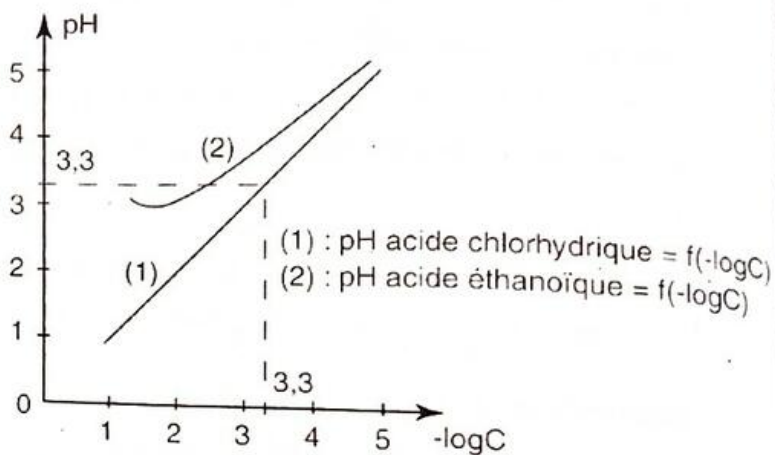
**Conclusion :** Pour préparer  $50\text{cm}^3$  d'une solution ( $S_1$ ), de concentration  $C_1 = 5.10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ , on va, à l'aide d'une pipette graduée, prélever  $25\text{cm}^3$  de la solution (S) de concentration  $C = 10^{-1} \text{mol.l}^{-1}$  que l'on verse dans une fiole jaugée de  $50\text{cm}^3$ . (comme on a une pipette graduée de 1 à  $10\text{cm}^3$ , on fera 2 prélèvements de  $10\text{cm}^3$  et un prélèvement de  $5\text{cm}^3$ ). Ensuite, on complète avec l'eau distillée la fiole jaugée de  $50\text{cm}^3$  jusqu'au trait de jauge. Enfin on agite afin de bien homogénéiser la solution obtenue.

13.2.

13.2.1. Tableau.

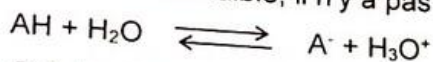
C (mol.l <sup>-1</sup> )	5.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
pH acide chlorhydrique	1,3	2	2,3	3	4	5
pH acide éthanoïque	3,1	3,4	3,6	3,9	4,4	5,2
-logC	1,3	2	2,3	3	4	5

13.2.2. Courbes pH = f(-logC)



13.2.3. On constate que pour la courbe (1), on a :  $\text{pH} = \log C$ . Comme  $\text{pH} = \log[\text{H}_3\text{O}^+]$ , cela signifie  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ . Il en résulte que l'acide chlorhydrique est un acide fort. Si  $C = 5.10^{-4} \text{mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \log C = 3,3$ ; le résultat se retrouve graphiquement.

13.2.4. Pour un acide faible, il n'y a pas dissociation totale



Cela implique que  $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$ , soit  $\log[\text{H}_3\text{O}^+] < \log C$ ; d'où  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] > -\log C$  c'est-à-dire  $\text{pH} > -\log C$ . Il en résulte que l'acide éthanoïque pour lequel on a quelle que soit sa solution,  $\text{pH} > -\log C$  est un acide faible.

13.3. Concentration molaire des espèces chimiques présentes.

a) Cas où  $C = 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$  et  $\text{pH} = 3,4$ .

**Les espèces présentes dans la solution :**

- les molécules :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ; - les ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ .

$$* [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{3,4} = 4,0.10^{-4} \text{mol.l}^{-1}; * [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4.10^{-4}} = 2,5.10^{-11} \text{mol.l}^{-1}$$

**Neutralité électrique**

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

(car  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ ) donc  $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 4,0.10^{-4} \text{mol.l}^{-1}$

**\* Conservation de la matière**

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = C \Rightarrow [\text{CH}_3\text{-COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{-COO}^-]$$

**13.4. Calcul des rapports  $\alpha$**

On a autant d'ions  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  qu'il y a eu de molécules  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  dissociées.  
D'où le rapport cherché :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}_{\text{initial}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}_{\text{initial}} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} \text{ car } [n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

AN : Si  $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ; on a  $\alpha = 0,04 = 4\%$   
Si  $C = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ; on a  $\alpha = 0,4 = 40\%$

13.5. Plus l'acide éthanoïque est dilué, plus il est dissocié.

**EXERCICE 14 :**

**14.1. Les équation-bilans.**

- \* bécher 1 :  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$
- \* bécher 2 :  $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- \* bécher 3 :  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{OH}^- + \text{Na}^+$
- \* bécher 4 :  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
- \* bécher 5 :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

On a des solutions acides dans les béchers 1, 2 et 5 car formation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les solutions basiques dans les béchers 3 et 4 car dans ces béchers, il y a formation des ions  $\text{OH}^-$ .

**14.2. Classement par ordre croissant de pH**

Toutes les solutions ont la même concentration.

▪ **Comparaison des solutions acides (béchers 1, 2 et 5)**

On a : un acide fort : l'acide nitrique (bécher 1)

Un acide faible : l'acide éthanoïque (bécher 5)

Une solution obtenue à l'équivalence entre une base faible : la méthylamine et un acide fort : l'acide chlorhydrique (bécher 2), donc l'ion méthylammonium est aussi un acide faible. Comme  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  est inférieure au  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $4,8 < 10,8$ ), il en résulte que l'acide éthanoïque est un acide faible ; plus fort que l'ion méthylammonium.

▪ **Comparaison des solutions basiques (béchers 3 et 4)**

On a :

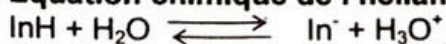
- Une base forte : l'hydroxyde de sodium (bécher 4)

- Une base obtenue à l'équivalence entre un acide faible : l'acide éthanoïque et une base forte : l'hydroxyde de sodium (bécher 3).

Le pH de la base forte étant toujours supérieur au pH de la solution obtenue à l'équivalence entre cette base forte et un acide faible, la solution d'hydroxyde de sodium a un pH élevé que la solution d'éthanoate de sodium ; d'où le classement, par ordre de pH croissant, des 5 solutions : pH solution d'acide nitrique < pH solution d'acide éthanoïque < pH solution de méthylammonium < pH solution d'éthanoate de sodium < pH solution d'hydroxyde de sodium.

**EXERCICE 15 :**

**15.1. Equation chimique de l'hélianthine avec l'eau.**



**15.2.  $K_a$  et  $\text{pK}_a$  de l'hélianthine**

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{InH}]} ; \text{pK}_a = -\log K_a ; \text{d'où } \text{pK}_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

comme  $pH = -\log [H_3O^+]$ ; on a :  $pK_a = pH + \log \frac{[InH]}{[In^-]}$

15.3. De (1), on a :  $pH = pK_a - \log \frac{[InH]}{[In^-]}$  (2)

\* La teinte rouge, couleur de sa forme acide apparaît si :  $[InH] > 10 [In^-] \Rightarrow \log \frac{[InH]}{[In^-]} > 1$

Cela implique pour le pH, d'après (2) :  $pH < pK_a - 1$ ; d'où  $pH < 2,8$

\* La teinte jaune, couleur de la forme basique apparaît si :  $[In^-] > 10 [InH]$ ,

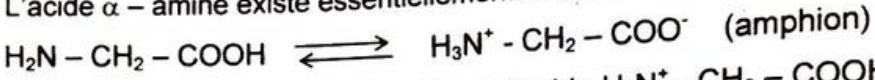
donc si  $\frac{[InH]}{[In^-]} > \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[InH]}{[In^-]} > -1$ . Cela implique pour le pH, d'après (2) :

$pH > pK_a + 1$ ; d'où  $pH > 4,8$

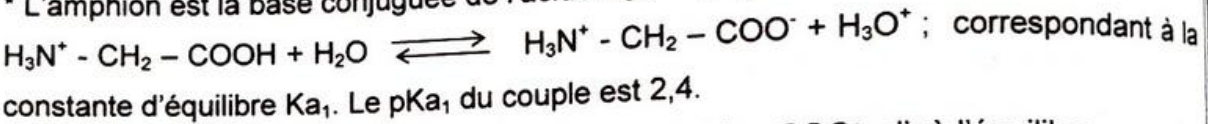
**Conclusion** : les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'hélianthine sont 2,8 et 4,8.

**EXERCICE 16 :**

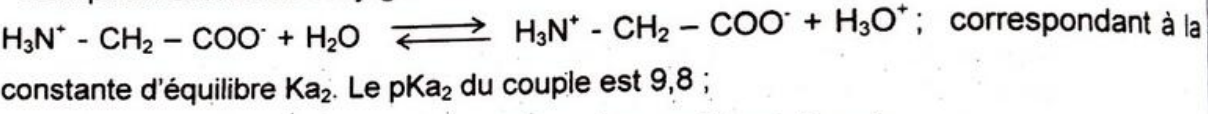
- 16.1. La glycine est l'acide 2-aminoéthanoïque, de formule ;  $H_2N - CH_2 - COOH$ .  
 16.2. L'acide  $\alpha$  - aminé existe essentiellement sous la forme d'ions dipolaires appelés amphions :



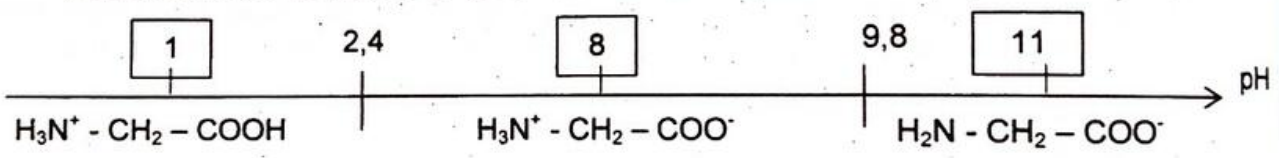
\* L'amphion est la base conjuguée de l'acide  $H_3N^+ - CH_2 - COOH$ ; d'où l'équilibre :



\* L'amphion est l'acide conjugué de la base  $H_2N - CH_2 - COO^-$ ; d'où l'équilibre :



Nous avons les domaines de prédominance des espèces suivants :



16.3. Soit C la concentration totale de la glycine sous toutes ces formes ; notons respectivement  $AH_2^+$  ;  $AH^+$  et  $A^-$  les formes acides (cation), amphion et base (anion).

- Pour tout pH, on a :  $C = [AH_2^+] + [AH^+] + [A^-]$
- Pour  $pH = 1$  ;  $AH_2^+$  est l'espèce prédominante et  $[A^-] \ll C$ , d'où :

$$C \approx [AH_2^+] + [AH^+] = [AH_2^+] \left( 1 + \frac{[AH^+]}{[AH_2^+]} \right). \text{ Or } K_{a1} = \frac{[AH^+][H_3O^+]}{[AH_2^+]}$$

Soit  $\frac{[AH^+]}{[AH_2^+]} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]}$  ; d'où  $[AH_2^+] = \frac{C}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]}}$

Avec ;  $K_{a1} = 10^{-pK_{a1}}$  et  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

Comme  $C = \frac{m}{V.M} = \frac{1,5}{1 \times 75} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ; on a :  $[AH_2^+] = 1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

- Pour  $pH = 8$  ,  $AH^+$  est l'espèce prédominante et  $[AH_2^+] \ll C$  ; d'où  $C \approx [A^-] + [AH^+]$  ce qui donne :

$$[AH^+] = \frac{C}{1 + \frac{[A]}{[AH^+]}} \text{ or } Ka_2 = \frac{[A][H_3O^+]}{[AH^+]}; \text{ Soit } \frac{[A]}{[AH^+]} = \frac{Ka_2}{[H_3O^+]};$$

$$\text{d'où } [AH^+] = \frac{C}{1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}} = 1,97 \cdot 10^{-2}; \quad [AH^+] = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

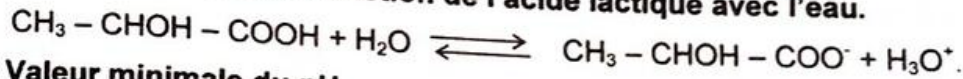
- Pour pH = 11, A<sup>-</sup> est l'espèce prédominante et [AH<sub>2</sub><sup>+</sup>] << C d'où C ≈ [A<sup>-</sup>] + [AH<sub>2</sub><sup>+</sup>] soit :

$$[A] = \frac{C}{1 + \frac{[AH^+]}{[A]}} = \frac{C}{1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1}}; \text{ ce qui donne } [A] = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

- 16.4. Effectuons le produit  $K_{a1} \times K_{a2}$  :  $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH_2^+]}$  on aura  $[A^-] = [AH_2^+]$   
 si  $[H_3O^+] = Ka_1 \times Ka_2$ ; c'est-à-dire :  $pH = \frac{1}{2}(Ka_1 + Ka_2)$ ; ce qui est bien le cas dans la  
 solution étudiée :  $6,1 = \frac{2,4 + 9,8}{2}$ . Ce pH particulier :  $pH = \frac{1}{2}(Ka_1 + Ka_2)$ , définit un point  
 intéressant en analyse biologique : le point isoélectrique.

### EXERCICE 17 :

#### 17.1.1 Equation-bilan de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.



#### 17.1.2 Valeur minimale du pH

$$Ka = \frac{[CH_3 - CHOH - COO^-][H_3O^+]}{[CH_3 - CHOH - COOH]} \Rightarrow 10^{-pKa} = \frac{[CH_3 - CHOH - COO^-]}{[CH_3 - CHOH - COOH]} 10^{-pH} \quad (1)$$

$$\text{et } pH = pKa + \log \left( \frac{[CH_3 - CHOH - COO^-]}{[CH_3 - CHOH - COOH]} \right) \quad (2)$$

Si l'ion lactate est majoritaire par rapport à l'acide lactique, on aura :

$$\frac{[CH_3 - CHOH - COO^-]}{[CH_3 - CHOH - COOH]} \geq 10^2; \text{ d'où } \log \left( \frac{[CH_3 - CHOH - COO^-]}{[CH_3 - CHOH - COOH]} \right) \geq 2$$

En utilisant la relation (2), on a :  $pH \geq pKa + 2 \Rightarrow pH \geq 5,9$ .

Donc la valeur minimale du pH est 5,9.

#### 17.2.1 Concentration molaire de l'acide du début et à la fin de l'effort

D'après l'égalité (1), on a :  $[CH_3 - CHOH - COOH] = [CH_3 - CHOH - COO^-] \cdot 10^{-pH+pKa}$  ;  
 $pKa$  étant constante égale à 3,9 et le pH étant considéré comme constant et égale à  
 7,4 ; on a :  $[CH_3 - CHOH - COOH] = [CH_3 - CHOH - COO^-] \cdot 10^{-3,5}$

- **En début de l'effort :**

$$[A] = [CH_3 - CHOH - COOH]_d = 1,1 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,5} = 1,1 \cdot 10^{-6,5} \text{ mol.l}^{-1}$$

- **En fin de l'effort :**

$$[B] = [CH_3 - CHOH - COOH]_f = 30,5 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,5} = 30,5 \cdot 10^{-6,5} \text{ mol.l}^{-1}$$

**Conclusion :**  $[CH_3 - CHOH - COOH]_d = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  
 $[CH_3 - CHOH - COOH]_f = 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

#### 17.2.2 Quantité d'acide lactique produite

Au début, dans 1 litre de solution on a :  $n_d = [CH_3 - CHOH - COOH]_d \times 1L = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ .

A la fin, dans 1 litre de solution on a :  $n_f = [CH_3 - CHOH - COOH]_f \times 1L = 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

On a donc crée :  $n = n_f - n_d = 9,3 \cdot 10^{-6}$   $n = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

### 17.2.3 Quantité d'ions $H_3O^+$ libérée

D'après l'équation-bilan au 17.1.1, 1 mol d'acide libère 1 mol d'ion  $H_3O^+$  au maximum.  
Donc n moles d'acide lactique peuvent libérer au maximum n moles d'ions  $H_3O^+$ ,  
donc  $n = 9,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  par litre de solution.

### 17.2.4 pH de la solution

$pH = -\log [H_3O^+]$ . Si on a  $n = 9,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  d'ions  $H_3O^+$  par litre, on en déduit  
 $[H_3O^+] = 9,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  d'où  $pH = 5,03$ .

### 17.3

Le pH d'une cellule musculaire reste voisin de 7,4 : cela veut dire que les ions libérés par l'action de l'acide lactique avec le milieu aqueux cellulaire sont neutralisés par les corps présents dans ce milieu. Cette stabilité du pH s'explique par le fait que la solution aqueuse du milieu cellulaire est une **solution tampon**, <<tamponnée>> à  $pH = 7,4$ .  
L'étude d'une solution tampon sera faite au chapitre suivant.

## CHAPITRE 9

# REACTIONS ACIDE / BASE APPLICATION AUX DOSAGES

### A. COURS

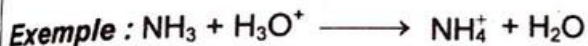
#### 1. REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

- L'équation-bilan de toute réaction entre un acide fort et une base forte en solution dans l'eau est :  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$
- Lors du dosage d'un acide fort par une base forte, l'équivalence est atteinte lorsque la quantité d'ions  $OH^-$  ajoutée est égale à la quantité d'ions  $H_3O^+$  initialement présents dans le bécher :  $n(OH^-)_{ajouté} = n(H_3O^+)_{initial} \Leftrightarrow C_A V_A = C_B \cdot V_{BE}$
- Le pH à l'équivalence  $\approx 7$ . Le bleu de bromothymol est l'indicateur coloré indiqué pour ce dosage, car sa zone de virage se situe à  $6,0 < pH < 7,6$

#### 2. REACTION ENTRE ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

- Soit un acide faible AH et un base forte (exemple NaOH). L'équation-bilan de la réaction de AH sur NaOH est :  $AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$ 
  - La solution obtenue à l'équivalence est basique car son  $pH > 7$
  - Au point équivalent :  $C_A V_A = C_B \cdot V_{BE}$  ; à la demi-équivalence,  $pH = pK_a$ .
- La phénolphtaleïne convient le mieux car sa zone de virage se situe entre 8,2 et 10.

#### 3. REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET BASE FAIBLE



- Lors de l'action d'un acide fort sur une base faible, la solution obtenue à l'équivalence est acide ( $pH < 7$ ) ; le rouge de méthyle est indiqué pour ce dosage car sa zone de virage se situe entre 4,2 et 6,2.
- Au point équivalent,  $C_B \cdot V_B = C_A V_{AE}$  ; à la demi-équivalence  $pH = pK_a$ .

#### 4. LES SOLUTIONS TAMPONS

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.

Le mélange obtenu à la demi-équivalence lors de l'action d'un acide faible sur une base forte ou d'un acide fort sur une base faible est une solution tampon ; le PH de sa solution est alors égale au  $pK_a$  du couple.

# EVALUATION

## APPLICATIONS IMMEDIATES DU COURS

- 1.) Quelles sont les caractéristiques de la réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium ?
- 2.) En quoi les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont-ils des ions spectateurs ?
- 3.) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanóique avec l'hydroxyde de sodium. Définir le point équivalent et justifier l'ordre de grandeur du pH pour ce point ; quel est l'indicateur coloré le mieux indiqué au dosage de l'acide éthanóique par l'hydroxyde de sodium ?
- 4.) On dose un acide faible par une base forte, quelle est la valeur particulière du pH à la demi-équivalence ? Tracer l'allure de la courbe de variation de pH et justifier les propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence.
- 5.) Définir une solution tampon. En utilisant la table de constantes  $\text{pK}_a$ , donner la composition d'une solution tampon pour un pH voisin de 3,8.
- 6.) On veut doser une solution de monoéthylamine par une solution d'acide chlorhydrique de même concentration. Choisir dans la liste suivante, l'indicateur coloré qui convient le mieux :
  - Thymolphthaléine ; zone de virage : 9,4 - 10,6
  - Phénolphthaléine ; zone de virage : 8,2 - 10
  - Bleu de bromothymol ; zone de virage : 6,0 - 7,6
  - Rouge de phénol ; zone de virage : 6,6 - 8,0
  - Rouge de méthyle ; zone de virage : 4,2 - 6,2
- 7.) Pourquoi le mélange d'un acide fort et d'une base forte ne peut-il constituer une solution tampon ?
- 8.) Citer les applications des solutions tampons.
- 9.) On mélange  $10^{-2}$  mol d'acide éthanóique et  $2 \cdot 10^{-2}$  mol d'éthanoate de sodium en solution aqueuse. Le pH de la solution obtenue est 5,4. Le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  est 4,8. La solution préparée est-elle une solution tampon ? Justifier.
- 10.) On considère l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$  dont la constante  $\text{pK}_a = 4,2$ . Pour préparer une solution tampon au  $\text{pH} = 4,2$  ; on mélange un volume  $V_A = 100\text{cm}^3$  d'acide benzoïque de concentration  $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et un volume  $V_B$  d'une solution de benzoate de sodium à la concentration  $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Quelle valeur doit-on prendre pour  $V_B$  ?

## B. ENONCE DES EXERCICES

N.B : Sauf outre indication, les solutions utilisées sont prises à 25°C.

### EXERCICE 1

On mesure le pH d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration  $C_1 = 0,016 \text{ mol.l}^{-1}$  ; on trouve  $\text{pH} = 1,8$ .

- 1.1 Montrer que le résultat confirme que HBr est un acide fort.
- 1.2 Au volume  $V_1 = 100\text{cm}^3$  de cette solution, on ajoute un volume  $V_2 = 10\text{cm}^3$  d'une solution d'hydroxyde de potassium à la concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer pH de la solution obtenue.

**EXERCICE 2 :**

On veut doser une solution d'acide propanoïque (constante  $K_a$  du couple :  $K_a = 1,26 \cdot 10^{-5}$ ) à partir d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . En ayant utilisé un volume  $V_A = 10 \text{ cm}^3$  d'acide propanoïque, l'équivalence se produit avec le volume  $V_B = 12,40 \text{ cm}^3$  d'hydroxyde de sodium.

- 2.1 Quelle est la concentration cherchée ?
- 2.2 Parmi les trois indicateurs colorés habituels, lequel doit-on utiliser ?

**EXERCICE 3 :**

On effectue, en présence de la phénophtaléine, le dosage d'une solution d'acide sulfurique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le changement de couleur de l'indicateur se produit lorsqu'on a versé  $V_{bE} = 8 \text{ cm}^3$  de solution basique dans  $V_a = 20 \text{ cm}^3$  de solution acide.

- 3.1 Quel est le changement de couleur observé ?
- 3.2 Etablir la relation existant entre  $C_a$  concentration de la solution acide ;  $C_b$  la concentration de la solution basique,  $V_a$  et  $V_{bE}$ .
- 3.3 En déduire la concentration de la solution acide ainsi que son pH.
- 3.4 Donner la formule et le nom du solide ionique obtenu après évaporation de l'eau. Déterminer sa masse

**EXERCICE 4 :**

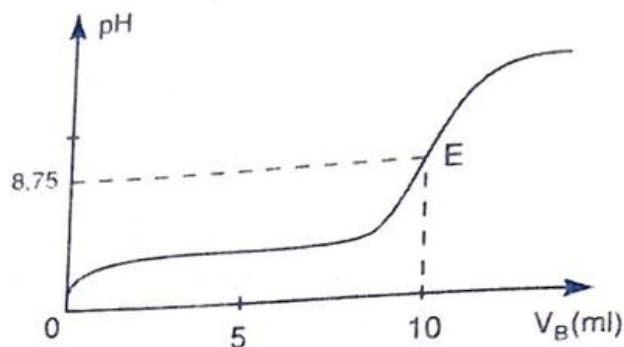
- 4.1 Une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 10,6$ .
  - 4.1.1 Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.
  - 4.1.2 Faire le bilan des espèces chimiques présentes et en déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple acide/base concerné.
- 4.2 On verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  dans 20ml de la solution S.
  - 4.2.1 Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
  - 4.2.2 Définir l'équivalence acido-basique et calculer le volume de l'acide versé pour l'obtenir.
  - 4.2.3 La solution obtenue à l'équivalence est-elle neutre, acide ou basique ? Justifier.
  - 4.2.4 Donner l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume versé, en précisant deux ou trois points particuliers.
- 4.3 On avait préparé un litre de la solution S d'ammoniac en utilisant une solution  $S_0$  de concentration  $C_0 = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ , on dispose de fioles jaugées (100ml et 1L) et de pipettes jaugées (5ml, 10ml, 20ml). Indiquez le mode opératoire.

**EXERCICE 5 :**

L'acide benzoïque a pour formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . On dose  $5 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de cet acide par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique  $C = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , on obtient la courbe ci-dessous donnant le pH du mélange en fonction du volume  $V_B$  de soude ajouté.

- 5.1 Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau. Indiquer le nom et la formule de sa base conjuguée.
- 5.2 Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre la soude et l'acide benzoïque.

- 5.3. A partir des coordonnées du point d'équivalence, déduire la concentration molaire volumique  $C_A$  de la solution acide utilisée. Pour fabriquer cette solution, on a dissout une certaine masse d'acide dans  $200\text{cm}^3$  d'eau. Calculer  $m$ .
- 5.4. Déterminer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes en solution avant l'addition de la soude, sachant que pH vaut alors 2,5. En déduire la valeur du  $pK_a$  du couple acide/base de l'acide benzoïque.
- 5.5. Comment peut-on retrouver graphiquement la valeur du  $pK_a$  ?



**EXERCICE 6 :**

- 6.1 Soient  $S_1$  une solution aqueuse d'acide éthanóïque et  $S_2$  une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de même concentration molaire  $C_1=C_2$ . Ecrire les équations bilan traduisant les équilibres chimiques en solution aqueuse du couple acide éthanóïque/ion éthanóate pour  $S_1$  et  $S_2$ . Donner l'expression de la constante d'acidité de ce couple acide/base.
- 6.2 On prélève un volume  $V_1 = 20\text{ml}$  de la solution  $S_1$  de concentration inconnue  $C_1$  que l'on place dans un bécher. On ajoute progressivement à l'aide d'une burette une solution aqueuse  $S_3$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_3 = 0,1\text{mol.l}^{-1}$ . L'évolution du pH en fonction de  $V_3$ , le volume de la solution  $S_3$  versée, est reportée dans le tableau :

$V_3$ (ml)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
pH	2,9	3,7	4,1	4,3	4,5	4,7	4,8	5,0	5,2	5,5
$V_3$ (ml)	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0	14,0	16,0	18,0	20,0
pH	5,9	6,9	10,7	11,3	11,6	11,9	12,0	12,2	12,3	12,4

- 6.2.1 Tracer le graphe représentant le pH de la solution en fonction de  $V_3$ .
- 6.2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique responsable de l'évolution du pH.
- 6.2.3 Déduire de l'étude graphique la concentration  $C_1$  de l'acide éthanóïque ainsi que la constante d'acidité du couple acide éthanóïque/ion éthanóate.
- 6.2.4 A partir du graphe, montrer que l'acide éthanóïque est un acide faible.
- 6.3 On veut préparer un volume  $V=100\text{ml}$  d'une solution aqueuse à  $\text{pH} = 4,8$ .
- 6.3.1 Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?
- 6.3.2 En utilisant les solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  citées précédemment, indiquer une méthode pour préparer une telle solution.

**EXERCICE 7 :**

Pour doser une solution d'ammoniac commerciale on la dilue d'abord 10 fois, puis on dose la solution (S) obtenue avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1\text{mol.l}^{-1}$ .

Il faut ajouter  $V_A = 17,9\text{ml}$  d'acide chlorhydrique à  $V_B = 10\text{ml}$  de solution (S) pour obtenir le point d'équivalence.

- 7.1 Quelle est la concentration molaire de la solution (S) ?
- 7.2 Quelle est la concentration molaire de la solution commerciale ?
- 7.3 Quel volume de gaz (dans les conditions normales) a-t-il fallu dissoudre pour obtenir un litre de solution commerciale ?

**EXERCICE 8 :**

- 8.1 On prépare une solution (S) en mélangeant  $V_1 = 10\text{cm}^3$  d'une solution d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  de concentration  $C_1 = 0,1\text{mol.l}^{-1}$  avec  $V_2 = 10\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_2 = 0,05\text{mol.l}^{-1}$ . Le pH de la solution obtenue est égal à 3,8. Faire le bilan des espèces chimiques présentes en solution. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes en solution ainsi que le pKa du couple acide/base :  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .
- 8.2 Aux  $20\text{cm}^3$  de la solution S précédente, on ajoute un volume  $V_3$  d'eau. Le pH de la solution diluée est alors à 3,9. Calculer  $V_3$  et conclure.

**EXERCICE 9 :**

On se propose de vérifier la concentration en ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  d'une eau minérale, indiquée sur l'étiquette en mg/l. L'eau étudiée contient les ions  $\text{HCO}_3^-$  qui interviennent dans le couple acido-basique suivant :  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce majoritaire.

On suit l'évolution du pH de 100ml de cette eau dans lesquels on verse progressivement une solution S d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,1\text{mol.l}^{-1}$ .

- 9.1 On donne le tableau de mesures suivant :

V (HCl) (ml)		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,7	6,0	6,2
pH		6,80	6,65	6,50	6,40	6,25	6,10	5,95	5,60	5,30	5,00
V (HCl) (ml)	6,5	6,7	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10		
pH	4,50	4,10	3,50	3,20	3,10	3,05	2,95	2,90	2,85		

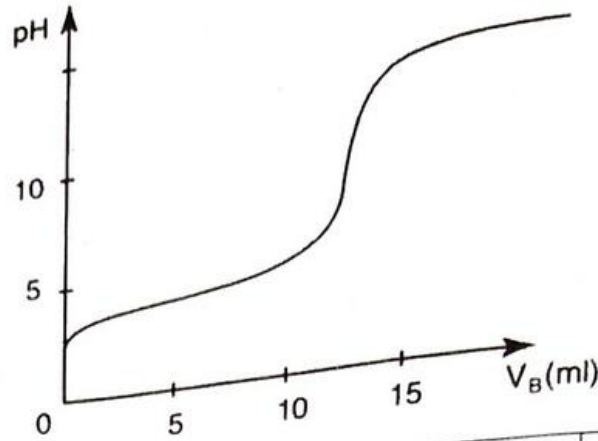
Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{acide}})$  : **Echelle** : 1cm pour  $V_{\text{acide}} = 0,5\text{ml}$  ; 1cm pour 0,5 unité pH.

- 9.2 Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction acido-basique
- 9.3 Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent et en déduire la concentration, en mg/L, des ions hydrogénocarbonates dans l'eau minérale.
- 9.4 Déduire à partir de la courbe le pKa du couple  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  mis en jeu.

**EXERCICE 10 :**

L'acide du lait augmente par fermentation lactique en cas de mauvaise conservation. Un dosage permet donc d'apprécier l'état de conservation du lait.

- 10.1 L'acide lactique a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ . Quels sont les groupes fonctionnels présents dans cette molécule ?
- 10.2 Ecrire l'équation-bilan du dosage de cet acide par la soude.
- 10.3 On dose un volume de 20,0ml de lait que l'on dilue en ajoutant environ 200ml d'eau par une solution de soude concentration  $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ . Ce dosage, réalisé par pH-métrie, permet de tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  donnée ci-après :
  - 10.3.1 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
  - 10.3.2 Justifier le choix d'un indicateur coloré pour ce dosage parmi ceux données ci-dessous.



Indicateurs	Zone de virage	Indicateurs	Zone de virage
Hélianthine	3,1 – 4,4	Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Vert de bromocrésol	3,8 – 5,4	$\alpha$ - naphtholphtaléine	7,5 – 8,6
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2	Phénolphtaléine	8,2 - 10

10.3.3 Définir l'équivalence acido-basique

10.3.4 Si  $V_A$  et  $C_A$  sont le volume de lait non dilué ( $V_A = 20\text{ml}$ ) et la concentration en acide lactique du lait,  $C_B$  et  $V_{BE}$  la concentration et le volume de soude versé à l'équivalence, établir la relation permettant de déterminer  $C_A$ . Calculer  $C_A$ .

10.3.5 La dilution du lait permet de mieux apprécier le virage de l'indicateur : expliquer pourquoi cela ne modifie pas la valeur du volume équivalent  $V_{BE}$ .

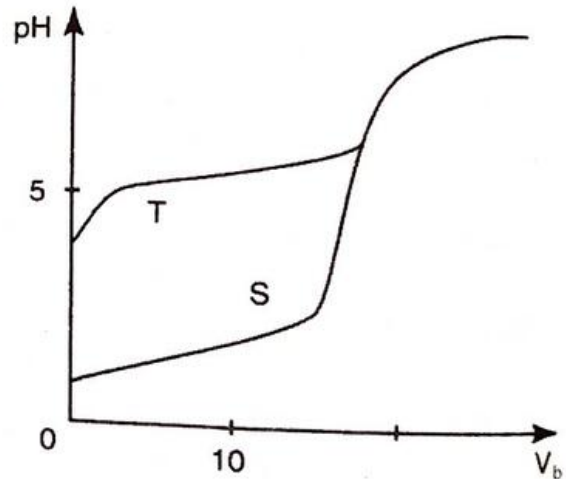
10.4 Comment peut-on déterminer le  $pK_a$  du couple auquel appartient l'acide lactique ? Quelle est la valeur ?

10.5 Sachant que le lait ne doit pas contenir plus de  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$  d'acide lactique, le lait dosé est-il convenablement conservé ?

**EXERCICE 11 :**

On a tracé sur la figure ci-contre les courbes représentatives  $\text{pH} = f(V_b)$  obtenues en mesurant le pH au cours de l'addition progressive d'un volume  $V_b$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ .

- A  $V_{a1} = 10\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'un acide fort noté  $H_{A1}$ .
- A  $V_{a2} = 10\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'un acide faible noté  $H_{A2}$ .



11.1 Attribuer à chaque acide la courbe de variation de pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé.

11.2 A l'aide du graphique, déterminer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  de  $HA_1$  et  $HA_2$  et le  $pK_a$  du couple appartenant à l'acide faible.

11.3 Les deux courbes sont pratiquement confondues au-delà de l'équivalence. Expliquer pourquoi.

**EXERCICE 12 :**

Pour préparer un volume  $V=150\text{ml}$  d'une solution tampon T de  $\text{pH} = 9,2$ , on dispose de 1 litre de chacune des solutions suivantes :

- Acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - Hydroxyde de sodium de concentration  $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - Ammoniac de concentration  $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - Chlorure d'ammonium de concentration  $C_4 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - Acide éthanoïque de concentration  $C_5 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - Ethanoate de sodium de concentration  $C_6 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- Indiquer 3 manières précises de fabriquer la solution tampon T.

### EXERCICE 13 :

Le pKa du couple constitué par l'ion éthylammonium  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  et l'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  est égale à 10,8 à 25°C. On prépare une solution aqueuse d'éthylamine dont le pH est égal à 11,6.

- 13.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'éthylamine et l'eau.
- 13.2 Calculer les concentrations molaires volumiques de chaque espèce chimique présente dans la solution.
- 13.3 Quelle est la concentration molaire volumique initiale  $C_1$  d'éthylamine ?
- 13.4 Pour confirmer ce dernier résultat, on dose 10ml de cette solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue pour un volume d'acide égal à 9,7ml. En déduire la valeur de la concentration volumique de cette solution d'éthylamine.
  - 13.5.1 Quel caractère de l'éthylamine utilise-t-on quand on la dose ainsi par l'acide chlorhydrique ?
  - 13.5.2 Un autre caractère est mis en évidence lorsqu'on la fait réagir sur du chlorure d'éthanoyle. Ecrire l'équation de la réaction correspondante. Nommer les produits formés.

### EXERCICE 14 :

- 14.1 Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 14.2 A partir d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ . On veut préparer  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
  - 14.2.1 Quel est le matériel utilisé ? On précisera les noms et les volumes des appareils utilisés, comment procède-t-on ?
  - 14.2.2 Pour déterminer la formule développée d'un monoacide organique X à chaîne carbonée saturée, on dose  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant  $1,76 \text{ g.l}^{-1}$  de cet acide X par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . On obtient l'équivalence pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium égal à  $20 \text{ cm}^3$ .
    - Calculer la concentration de la solution X.
    - Déterminer la masse molaire moléculaire de X, en déduire sa formule brute.
  - 14.2.3 Ecrire toutes les formules semi-développées possibles et donner les noms des produits correspondants.

### EXERCICE 15 :

On réalise le dosage pH-métrique de 20ml d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ .

- 15.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique.
- 15.2 On obtient les résultats expérimentaux suivants :

	0	0,3	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
<b>Volume d'acide V<sub>a</sub>(ml)</b>												
<b>pH</b>	10,9	10,6	10,4	10,2	9,8	9,65	9,5	9,3	9,1	8,9	8,6	8,1
<b>Volume d'acide V<sub>a</sub>(ml)</b>	18,5	19	19,1	19,2	19,3	19,5	20	21	22	23		
<b>pH</b>	7,9	7,2	6,3	5,3	4	3,1	2,65	2,3	2,15	2		

Tracer la courbe  $pH = f(V_A)$ . **Echelle** : 1cm pour 1ml ; 1cm pour unité pH.

- 15.3 Déterminer graphiquement le point d'équivalence. En déduire la concentration  $C_0$  de la solution d'ammoniac.
- 15.4 Quel est le meilleur indicateur coloré pour déterminer le point d'équivalence d'un tel dosage parmi ceux indiqués ci-dessous ?

Hélianthine	Zone de virage	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	Zone de virage	4,2 – 6,2
Bleu de bromthymol	Zone de virage	6,2 – 7,6
Phénolphtaléine	Zone de virage	8,0 – 10,0

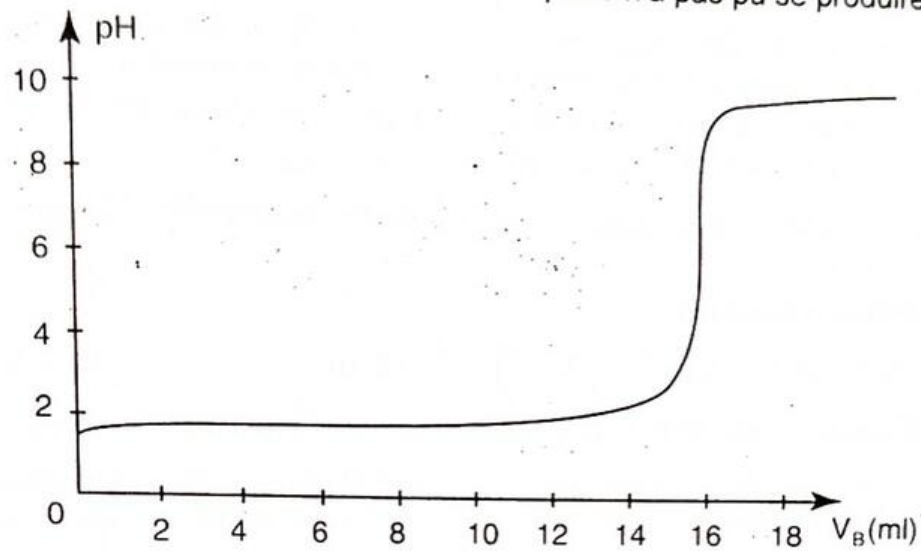
- 15.5 Quel est le pH de la solution lorsqu'on verse 5ml d'acide ? Faire le bilan des espèces présentes en solution et calculer leurs concentrations.
- 15.6 Déterminer graphiquement en indiquant la méthode utilisée, le pKa du couple auquel appartient l'ammoniac.

### EXERCICE 16:

**Données** : zone de virage des indicateurs colorés : Hélianthine (3,1 – 4,5) - Bleu de bromthymol (6 – 7,6) - Phénolphtaléine (8,2 – 10).

- 16.1 Un détartrant pour cafetière vendu dans le commerce se présente sous la forme d'une poudre blanche, l'acide sulfamique  $H_2N-SO_3H$ , que l'on considérera comme monoacide fort et que l'on notera par la suite AH.
- 16.1.1 Rappeler ce qu'est un acide fort.
- 16.1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction avec l'eau de l'acide sulfamique
- 16.2 On dissout 1,50g de ce détartrant dans de l'eau distillée à l'intérieure d'une fiole jaugée de 200ml que l'on complète ensuite au trait de jauge. On dispose alors une solution S<sub>1</sub> de sodium de concentration  $C_B = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ . Le suivi de ce dosage se fera avec un pH-mètre. Aux 20ml de solution S<sub>1</sub>, on ajoute 80ml d'eau afin de pouvoir immerger correctement la sonde pH – métrique.
- 16.2.1 Donner la liste du matériel (Verreries, autres dispositifs...) nécessaire à la réalisation d'un tel dosage.
- 16.2.2 Faire un schéma annoté du montage réalisé.
- 16.3 On obtient la courbe ci-dessous :
- 16.3.1 La forme de la courbe obtenue permet-elle de vérifier que l'acide dosé est un acide fort ?
- 16.3.2 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 16.3.3 Déduire la concentration  $C_A$  de la solution S<sub>1</sub>.

- 16.3.4 Calculer la masse d'acide sulfamique présente dans S ; en déduire le pourcentage de substance dans le détartrant étudié.
- 16.3.5 Si le dosage avait été réalisé en présence d'un indicateur coloré, lequel aurait été le plus approprié ? Justifier.
- 16.4 En séance de travaux pratiques, un élève obtient un pourcentage d'acide de 105%. Il se dit qu'il a dû commettre des erreurs de manipulation ;
- Le détartrant n'a pas été totalement dissout lors de la préparation de la solution ;
  - Le 2<sup>e</sup> trait de jauge de la pipette a été nettement dépassé lors du prélèvement de 20ml de S.
- Indiquer dans quel sens chacune des erreurs influencerait sur le résultat. Si on admet qu'une seule erreur est cause de l'écart, laquelle n'a pas pu se produire ?



**C. SOLUTION DES EXERCICES**

**EXERCICE 1 :**

- 1.1  $\text{pH} = 1,8$  ; soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,8} = 0,016, \text{mol.l}^{-1} = C_1$ , donc HBr est un acide fort.
- 1.2 **Calcul du pH du mélange.**  
 L'acide de bromhydrique est un acide fort et l'hydroxyde de potassium une monobase forte, l'équation-bilan de la réaction qui a lieu est :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Dans  $100\text{cm}^3$  de HBr, la quantité initiale d'ion hydronium est :  $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 0,0016 \text{ mol}$  ; La quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  après la réaction dans la solution est :
- $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} - n_{(\text{OH}^-)} = 0,0016 - 0,0010 = 0,0006 \text{ mol}$ .
- Le volume total du mélange étant  $V_T = 110\text{cm}^3$ , nous avons :
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{V_T} = \frac{0,0006}{0,110} = 5,5 \cdot 10^{-3}$  ;  $\text{pH} = -\log(5,5 \cdot 10^{-3}) = 2,3$  ; **pH = 2,3.**

**EXERCICE 2 :**

L'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et l'hydroxyde de sodium s'écrit :

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

2.1 L'équivalence se produit lorsque la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  introduite (soit  $C_B V_B$ ) est égale à la quantité d'ions propanoïque contenue dans le volume  $V_A$  (soit  $C_A V_A$ ). Donc

$C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = C_B \frac{V_B}{V_A}$  ; AN :  $C_A = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 12,4}{10} = 6,2 \cdot 10^{-2}$   **$C_A = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$** .

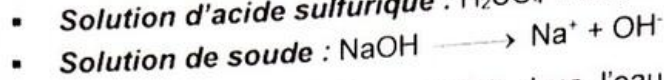
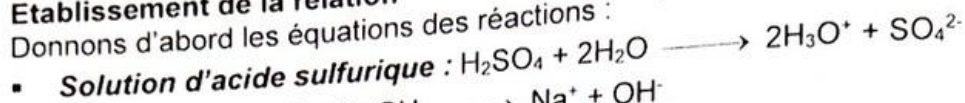
2.2 S'agissant d'un acide faible et d'une base forte, l'indicateur coloré adapté est la phénophtaléine, car sa zone de virage se trouve dans le domaine des pH basiques, (8,2-10,0).

**EXERCICE 3 :**

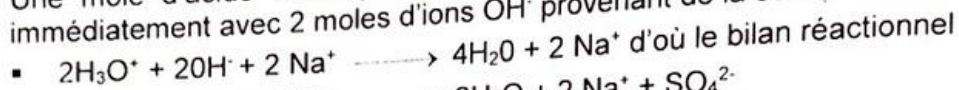
3.1 On passe de l'incolore au rose

**3.2 Etablissement de la relation**

Donnons d'abord les équations des réactions :



Une mole d'acide sulfurique produit dans l'eau, 2 moles d'ions  $H_3O^+$  qui réagissent immédiatement avec 2 moles d'ions  $OH^-$  provenant de la soude :



Une mole de  $H_2SO_4$  réagit avec 2 moles de  $NaOH$ , donc à l'équivalence, on a :

$2C_aV_a = C_bV_{bE}$

**3.3 Concentration  $C_a$  et pH**

▪  $2C_aV_a = C_bV_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{2V_a} = \frac{10^{-2} \times 8}{2 \times 20} = 2 \cdot 10^{-3}$  ;

$C_a = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$

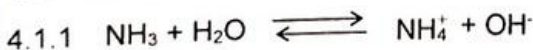
▪  $H_2SO_4$  est un diacide fort :  $pH = -\log(2C_a) = -\log(2 \times 2 \cdot 10^{-2}) = 2,4$  ;

$pH = 2,4$

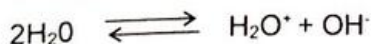
3.3 Le solide ionique obtenu après évaporation est ( $Na_2SO_4$ ) sulfate de sodium. Il faut 2 moles de soude pour obtenir 1 mole de  $Na_2SO_4$ , donc  $2n_b$  moles de soude pour  $n_s$  moles de  $Na_2SO_4$ , donc  $n_b = 2n_s \Rightarrow C_B = \frac{2n_s}{V_{bE}} = \frac{2m}{MV_{bE}} \left( n_s = \frac{m}{M} \right) \Rightarrow m = \frac{MC_b \times V_{bE}}{2}$  ;

AN :  $M = 23 \times 2 + 32 + 16 \times 4 = 142 \text{ g.mol.l}^{-1}$  ;  $m = \frac{142 \times 10^{-2} \times 8 \cdot 10^{-3}}{2} = 5,68 \cdot 10^{-3}$  ;  $m \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

**EXERCICE 4 :**



4.1.2 Dans la solution nous avons aussi la réaction :



Les différentes espèces chimiques présentes dans la solution sont, en plus de l'eau :  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $NH_4^+$  et  $NH_3$ .

**Concentrations molaires volumiques**

\*  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11}$  ;  $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

\*  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  ;  $[OH^-] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

**\* Relation d'électroneutralité**

$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [NH_4^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$

car  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ , donc ;  $[NH_4^+] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

**\* Conservation de la matière**

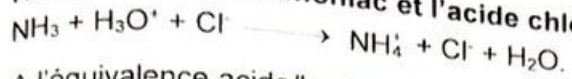
$[NH_3] + [NH_4^+] = C \Rightarrow [NH_3] = C - [NH_4^+] = 9,6 \cdot 10^{-3}$  ;  $[NH_3] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

\* La constante d'acidité du couple  $NH_4^+ / NH_3$  est :

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}, \text{ comme } pK_a = \log K_a, \text{ on a } pK_a = -\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} - \log [H_3O^+].$$

$$\text{Soit } pK_a = pH + \log \left( \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \right) = 9,2 ; \quad pK_a = 9,2.$$

4.2.1 Réaction entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique

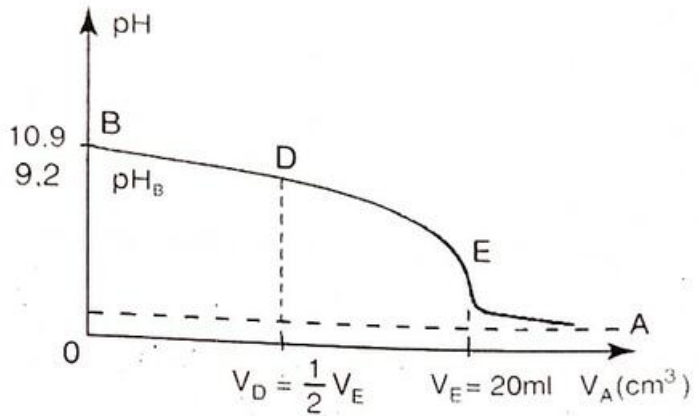


4.2.2 A l'équivalence acido/basique, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : le nombre  $n_A$  de moles d'acide chlorhydrique est égal au nombre  $n_B$  de moles d'ammoniac initialement présents ; donc :  $n_A = n_B$  ; comme  $n_A = C_A V_A$  et  $n_B = C_B V_B$  avec

$$C_B = C \text{ on a : } V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} ; V_A = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 20}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 20 \quad V_A = 20 \text{ cm}^3.$$

4.2.3 On mélange à volume égal un acide fort et une base faible de même concentration, alors à l'équivalence, nous aurons une solution acide.

4.2.4 Allure de la courbe  $pH = f(V_A)$ .



- En B : Solution de base faible  $V_A = 0$  ;  $pH = 10,6$
- D : demi-équivalence ;  $pH_D = pK_a = 9,2$  ;  $V_D = V_E/2 = 10 \text{ ml}$ .
- E : équivalence  $pH_E = 7$  ;  $V_E = 20 \text{ ml}$ .
- A : si  $V_A$  devient grand, la solution tend à devenir une solution d'acide fort de concentration  $C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , le pH tend alors asymptotiquement vers 2

4.3 Soit une solution (S) d'ammoniac de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Un volume  $V = 1 \text{ L}$  de cette solution contient initialement  $n = CV = 10^{-2}$  mole d'ammoniac. Cette solution (S) est préparée à partir d'une solution ( $S_0$ ) de concentration  $C_0 = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ , un volume  $V_0$  de cette solution contient initialement  $n_0 = n$ , on a :

$$C_0 V_0 = CV ; \text{ d'où } V_0 = \frac{CV}{C_0} = 10^{-2} \text{ L} = 10 \text{ ml}.$$

Pour préparer 1L de la solution (S), on utilise une pipette jaugée de 10ml. A l'aide de cette pipette, on prélève 10ml de solution ( $S_0$ ) d'ammoniac. Les 10ml sont versés dans une fiole jaugée de 1L. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée cette fiole jaugée. On agite pour bien homogénéiser le mélange. On a ainsi préparé 1L de solution (S).

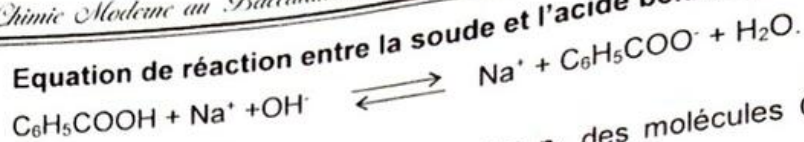
EXERCICE 5 :

5.1 Equation de dissociation de  $C_6H_5COOH$  dans l'eau.



La base conjuguée de cet acide benzoïque est l'ion benzoate de formule  $C_6H_5COO^-$

5.2 Equation de réaction entre la soude et l'acide benzoïque.



5.3 Détermination  $C_A$ .

A l'équivalence, les nombres de moles  $n_A$  des molécules  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  et  $n_B$  d'ions  $\text{OH}^-$  utilisés sont égaux :  $n_A = n_B$ .  $n_A = C_A V_A$  et  $n_B = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$ . Graphiquement,

$$C_A = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$$

on a  $V_{BE} = 10 \text{ ml} \Rightarrow C_A = \frac{0,1 \times 10}{5} = 0,2$  ;

\* Calcul de  $m$

$C_A = \frac{n}{V}$  avec  $n = \frac{m}{M}$  où  $M$  est la masse molaire de l'acide benzoïque  $C_A = \frac{m}{MV}$   
 $m = C_A MV$  avec  $M = 122 \text{ g.mol.l}^{-1}$  ;  $m = 0,2 \times 122 \times 0,2 = 4,88$  ;  $m = 4,88 \text{ g}$ .

5.4 Les espèces chimiques présentes dans la solution acide sont :

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

\*  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

\*  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,5}} = 10^{-11,5} = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$  ; donc  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

\* Relation d'électroneutralité.

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

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière.

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = C_A \Rightarrow$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C_A - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 0,2 - 3,16 \times 10^{-3} = 0,197 \text{ mol.l}^{-1}$$

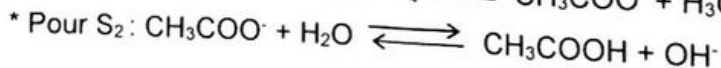
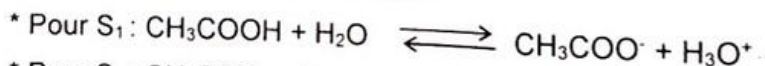
\*  $\text{pH} = \text{pKa} + \log \left( \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right) \Rightarrow \text{pKa} = \text{pH} - \log \left( \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right)$

$$\text{pKa} = 2,5 - \log \left( \frac{3,16 \cdot 10^{-3}}{0,197} \right) = 4,29 ; \text{pKa} \approx 4,3$$

5.5 A la demi-équivalence qui correspond à  $V_B = \frac{1}{2} V_{BE} = 5 \text{ ml}$ , le pH du mélange est très peu différent du pKa car  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \approx [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ . Graphiquement, on détermine  $\text{pKa} = 4,3$ .

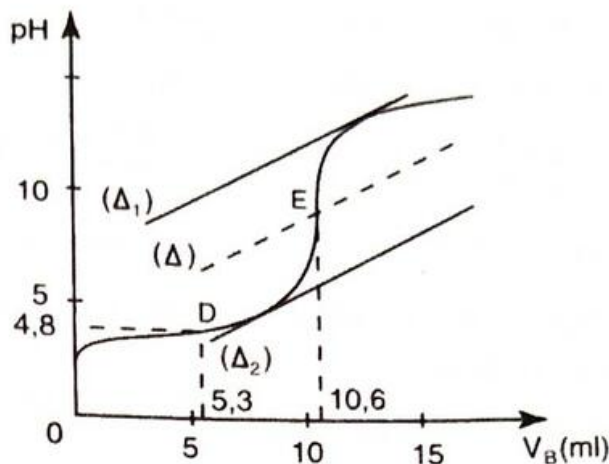
EXERCICE 6 :

6.1 Les équations chimiques traduisant les équilibres chimiques en solution aqueuse du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont :



\* Pour le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , on a :  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

6.2.1 Graphe pH = f ( V<sub>B</sub> ).



6.2.2 Equation-bilan de la réaction chimique responsable de l'évolution du pH.



6.2.2 Pour déterminer la concentration C<sub>1</sub> de la solution d'acide éthanóique, on recherche d'abord les coordonnées du point d'équivalence E. Pour cela, on utilise la méthode dite des « demi-parallèles » (voir figure). La droite (Δ) est parallèle et à égale distance de (Δ<sub>1</sub>) et (Δ<sub>2</sub>), droites parallèles tangentes à la courbe pH=f(V<sub>3</sub>). E, le point d'équivalence, se trouve à l'intersection de (Δ) avec la courbe pH=f(V<sub>3</sub>).

Graphiquement, on trouve V<sub>E</sub> = 10,6ml. A l'équivalence, on a n<sub>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)</sub> = n<sub>(OH<sup>-</sup>)</sub>. Le nombre de moles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> susceptibles d'être apportées par CH<sub>3</sub>COOH est n<sub>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)</sub> = C<sub>1</sub>V<sub>1</sub>.

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)} \Leftrightarrow C_1V_1 = C_3V_E \Rightarrow C_1 = C_3 \times \frac{V_E}{V_1}$$

AN : C<sub>1</sub> = 0,10 x  $\frac{10,6}{20}$  = 5,3.10<sup>-2</sup> ;      C<sub>1</sub> = 5,3.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>.

A la demi-équivalence, (V<sub>3</sub> =  $\frac{V_E}{2}$ ) on a pH<sub>D</sub> = 4,8

et Ka = 10<sup>-pH</sup> = 10<sup>4,8</sup> = 1,6.10<sup>-5</sup> ;      Ka = 1,6.10<sup>-5</sup>.

6.2.4 Lorsqu'on dose un acide fort par une base forte, la courbe de titrage est presque rectiligne pour V < V<sub>E</sub> et ne présente qu'un point d'inflexion E. Ce point d'inflexion a pour ordonnée pH<sub>E</sub> = 7. Par contre, si on dose un acide faible par une base forte la courbe de titrage présente 2 points d'inflexion. Le 2<sup>ème</sup> point d'inflexion a une ordonnée supérieure à 7 (pH<sub>E</sub> > 7). Cette courbe est incurvée au départ, ceci est dû à la présence non négligeable d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> venant de l'ionisation initiale de l'acide. On voit que l'on est dans le 2<sup>ème</sup> cas : l'acide éthanóique est un acide faible.

6.3.1 Les propriétés d'une solution tampon.

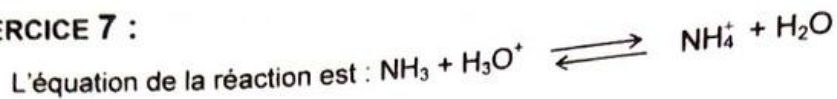
- \* Son pH est insensible à la dilution (sauf si cette dilution est très grande).
- \* Son pH varie peu par apport d'acide ou de base (si cette quantité n'est pas relativement trop importante).

6.3.2 Plusieurs méthodes sont possibles :

**1<sup>ère</sup> méthode** : mélanger 2 volumes égaux de S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> (du fait que les 2 solutions ont la même concentration) pour obtenir 100ml de solution tampon, prendre 50ml de S<sub>1</sub> et 50ml de S<sub>2</sub>.

**2<sup>ème</sup> méthode** : Se placer à la demi-équivalence du titrage de  $S_1$  et  $S_3$ . On prendra  $V_1=20\text{ml}$  de  $S_1$  et  $V_D = \frac{V_E}{2} = 5,3\text{ml}$  de  $S_3$ ; ce qui ferait  $25,3\text{ml}$  de solution, il reste à multiplier les volumes par  $\frac{100}{25,3}$  pour obtenir  $100\text{ml}$ , on prendra donc  $20 \times \frac{100}{25,3} = 79\text{ml}$  de  $S_1$  et  $5,3 \times \frac{100}{25,3} = 21\text{ml}$  de  $S_3$

**EXERCICE 7 :**



**7.1 Concentration molaire de (S)**

Au point d'équivalence,  $C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B}$ ;  $C_B = \frac{1 \times 17,9}{10} = 1,79$ ;  $C_B = 1,79 \text{ mol.l}^{-1}$ .

**7.2 Concentration molaire de la solution commerciale.**

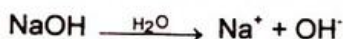
La solution commerciale a été diluée 10 fois donc,  $C'_B = 10 C_B = 17,9 \text{ mol.l}^{-1}$

**7.3 Volume de gaz dissout.**

1 mole de  $\text{NH}_3$  occupe un volume de  $22,4\text{L}$  donc  $17,9$  moles occupent un volume  $V = 17,9 \times 22,4 = 400,96\text{L}$  de  $\text{NH}_3$  pour un litre de solution.

**EXERCICE 8 :**

8.1. Dans le mélange nous avons des réactions suivantes :



Donc les différentes espèces présentes sont :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{HCOO}^-$ ;  $\text{HCOOH}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

▪  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,8} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

▪  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,8}} = 10^{-10,2} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ ; donc  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

▪  $[\text{Na}^+] = n(\text{Na})/V_T$ ;  $V_T = V_1 + V_2 = 20\text{cm}^3$  et  $n(\text{Na}^+) = n(\text{NaOH}) = C_2 V_2$

d'où  $[\text{Na}^+] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,05 \times 10}{20} = 0,025$ ;  $[\text{Na}^+] = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ .

▪ Relation d'électroneutralité

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

Les ions  $\text{OH}^-$  sont ultraminoritaires devant  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de plus les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont négligeables par rapport aux ions  $\text{Na}^+$  car  $[\text{Na}^+] > 100 [\text{H}_3\text{O}^+]$  alors  $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$  (1)

▪ Le nombre de groupements  $\text{HCOO}^-$  présents dans les molécules  $\text{HCOOH}$  et les ions  $\text{HCOO}^-$  se conserve. Initialement, ce nombre valait  $C_1 V_1$ .

Dans le mélange obtenu il vaut :  $([\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]) (V_1 + V_2)$

Cette conservation implique :  $([\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]) (V_1 + V_2) = C_1 V_1$

D'où  $[\text{HCOOH}] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} - \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$  (2)

▪  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ ; comme  $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-] = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ ;

on a  $K_a = [H_3O^+] \Rightarrow pK_a = pH$  ;

$pK_a = 3,8$ .

8.2. Une solution dont  $pH = pK_a$  est une solution tampon : son  $pH$  ne varie pas par dilution, sauf si celle-ci est très grande. Or c'est le cas ici après dilution, son  $pH$  passe de 3,8 à 3,9. L'approximation faite pour le calcul de  $[HCOO^-]$  : négliger  $[H_3O^+]$  par rapport à  $[Na^+]$  et donc par rapport à  $[HCOO^-]$  n'est plus valable.

Nous avons alors ;  $[HCOO^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$  avec  $[Na^+] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3}$ ,  $V_3$  étant le volume

d'eau rajoutée lors de la dilution, d'où  $[HCOO^-] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} + [H_3O^+]$  (3)

De même, l'égalité (2) devient :  $[HCOOH] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} - [H_3O^+]$  ; alors,

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left( \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} + [H_3O^+] \right)}{\frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+] (C_2 V_2 + [H_3O^+] (V_1 + V_2 + V_3))}{C_1 V_1 - C_2 V_2 - [H_3O^+] (V_1 + V_2 + V_3)}$$

d'où  $K_a [C_1 V_1 - C_2 V_2 - [H_3O^+] (V_1 + V_2 + V_3)] = [H_3O^+] C_2 V_2 + [H_3O^+]^2 (V_1 + V_2 + V_3)$

$\Rightarrow [H_3O^+] (V_1 + V_2 + V_3) ([H_3O^+] + K_a) = K_a (C_1 V_1 - C_2 V_2) - [H_3O^+] C_2 V_2$

d'où  $V_1 + V_2 + V_3 = \frac{K_a (C_1 V_1 - C_2 V_2) - [H_3O^+] C_2 V_2}{[H_3O^+] ([H_3O^+] + K_a)}$  avec  $K_a = 10^{-pK_a}$  et  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  ;

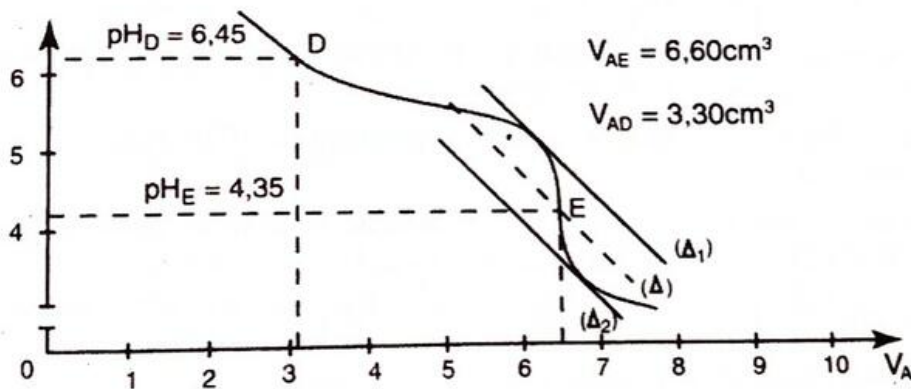
$$V_3 = \frac{10^{-pK_a} (C_1 V_1 - C_2 V_2) - 10^{-pH} C_2 V_2}{10^{-pH} (10^{-pH} + 10^{-pK_a})} - (V_1 + V_2)$$

AN :  $pH = 3,9$ ,  $pK_a = 3,8$  ;  $V_1 = V_2 = 10ml$  ;  $C_2 = 0,05 mol.l^{-1}$  ;  $C_1 = 0,10 mol.l^{-1}$   $V_3 = 435cm^3$ .

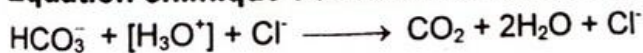
Pour faire varier le  $pH$  de cette solution tampon, il faut faire une grande dilution.

**EXERCICE 9 :**

**9.1 Courbe  $pH = (V_A)$**



**9.2 Equation chimique traduisant la réaction acido-basique.**



9.3 La détermination graphique de E est donnée par la méthode dite des <<droites parallèles>> voir graphe  $pH = f(V_A)$ . On trouve :  $V_{AE} = 6,6cm^3$ ,  $pH_E = 4,35$ .

• A l'équivalence, on a versé autant de moles d'acide chlorhydrique ( $n_A$ ) qu'il y avait initialement de moles d'ions  $HCO_3^-$  ( $n_B$ ) donc  $n_A = n_B$ .

$$\Leftrightarrow C_A V_{AE} = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{C_B} = \frac{0,1 \times 6,60}{100} = 6,60 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$$

Sachant que la masse molaire de  $\text{HCO}_3^-$  vaut  $M = M_H + M_C + 3M_O = 61\text{g}$ , la concentration massique de la solution en ions hydrogénocarbonates est :

$$C = C_B \times M = 6,60 \cdot 10^{-3} \times 61 = 0,403\text{g.l}^{-1} \quad C = 403 \text{ mg.l}^{-1}$$

9.4 A la demi-équivalence, le pH de la solution est égale au pKa du couple acide/base faible conjugué présent. D'après le graphe, on a pour D, point de la courbe d'abscisse

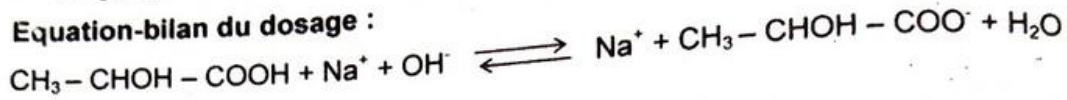
$$V_{AD} = \frac{1}{2} V_{AE}; \text{ pH}_D = 6,45 \text{ donc, le pKa } (\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,45.$$

### EXERCICE 10 :

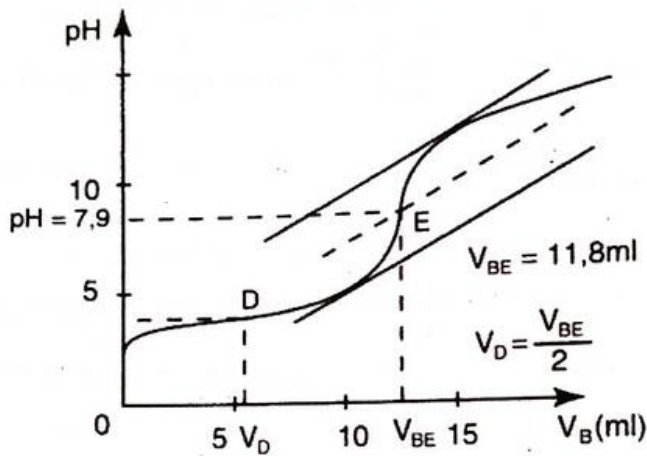
10.1 L'acide lactique possède :

- Le groupe fonctionnel alcool :  $-\text{OH}$
- Le groupe fonctionnel carboxylique :  $-\text{COOH}$

10.2 Equation-bilan du dosage :



10.3.1



Pour déterminer le point équivalent, on utilise la méthode dite des <<droites parallèles>>. On a :  $V_{BE} = 11,8\text{cm}^3$  ;  $\text{pH}_E = 7,9$ .

10.3.2 L'indicateur coloré choisi sera le  $\alpha$ - naphtholphtaléine dont la zone de Virage 7,5-8,6 encadre  $\text{pH} = 7,9$ .

10.3.3 A l'équivalence, les quantités de soude versées et d'acide lactique sont dans les proportions stoechiométriques  $n_{\text{soude versée}} = n_{\text{acide initial}}$ .

10.3.4  $n_{\text{acide lactique initial}} = C_A V_A$  ;  $n_{\text{soude versée à l'équivalence}} = C_B V_{BE}$  ; d'où

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} ; \quad \text{AN : } C_A = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

10.3.5 Le fait d'ajouter de l'eau ne modifie pas la quantité de matière en acide lactique, donc  $V_{BE}$  n'est pas modifié.

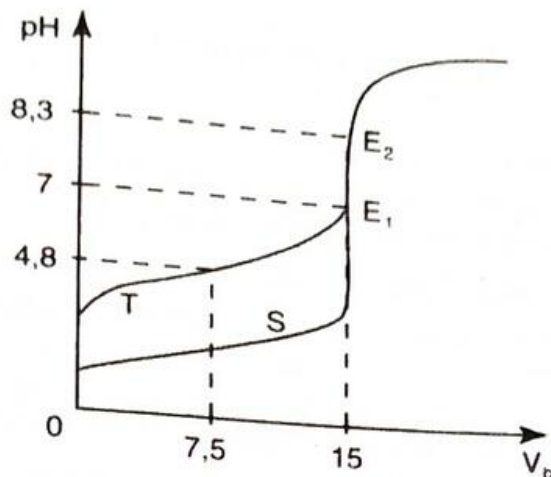
10.4 A la demi-équivalence, c'est-à-dire pour  $V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 5,9\text{ml}$  ; on a  $\text{pH} = \text{pKa}$  (les solutions présentes n'étant ni très concentrées, ni très diluées). Soit D le point de la courbe tel que  $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$  ; graphiquement, on lie :  $\text{pH}_D = 3,95$ . Le pKa auquel appartient l'acide lactique est  $\text{pKa} = 3,95$ .

10.2 La concentration  $C_A$  en acide lactique du lait dosé vaut  $2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

On a donc :  $C_A > 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . On a une mauvaise concentration du lait.

### EXERCICE 11 :

11.1



- La courbe (S) présente trois parties caractéristiques et un seul point d'inflexion : le point d'équivalence. Ses coordonnées obtenues à partir de la méthode des tangentes, sont :  $V_{bE} = 15,0 \text{ ml}$  et  $\text{pH}_{E1} = 7$  (solution neutre). Ces résultats sont caractéristiques d'un acide fort.
- La courbe (T) présente quatre parties caractéristiques et deux points d'inflexion : le point d'équivalence de coordonnées :  $V_{bE2} = 15,0 \text{ ml}$  et  $\text{pH}_{E2} = 8,3$  (solution basique). Le point de demi-équivalence, de coordonnées  $V_B = 7,5 \text{ ml}$  et  $\text{pH}_B = 4,8$ . Ces résultats sont caractéristiques d'un acide faible.

#### 11.2 A l'équivalence

- Pour l'acide fort :  $C_1 V_{a1} = C_b V_b \Rightarrow C_1 = \frac{C_b V_b}{V_{a1}} = \frac{10^{-2} \times 15 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ .
  - Pour l'acide faible :  $C_2 V_{a2} = C_b V_b \Rightarrow C_2 = \frac{C_b V_b}{V_{a2}} = \frac{10^{-2} \times 15 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ .
- $C_1 = C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$**

- A la demi-équivalence, pour l'acide faible,  $\text{pH} = \text{pKa} = 4,8$ . Donc cet acide faible peut être l'acide éthanoïque.

11.1 Après l'équivalence, le mélange est une solution d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{A}_1^-$  (cas de l'acide fort) ou une solution d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{A}_2^-$  (cas de l'acide faible) dans lesquelles s'accumulent les ions  $\text{OH}^-$  apportés par la solution d'hydroxyde de sodium. Nous admettons (cela se démontre) que le pH d'un mélange de base forte et de base faible ( $\text{OH}^- + \text{A}_2^-$ ), a fortiori d'un mélange de base forte et de base extrêmement faible ( $\text{OH}^- + \text{A}_1^-$ ) est imposé par la concentration des seuls ions  $\text{OH}^-$  apportés par la base forte. Cela explique que les deux courbes soient pratiquement confondues au-delà de l'équivalence.

### EXERCICE 12 :

12.1 Le pH de T correspond au pKa du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  : il faut donc réaliser un mélange équimolaire de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$ .

- **Première méthode.**  
On fait réagir la solution d'ammoniac avec la solution d'acide chlorhydrique jusqu'à la demi-équivalence. Soit  $V_3$  le volume d'ammoniac à prélever et  $V_1$  le volume d'acide à verser :  $V = V_1 + V_3$  à la demi-équivalence,

$C_1 V_1 = \frac{1}{2} C_3 V_3$ . Nous avons donc le

$n_{(H_3O^+) \text{ introduit par l'acide}} = \frac{1}{2} n_{(NH_3) \text{ introduit par la base}}$

système : 
$$\begin{cases} V_1 + V_3 = V \\ C_1 V_1 = \frac{1}{2} C_3 V_3 \end{cases}$$

La résolution de ce système ( avec  $V = 150\text{ml}$ ) donne :  $V_1 = 30\text{ml}$  et  $V_3 = 120\text{ml}$ .

**Deuxième méthode.**

On fait réagir la solution de chlorure d'ammonium ( $NH_4^+ + Cl^-$ ) avec la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à la demi-équivalence. Soit  $V_4$  le volume de ( $NH_4^+ + Cl^-$ ) à prélever et  $V_2$  le volume de NaOH à verser :  $V_2 + V_4 = V$ .

A la demi-équivalence, on a :  $C_2 V_2 = \frac{1}{2} C_4 V_4$ .

La résolution des deux équations donne :  $V_2 = 75\text{ml}$  et  $V_4 = 75\text{ml}$ .

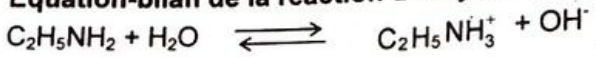
**Troisième méthode.**

On mélange un volume  $V_3$  de solution d'ammoniac avec un volume  $V_4$  de solution de chlorure d'ammonium contenant la même quantité de base faible et d'acide faible :

$$\begin{cases} V_3 + V_4 = V \\ C_3 V_3 = C_4 V_4 \end{cases} \Rightarrow V_3 = 100\text{ml} \text{ et } V_4 = 50\text{ml}.$$

**EXERCICE 13 :**

**13.1 Equation-bilan de la réaction d'éthylamine avec l'eau.**



13.2 Les espèces présentes sont :  $H_3O^+$  ;  $OH^-$  ;  $C_2H_5NH_3^+$  ;  $C_2H_5NH_2$  ;  $H_2O$

•  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,6} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{mol.l}^{-1}$ .

•  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11,6}} = 10^{-2,4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{mol.l}^{-1}$

**\* Electroneutralité.**

$[C_2H_5NH_3^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$ .

Or  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ , donc  $[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{mol.l}^{-1}$

\*  $K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} \Rightarrow [C_2H_5NH_2] = \frac{K_a [C_2H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]}$

avec  $K_a = 10^{-pK_a}$  ; on a :  $[C_2H_5NH_2] = \frac{K_a [C_2H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-10,8} \times 4 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-12}} = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$

**13.3. Concentration initiale  $C_1$**

La conservation de la quantité de matière nous permet d'écrire :

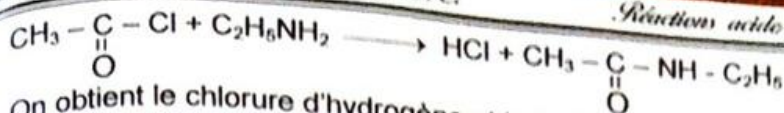
$C_1 = [C_2H_5NH_3^+] + [C_2H_5NH_2] = 0,4 \cdot 10^{-2} + 2,51 \cdot 10^{-2} = 2,91 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ .

13.4. Soit  $C_B$  la concentration d'éthylamine de volume  $V_B = 10 \cdot 10^{-3} \text{L}$ , dont on dose par la solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 3 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ . Sachant que le volume à l'équivalence est  $V_{AE} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{L}$ , nous écrivons à l'équivalence :

$C_A V_{AE} = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \times 9,7 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}}$  ;  $C_B = 2,91 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ . Le résultat est tout à fait conforme à celui de la question 13.3.

13.5.1 C'est le caractère basique de l'éthylamine qui est mis en évidence :

13.5.2 L'autre caractère est le caractère nucléophile des amines : le centre nucléophile (azote N) attaque le centre électrophile (carbone C porteur de Cl dans le chlorure d'éthanoyle) ; le bilan de la réaction est :



On obtient le chlorure d'hydrogène et la N-éthyléthanamide.

### EXERCICE 14 :

14.1 L'équation de dissociation de la soude est :  $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . C'est une base forte. Soit  $C_1$  la concentration de cette solution, il en résulte :

$$[\text{OH}^-] = C_1 \text{ avec } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-], \text{ on a : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_1}$$

$$\text{Comme } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ on a : } \text{pH} = 14 + \log C_1$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 14 + \log(0,05) = 12,69 ;$$

$$\text{pH} = 12,7.$$

14.2.1 Si on passe d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_1 = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (solution  $S_1$ ) à une solution  $S_2$  de concentration  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . On effectue une dilution d'un facteur  $\frac{C_1}{C_2} = 5$ . Donc  $V_2 = 100 \text{ cm}^3$  de solution ( $S_2$ ) contient autant de moles de NaOH

$$\text{que } V_1 = 20 \text{ cm}^3 \text{ de solution } (S_1) ; n = C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_1}{C_2}$$

On va donc à l'aide d'une pipette jaugée de 20ml, prélever 20ml de solution ( $S_1$ ) ; on met ces 20ml de solution ( $S_1$ ) dans une fiole jaugée de 100ml. On complète avec l'eau distillée cette fiole jaugée jusqu'au trait de jauge. Enfin, on agite la fiole pour homogénéiser la solution ( $S_2$ ) obtenue.

#### 14.2.2 Concentration $C_A$ de X

A l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} = \frac{10^{-2} \times 20}{10} = 2 \cdot 10^{-2} ; \quad C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

#### \* Masse molaire de x.

La concentration en  $\text{mol.l}^{-1}$  est égale à la concentration en  $\text{g.l}^{-1}$  divisée par la masse molaire  $M$  exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$ , on a :

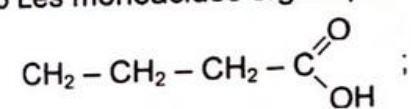
$$C_A = \frac{C_M}{M} \Rightarrow M = \frac{C_M}{C_A} = \frac{1,76}{2 \cdot 10^{-2}} = 88 ; \quad M = 88 \text{ g}$$

\* Sachant que la formule générale d'un monoacide organique est de la forme  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ , soit la formule brute  $\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$  ou encore en posant  $m = n+1$ ,  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}_2$  d'où :

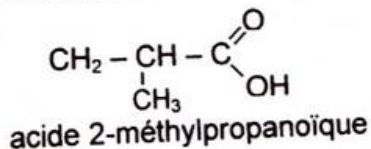
$$M = m M_C + 2m M_H + 2M_O \Rightarrow m = \frac{M - 2M_O}{M_C + 2M_H} = 4 \text{ d'où la formule brute du monoacide}$$

organique x :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

14.2.3 Les monoacides organiques à chaîne carbonée saturée ayant cette formule brute sont :

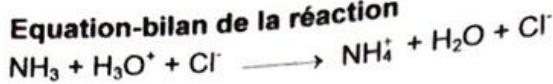


Acide butanoïque

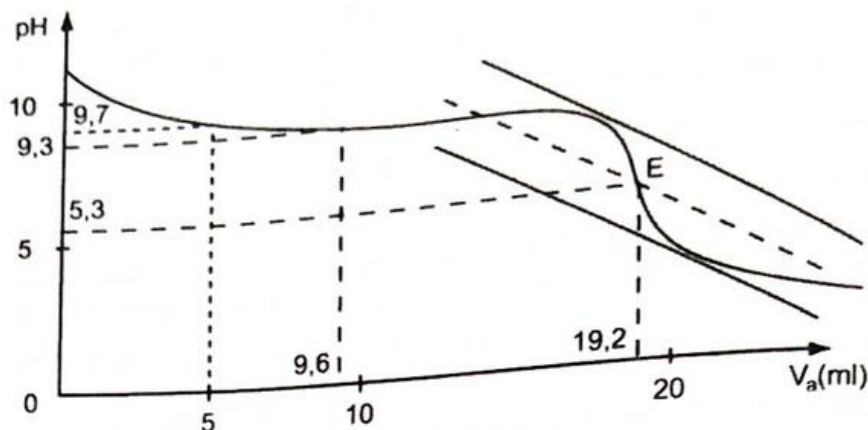


**EXERCICE 15 :**

**15.1 Equation-bilan de la réaction**



15.2



15.3 Pour trouver le point d'équivalence E, on utilise la méthode dite des <<droites parallèles>>. Graphiquement, on a :  $V_E = 19,2\text{ml}$  et  $\text{pH}_E = 5,3$ .

A l'équivalence, le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportées par l'acide chlorhydrique  $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = (C_a V_E)$  est égal au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  susceptibles d'être cédées par

l'ammoniac  $n_{(\text{OH}^-)} = (C_b V_b)$  donc  $C_a V_E = C_b V_b \Rightarrow C_b = \frac{C_a V_E}{V_b}$ .

AN :  $C_b = \frac{0,10 \times 19,2}{20} = 9,6 \cdot 10^{-2}$  ;  $C_b = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ .

15.4 Le bon indicateur coloré pour le dosage aura sa zone de virage centrée au plus près du pH à l'équivalence. Avec  $\text{pH}_E = 5,8$ , l'indicateur coloré le plus indiqué est le rouge de méthyle.

15.5 Quand on a versé 5ml d'acide, on voit sur la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  que la solution a un  $\text{pH} = 9,7$ . Les espèces présentes dans la solution de volume  $V = 25\text{ml}$  sont : les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , et  $\text{Cl}^-$  et les molécules de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Concentration des espèces.**

-  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9,7} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{mol.l}^{-1}$

-  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,7}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-1}$

- Les ions  $\text{Cl}^-$  sont spectateurs : notons  $V_1 = 5\text{ml}$ , alors :

$[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_1}{V} = \frac{0,10 \times 5}{25} = 2,0 \cdot 10^{-2}$  ;  $[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$

- Neutralité électrique.

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

Vu les valeurs numériques, on peut négliger les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  devant la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  d'où :  $[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$

$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = \frac{C_b V_b}{V} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{C_b V_b}{V} - [\text{NH}_4^+]$

A.N :  $[\text{NH}_3] = \frac{9,6 \cdot 10^{-2} \times 20}{25} - 2 \cdot 10^{-2} = 5,7 \cdot 10^{-2}$

$[\text{NH}_3] = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ .

15.6 L'ammoniaque appartient au couple acide/base  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ . Quand on dose une base faible par un acide fort, si les solutions sont ni trop concentrées, ni trop diluées, on a  $\text{pH} = \text{pK}_a$  à la demi-équivalence (c'est-à-dire  $V_a = \frac{1}{2} V_E = 9,6\text{ml}$ ). Graphiquement, on lit que  $\text{pK}_a = \text{pH}_D = 9,3$ .

**EXERCICE 16 :**

16.1.1 Un acide fort est un acide qui réagit totalement sur l'eau lors de la mise en solution, en formant les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

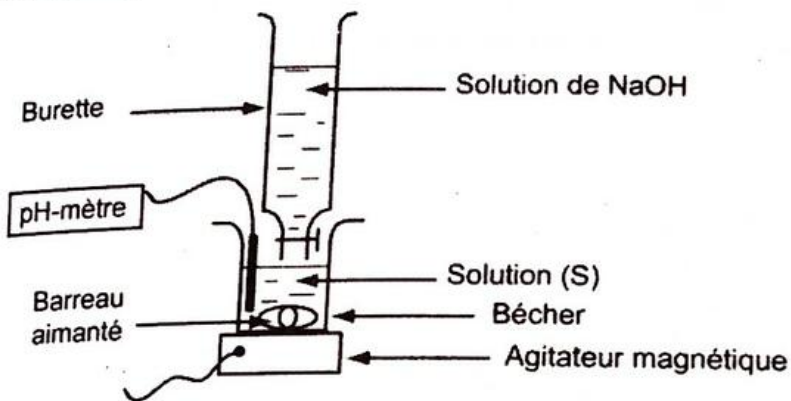
16.1.2 Equation-bilan de la réaction.



16.2.1 Liste du matériel.

- Pour la préparation de la solution S, il faut une balance (au 1/100 de gramme), une fiole jaugée de 200ml, une pissette d'eau distillée.
- Pour le prélèvement, on a besoin d'un bécher auxiliaire (car on ne pipette jamais directement dans une fiole jaugée), d'une pipette jaugée de 20ml munie d'une propipette et d'un bécher (ou un erlenmeyer) dans lequel nous introduirons le prélèvement.
- En fin pour le dosage proprement dit, il faut un pH-mètre, une burette graduée, un agitateur magnétique.

16.2.2 Schéma du montage.



16.3.1 La forme «rectiligne» de la courbe au voisinage de  $V_B = 0$  et l'absence du point d'inflexion au voisinage de la demi-équivalence permettant de vérifier que l'acide dosé est un acide fort.

16.3.2 Coordonnées du point d'équivalence

Par la méthode des tangentes, nous avons les coordonnées du point équivalent E :  $V_{BE} = 15,4\text{ml}$  et  $\text{pH}_E = 7,0$ .

16.3.3 Concentration  $C_A$  de S

La réaction acido-basique qui se produit au cours du dosage est :



D'après l'équation-bilan nous avons :  $C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$ .

AN :  $C_A = \frac{0,1 \times 15,4}{20} = 7,7 \cdot 10^{-2}$ .  $C_A = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**16.3.4 Masse de  $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$  présente dans S.**

La quantité d'acide contenue dans  $V_A = 20 \cdot 10^{-3} \text{L}$  de S est :  $n_A = C_A \cdot V_A = C_B V_{BE}$  ; ainsi dans les 200ml de S, la masse d'acide sulfamique (de masse molaire  $M_A = 97 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est, en ramenant le volume en litre :  $m_A = n_A \times M_A = 10 C_B V_{BE} \times M_A$

$$\text{AN : } m_A = 10 \times 0,1 \times 15,4 \cdot 10^{-3} \times 97 = 1,49 \quad m_A = 1,49\text{g.}$$

La masse de détartrant introduite dans S est  $m_0 = 1,50\text{g}$  et nous venons de calculer que la masse d'acide sulfamique y est  $m_A = 1,49\text{g}$ . le pourcentage (en masse) d'acide est

$$\text{donc : } r = \frac{m_A}{m_0} \times 100 \quad \text{AN : } r = \frac{1,49}{1,50} \times 100 = 99,6 \quad r = 99,6\%.$$

16.3.5 Le meilleur indicateur coloré pour un dosage acido-basique donné est celui dont la zone de virage encadre le pH au point équivalent. Puisque, ici  $\text{pH}_E = 7,0$ , c'est le bleu de bromthymol qui est le plus approprié.

**16.4**

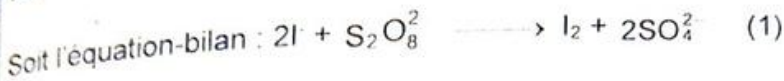
- Si le détartrant n'avait pas été totalement dissout, il est clair que la masse d'acide dans S aurait été inférieure à 1,49g. L'élève aurait donc  $r < 99,6\%$ .
- Si le 2<sup>e</sup> trait de jauge avait été nettement dépassé lors du prélèvement de 20ml de S, l'élève aurait trouvé  $V'_{BE} > 15,4\text{ml}$  ; il aurait ainsi calculé :  $m_A > 1,49\text{g}$  et  $r > 99,6\%$
- Si une seule de ces deux erreurs est cause de l'écart, seule la première n'a pas pu se produire puisqu'elle aurait conduit à un résultat inférieur, et non supérieur au résultat exact.

A. COURS

1. INTRODUCTION

La cinétique chimique est la partie de la chimie qui étudie la vitesse des réactions : on distinguera les réactions rapides, des réactions lentes, très lentes et des réactions infiniment lentes.

2. VITESSE D'UNE RÉACTION



2.1 La vitesse moyenne de formation de  $I_2$ .

Aux instants  $t_1$  et  $t_2$ , nous avons des concentrations en diiode  $[I_2]_1$  et  $[I_2]_2$ . La vitesse volumique moyenne de formation de  $I_2$  entre les dates  $t_1$  et  $t_2$  est :

$$V_{V-} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} \text{ (en mol.l}^{-1}\text{.S}^{-1}\text{)}$$

La vitesse de formation du  $I_2$  est :

$$V_m = \frac{[n_{I_2}]_2 - [n_{I_2}]_1}{t_2 - t_1} \text{ (en mol.S}^{-1}\text{)}$$

La vitesse de formation de  $I_2$  à l'instant  $t_1$  est :  $V_{t_1} = \left( \frac{dn_{I_2}}{dt} \right)_{t_1}$

2.2 La vitesse de disparition de  $S_2O_8^{2-}$ .

Vitesse volumique de disparition

$$V_{V-} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_2 - [S_2O_8^{2-}]_1}{t_2 - t_1}$$

Vitesse moyenne de disparition

$$V_m = \frac{[n_{S_2O_8^{2-}}]_2 - [n_{S_2O_8^{2-}}]_1}{t_2 - t_1}$$

Vitesse instantanée de disparition

$$V_{t_1} = \left( \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \right)_{t_1}$$

3. GÉNÉRALISATION

Soit l'équation :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ .

A la date  $t$ , on peut définir la vitesse de formation des produits C et D

$$V_{(C)} = \frac{dn_C}{dt}, \quad V_{(D)} = \frac{dn_D}{dt}$$

**La vitesse de disparition de A et B.**

$$V_{(A)_t} = \frac{dn_A}{dt}; \quad V_{(B)_t} = \frac{dn_B}{dt}$$

Pour les solutions aqueuses, on peut définir les vitesses volumiques,

$$V_{V(C)_t} = \frac{d[C]}{dt}; \quad V_{V(D)_t} = \frac{d[D]}{dt}; \quad V_{V(A)_t} = \frac{d[A]}{dt}; \quad V_{V(B)_t} = \frac{d[B]}{dt}$$

**Remarques :**

Il existe des relations entre les quantités de différents produits et réactifs à la date t

$$(n_D)_t = \frac{d}{c} (n_C)_t; \quad n(C)_t = \frac{c}{a} (n_A)_{disparu} = \frac{c}{a} [(n_A)_0 - (n_A)_t]$$

Il existe, par dérivation, des relations entre les différentes vitesses (formation et disparition).

Par exemple :  $V(D) = \frac{d}{c} V(C); \quad V(C) = \frac{c}{a} V(A)$

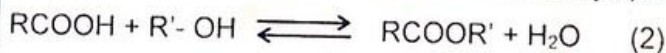
La valeur de la vitesse de formation d'un corps C à la date t (ou la vitesse volumique) est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative  $n_C = f(t)$  (ou  $[C] = f(t)$  au point d'abscisse t.

**4. FACTEURS CINÉTIQUES**

- ◆ Influence de la température
- ◆ Concentration des réactifs
- ◆ Influence de la surface de contact
- ◆ Le catalyseur

**5. RÉACTION D'ESTÉRIFICATION**

L'estérification est l'action d'un acide carboxylique sur un alcool :



L'hydrolyse est l'inverse de L'estérification. Au cours de l'estérification les variations des moles des réactifs et produits sont données dans le tableau ci-dessous :

	Acide	Alcool	Ester	Eau
Initialement	n	n	0	0
A la date t	n - x	n - x	x	x
A l'équilibre	n/3	n/3	2n/3	2n/3

Pour la réaction (2), la constante d'équilibre est :  $K_C = \frac{[RCOOR']_e [H_2O]_e}{[RCOOH]_e [R'OH]_e}$

**EVALUATION**

**APPLICATIONS IMMÉDIATES DU COURS**

- 1) Citer trois réactions chimiques rapides et trois lentes.

- 2) Ecrire les demi-réactions électroniques correspondant aux couples oxydoréducteurs suivants :  $S_2O_3^{2-}/S$  ;  $SO_2/S_2O_3^{2-}$  ;  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  ;  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ .
- 3) Considérons l'équation-bilan suivante :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ . Donner la vitesse moyenne de disparition de B et de formation de C entre les instants t et t'.
- 4) Définir les expressions suivantes : catalyse homogène, catalyse hétérogène, autocatalyse.
- 5) Donner des exemples de réaction montrant la sélectivité d'un catalyseur.
- 6) Quels rôles joue un catalyseur dans une réaction chimique ?
- 7) Pourquoi un autocuiseur (cocotte minute) permet-il de cuire les aliments plus rapidement ?
- 8) Qu'appelle-t-on facteur cinétique ? Donner des exemples.
- 9) Peut-on dire que le catalyseur, lors d'une réaction, ne subit aucune transformation ?
- 10) Pourquoi utilise-t-on généralement les catalyseurs solides sous la forme de poudre finement divisée ?

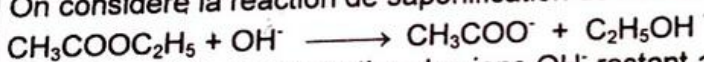
## B. ENONCE DES EXERCICES

### EXERCICE 1 :

Au cours de la réaction  $A + 2B \longrightarrow C$ , la concentration du composé C augmente de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  en 1 minute 20s. Calculer la vitesse moyenne d'apparition du corps C, la vitesse moyenne de disparition du corps A, et la vitesse moyenne de disparition du composé B.

### EXERCICE 2 :

On considère la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle :



On a mesuré la concentration des ions  $\text{OH}^-$  restant au temps t, en partant à  $t = 0$ , d'un mélange A équimolaire de réactifs ( $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

t en min	0	2	6	10	20	30	40
$10^3 \times [\text{OH}^-]$ en $\text{mol.l}^{-1}$	10	8,2	6,0	4,6	2,9	2,4	2,2

- 2.1 Calculer la concentration en éthanol pour chaque valeur de temps t.
- 2.2 Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions hydroxyde entre 6 et 10 minutes.

### EXERCICE 3 :

A l'instant de date choisi pour  $t = 0$ , on mélange 1 litre d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  avec un litre d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

- 3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
- 3.2 Calculer la concentration des ions  $\text{OH}^-$  dans le mélange à l'instant  $t = 0$
- 3.3 Par dosage de prélèvements on détermine la concentration en ions hydroxyde à différentes dates t. On trouve :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$10^4 \times [\text{OH}^-]$ en $\text{mol.l}^{-1}$	37	27	19	15	12,5	11	10	9
$10^4 \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ en $\text{mol.l}^{-1}$								

Compléter le tableau.

- 3.4 Représenter graphiquement, la courbe donnant les variations de la concentration de  $C_2H_5OH$  en fonction du temps.  
**Echelles :** en abscisse 1cm pour 1min ; en ordonnées : 1cm pour  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- 3.5 Définir la vitesse instantanée de formation de l'éthanol. Calculer sa valeur à l'instant  $t=5$  minutes. On exprimera en  $\text{mol.l}^{-1}\text{min}^{-1}$  et en  $\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

**EXERCICE 4 :**

On étudie la réaction :  $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

Un mélange initial a pour composition :  $[S_2O_8^{2-}] = [I^-] = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  à diverses dates. On dose les concentrations de diiode formé :

Date t (min)	0	1	4	7	10	20	30	40	50	60
$10^3 \times [I_2]$ en $\text{mol.l}^{-1}$	0	0,25	0,8	1,85	2,4	3,4	4,3	5,0	5,5	5,9

- 4.1 Remplir le tableau suivant :

t en min	0	1	4	7	10	20	30	40	50	60
$10^3 [SO_4^{2-}]$ en $\text{mol.l}^{-1}$										
$10^3 [S_2O_8^{2-}]$ en $\text{mol.l}^{-1}$										
$10^3 [I^-]$ en $\text{mol.l}^{-1}$										

- 4.2 Tracer les courbes  $[I^-] = f(t)$  et  $[SO_4^{2-}] = f(t)$ .
- 4.3 Déterminer la vitesse instantanée de disparition de l'ion iodure à  $t = 9$ min.
- 4.4 Calculer la vitesse moyenne d'apparition de  $SO_4^{2-}$  entre les instants 10 et 20 minutes.

**EXERCICE 5 :**

On fait réagir 1,0mol d'acide éthanoïque avec différentes quantités n d'éthanol. Le tableau ci-dessous donne les quantités d'acide  $n_r$  restant à l'équilibre.

n (mol)	0,5	1,0	2	4,0
$n_r$ (mol)	0,58	0,33	0,15	0,07

- 5.1 Ecrire l'équation de la réaction d'estérification
- 5.2 Compléter le tableau en déterminant pour chaque expérience le nombre de moles d'ester formé.
- 5.3 Donner l'expression et calculer dans chaque cas la constante d'équilibre pour l'estérification.

**EXERCICE 6 :**

- 6.1 Donner la formule semi-développée d'un alcool primaire A saturé non cyclique puis celle de l'acide organique B qui dérive de A par oxydation ménagée.
- 6.2 A réagit sur B pour donner C : Ecrire l'équation-bilan de la réaction en précisant ses caractères.
- Comment peut-on accroître la quantité d'ester formé ?
  - Comment peut-on augmenter la vitesse de la réaction ?

- 6.3 Citer un autre composé organique pouvant agir sur A pour obtenir C. Ecrire l'équation-bilan et préciser les caractères de cette réaction.

### EXERCICE 7 :

L'ion peroxosulfate  $S_2O_8^{2-}$  oxyde l'ion iodure suivant l'équation-bilan

$$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$$

Le milieu réactionnel brunit progressivement du fait de la formation des ions  $I_3^-$ . On veut étudier la vitesse de formation de l'ion  $I_3^-$ . Pour cela, à la date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 50\text{cm}^3$  de solution d'iodure de potassium et un volume  $V_2 = 50\text{cm}^3$  de peroxodisulfate de potassium. A différentes dates  $t$  (tableau ci-après), on prélève  $10\text{cm}^3$  du milieu réactionnel. Ce prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée. Les ions triiodures contenus dans un prélèvement sont dosés à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ .

Le bilan de cette réaction s'écrit :  $2S_2O_8^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$ .

Pour chaque prélèvement, on note dans le tableau le volume  $V_e$  de solution de thiosulfate de sodium nécessaire à la disparition complète des ions triiodures.

t en min	3	8	15	25	40	60
$V_e$ (ml)	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1
$[I_3^-]$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) formé						

- 7.1 Comment s'aperçoit-on de la disparition complète des ions triiodure ?  
 7.2 Reproduire et compléter le tableau. Représenter graphiquement  $[I_3^-]$  en fonction du temps.

#### Echelles :

- En abscisse : 1cm représente 4min
- En ordonnées : 1 cm représente  $10^{-3} \cdot \text{mol.l}^{-1}$

- 7.3 Déterminer la vitesse de formation de l'ion triiodure à la date  $t = 30$  min.  
 7.4 Pourquoi chaque prélèvement est-il versé dans l'eau glacée ?

### EXERCICE 8 :

Au cours d'une séance de travaux pratiques, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse d'un ester. Pour cela, le professeur dissout  $0,5\text{mol}$  d'éthanoate d'éthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un litre de solution.

- 8.1 En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Comment nomme-t-on cette réaction ? Préciser les noms des produits obtenus.  
 8.2 Chaque groupe d'élèves prélève  $100\text{cm}^3$  de cette solution qu'il répartit dans 10 tubes maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date  $t = 0$ . A chaque instant de date précisé dans le tableau ci-après, on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide faible formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,5\text{mol.l}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium. Un groupe d'élèves obtient les résultats suivants :

t en min	0	10	20	30	40	50	60	90	120
$V_b$ ( $\text{cm}^3$ )	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4

8.2.1 Quel indicateur faut-il choisir pour ce dosage parmi les indicateurs ci-après :

Hélianthine	zone de virage	$3,1 < \text{PH} < 4,4$
Rouge de méthyle	zone de virage	$4,2 < \text{PH} < 6,2$
Phénolphthaléine	zone de virage	$8,0 < \text{PH} < 9,5$

- 8.2.2 Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?
- 8.2.3 Calculer le nombre de moles  $n_0$  d'ester présent dans chaque tube à la date  $t = 0$  ?
- 8.2.4 Exprimer en fonction de  $V_b$  le nombre  $n_e$  de moles d'ester restant dans le tube à la date  $t$ ,  $V_b$  étant exprimé en  $\text{cm}^3$ .
- 8.2.5 Compléter le tableau par une ligne donnant  $n_e$  à chaque date.
- 8.2.6 Tracer la courbe  $n_e = f(t)$ .
- Echelle :**
- **Abscisse :** 1 cm pour 10 min
  - **Ordonnées :** 1 cm pour  $2 \cdot 10^4$  mol.
- 8.3 Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date  $t$ . Déterminer sa valeur à partir du graphique à la date  $t = 50$  min.
- 8.4 Citer deux méthodes permettant d'augmenter cette vitesse.

**EXERCICE 9 :**

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose spontanément mais lentement selon la réaction :

$$2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

- 9.1 On se propose d'étudier cette réaction dans le cas de la catalyse par les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On effectue donc des prélèvements du mélange réactionnel échelonnés dans le temps. On y dose immédiatement  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$ . On opère en milieu acide :  $\text{MnO}_4^-$  (couleur rose) est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$  (incolore) par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . On verse la solution de permanganate jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante. Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de la réaction  $\text{MnO}_4^-$  sur  $\text{H}_2\text{O}_2$  sachant que nous avons l'équation :  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .
- 9.2 A chaque essai, on opère sur un volume  $V_0 = 10\text{ml}$  de prélèvement et on utilise un volume  $V(\text{ml})$  de solution de permanganate de potassium de concentration  $C = 1,5\text{mol.l}^{-1}$ . On obtient les résultats suivants :

t(s)	0	230	390	570	735	970	1055
V(ml)	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55

- 9.2.1 Exprimer la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant avant le dosage en fonction de  $C$ ,  $V$ ,  $V_0$ . Tracer la courbe donnant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du temps.
- Echelle :** 1cm pour  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  ; 1cm pour 100s.
- 9.2.2 En déduire la vitesse instantanée de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0$ .
- 9.2.3 On appelle temps de demi-réaction  $t_d$ , le temps nécessaire à la disparition de la moitié de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présent à  $t = 0$ . Déterminer  $t_d$  pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène. calculer la vitesse moyenne de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre  $t = 0$  et  $t_d$ .

**EXERCICE 10 :**

Lorsqu'une personne boit du vin ou toute autre boisson alcoolisée, l'éthanol arrivé dans l'estomac passe peu à peu dans le sang.

A la date  $t = 0$ , une personne avale (de manière pratiquement instantanée) plusieurs verres, soit un volume de  $500\text{cm}^3$  d'un vin contenant 2 moles d'alcool pur (éthanol) par litre.

10.1 On donne la définition du degré alcoolique  $n$  d'une boisson. Un volume  $V$  de cette boisson contient de l'alcool qui, isolé à l'état pur, occupe le volume  $V'$ . Le degré alcoolique  $n$  de la boisson est  $n = 100 \times \frac{V'}{V}$ .

10.1.1 Rappeler la formule de l'éthanol

10.1.2 Calculer le degré alcoolique du vin choisi. On rappelle que la masse volumique de l'éthanol est :  $\rho = 0,80\text{g.cm}^3$ .

10.2 Des expériences menées sur le phénomène d'absorption ont donné les résultats suivants,  $C$  désignant la concentration en éthanol du liquide contenu dans l'estomac :

t (min)	0	2	4	6	10	20
C (mol.l <sup>-1</sup> )	2,00	1,42	1,00	0,72	0,36	0,05

10.2.1 Définir puis déterminer la vitesse moyenne de disparition de l'éthanol dans l'estomac entre les dates 6 min et 10 min.

10.2.2 On suppose que, dans l'intervalle de temps considéré, entre 6 et 10 min, cette vitesse est sensiblement constante. A quelle date, à partir de l'ingestion choisie comme origine des temps, la concentration d'alcool dans l'estomac est-elle égale à  $0,50\text{mol.l}^{-1}$  ?

10.3 20 min après que la personne a avalé la boisson, la majeure partie de l'alcool est passé dans le sang. La concentration en alcool dans le sang est alors  $C_0 = 0,025\text{mol.l}^{-1}$ . La législation fixe un seuil légal de  $0,50\text{g.l}^{-1}$  pour les automobilistes.

10.3.1 La personne est-elle autorisée à conduire ?

10.3.2 La digestion de l'alcool est un processus enzymatique. Définir les termes « catalyseur » et « enzymes ».

10.3.3 On considère que la vitesse de disparition de l'alcool dans le sang est constante et vaut :  $V' = 7,0 \cdot 10^{-5}\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Au bout de combien de temps la personne sera-t-elle autorisée à prendre le volant ? Quel sera le temps écoulé depuis qu'elle a avalé le vin ?

### EXERCICE 11 :

Couple	Demi-équation électronique	E°
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ 2H <sub>2</sub> O	1,77V
O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,69V
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1,51V
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup>	0,77V

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant du couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O et le réducteur du couple O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il peut se décomposer suivant la réaction :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . C'est la réaction de dismutation qui est lente à la température ambiante.

L'ion ferrique Fe<sup>3+</sup> catalyse cette réaction de décomposition. Le peroxyde d'hydrogène, se comportant comme un réducteur, peut être oxydé par l'ion permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> suivant l'équation bilan :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Cette réaction est rapide aux températures ordinaires

**A - Etude expérimentale**

Dans un erlenmeyer de 250ml, on verse 5ml d'une solution acidifiée de chlorure ferrique puis 85ml d'eau. A l'instant origine on ajoute 10,0ml d'eau oxygénée du commerce.

Toutes les 5min, on prélève 10ml du mélange précédent auquel on ajoute 40ml d'eau glacée et 10ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $1,00 \text{ mol.l}^{-1}$ .

On dose chacune des prises d'essai par une solution de permanganate de potassium de concentration  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le volume de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir une coloration persistante dans chaque essai sera noté  $V_{(\text{MnO}_4)}$ .

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

t en min	0	5	10	15	20	25	35	40	50	60
$V_{(\text{MnO}_4)}$ en ml	17,9	14,8	12,6	10,8	9,2	7,8	6,2	5,4	4,5	3,6

**B - QUESTIONS :**

- 11.1 Pourquoi a-t-on ajouté de l'eau glacée à chaque prélèvement avant le dosage par la solution de permanganate de potassium ?
- 11.2 Calculer la concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  aux différents instants indiqués dans le tableau des résultats expérimentaux.
- 11.3 Représenter le graphe de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.
- 11.4 Déterminer graphiquement la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène. Déterminer aussi le temps de demi-réaction, c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié du peroxyde d'hydrogène initial a disparu ?
- 11.5 Sans écrire les équations-bilan, indiquer pourquoi les ions  $\text{Fe}^{3+}$  catalysent la dismutation du peroxyde d'hydrogène.

**EXERCICE 12 :**

L'ion péroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxyde l'ion iodure suivant la réaction dont l'équation-bilan s'écrit :  
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ .

Le milieu réactionnel brunit progressivement du fait de la formation de la molécule de diiode. On veut étudier la formation de la molécule  $\text{I}_2$ . Pour cela, à la date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ cm}^3$  de solution d'iodure de potassium et un volume  $V_2 = 50 \text{ cm}^3$  de peroxodisulfate de potassium. A différentes dates  $t$  (tableau ci-dessous) on prélève  $10 \text{ cm}^3$  du milieu réactionnel ; ce prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer et refroidi par l'eau glacée. Les molécules de diiode contenues dans un prélèvement sont dosées à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), de concentration molaire  $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , en présence d'emplois d'amidon, réactif qui prend une couleur bleu-foncée en présence de diiode. L'équation-bilan de cette réaction s'écrit :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ . Pour chaque prélèvement, on note, dans le tableau, le volume  $V$  de solution de thiosulfate de sodium nécessaire à la disparition complète des molécules  $\text{I}_2$ .

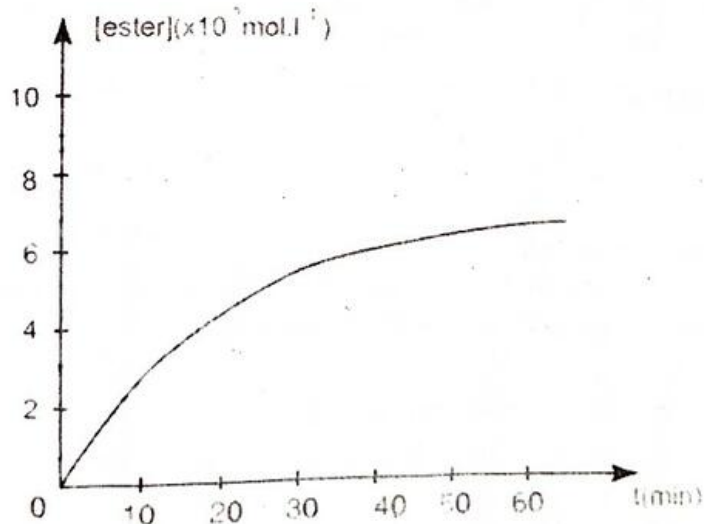
t (min)	3	8	15	25	40	60
V (cm <sup>3</sup> )	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1
$[\text{I}_2]$ (mol.l <sup>-1</sup> )						

- 12.1 Comment s'aperçoit-on de la disparition complète des molécules  $\text{I}_2$  ?
- 12.2 Pourquoi chaque prélèvement est-il aussitôt refroidi par l'eau glacée ?

- 12.3 Reproduire et compléter le tableau ci-dessus. Représenter graphiquement  $[I_2]$  formé en fonction du temps.
- 12.4 Déterminer la vitesse de formation de la molécule  $I_2$  à la date  $t_1 = 30\text{min}$ .

**EXERCICE 13 :**

- 13.1 On veut étudier la cinétique de la réaction entre l'acide méthanoïque et le pentan-1-ol.
- 13.1.1 Indiquer le nom de cette réaction et préciser ses caractéristiques principales.
- 13.1.2 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées. Indiquer le nom des produits formés.
- 13.2 Afin d'étudier sa cinétique on réalise un mélange comportant :
- $2,0 \times 10^{-3}\text{mol}$  d'acide méthanoïque
  - $2,0 \times 10^{-3}\text{mol}$  de pentan-1-ol
  - 2ml d'acide sulfurique concentré.
- Le volume du mélange égal à 20ml reste constant. On répartit de façon égale ce mélange dans 10 ampoules scellées. On les plonge dans une enceinte isotherme à  $80^\circ\text{C}$ . A des intervalles de temps réguliers, on répète l'opération suivante : une ampoule est retirée de l'enceinte et plongée dans un bain d'eau glacée. Le contenu de l'ampoule est dosé à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On détermine ainsi la concentration en ester formé et on trace la courbe  $[\text{ester}] = f(t)$  (voir figure ci-dessous).
- 13.2.1
- a) Pourquoi utilise-t-on une enceinte isotherme ?
  - b) Trouver dans le protocole deux informations portant sur les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.
- 13.2.2 Définir la vitesse de formation de l'ester à une date  $t$  donnée.
- 13.2.3 A l'aide de la figure ci-dessous, déterminer les valeurs des vitesses de formation de l'ester aux dates  $t_1 = 10\text{min}$  et  $t_2 = 30\text{min}$ .
- 13.2.4 Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quelle est sa limite pour  $t \rightarrow +\infty$  ?
- 13.2.5 A l'aide de la courbe, déterminer la quantité de matière d'ester maximale qui peut se former ? En déduire le rendement de la réaction.



## C. SOLUTION DES EXERCICES

### EXERCICE 1:

$$1\text{min}20\text{s} = 80\text{s.}$$

Vitesse d'apparition de C

$$V_C = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{80} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Vitesse de disparition de A et B

$$V_A = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{80} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \quad V_B = 2V_A = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

*Remarque : la formation de C est la conséquence de la disparition de A.*

### EXERCICE 2 :

#### 2.1 Concentration en éthanol pour chaque temps t

$$\text{Au temps } t = 0, [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$$

Posons au temps t :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x$ , on a alors :

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,01 - x \Rightarrow [\text{OH}^-] = 0,01 - x \text{ (en mol.l}^{-1}\text{)}.$$

On a donc le tableau :

t en min	0	2	6	10	20	30	40
$10^3 \times [\text{OH}^-]$ en mol.l <sup>-1</sup>	10	8,2	6,0	4,6	2,9	2,4	2,2
$10^3 \times [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$	0	1,8	4,0	5,4	7,1	7,6	7,8

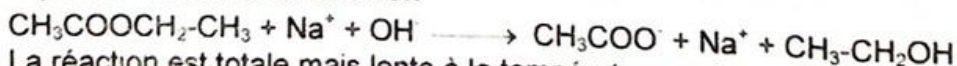
#### 2.2 Vitesse moyenne de disparition de OH<sup>-</sup> entre 6 et 10 minutes

$$V_{\text{OH}^-} = -\frac{[\text{OH}^-]_{t=10} - [\text{OH}^-]_{t=6}}{10^{-6} \times 60} = -\frac{4,6 \cdot 10^{-3} - 6,0 \cdot 10^{-3}}{4 \times 60} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{OH}^-} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### EXERCICE 3 :

#### 3.1 Equation-bilan de la réaction



La réaction est totale mais lente à la température ambiante

#### 3.2 Calculer de $[\text{OH}^-]_0$ .

Il y a dilution de la solution d'hydroxyde de sodium :

$$C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 1}{2} = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Donc } [\text{OH}^-]_0 = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

#### 3.3 A t = 0, $[\text{OH}^-]_0 = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 0$ .

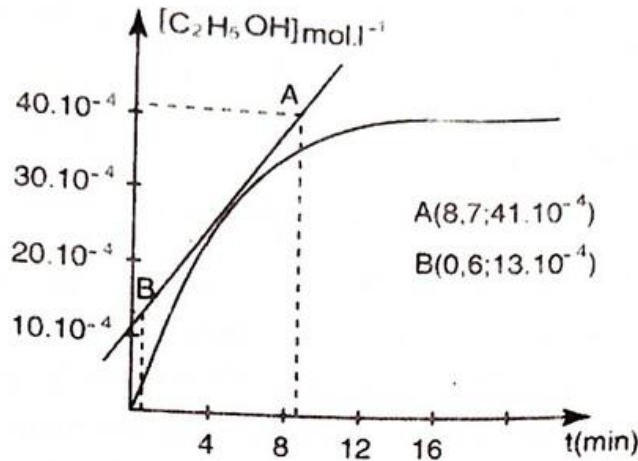
L'équation-bilan montre que chaque fois qu'il disparaît une mole d'ions OH<sup>-</sup>, il apparaît une mole de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, soit, à l'instant t :

$$[\text{OH}^-]_t = [\text{OH}^-]_0 - [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_t \Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_t = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]_t$$

On obtient les résultats suivants :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$10^4 \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ en mol.l <sup>-1</sup>	13	23	31	35	37,5	39	40	41

3.4 Représentation de  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$



3.5 Vitesse instantanée de formation de l'éthanol (t = 5 min)

$V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_t} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt}$  ; elle a la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$  au point d'abscisse t = 5 min.

A partir de deux points A et B pris sur la tangente, il vient :

$$V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{5\text{min}}} = \frac{41 \cdot 10^{-4} - 13 \cdot 10^{-4}}{8,7 - 0,6} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

EXERCICE 4 :

4.1  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i - [\text{I}_2]_t$

Pour former une molécule  $\text{I}_2$ , il faut 2 moles d'ions  $\text{I}^-$  donc

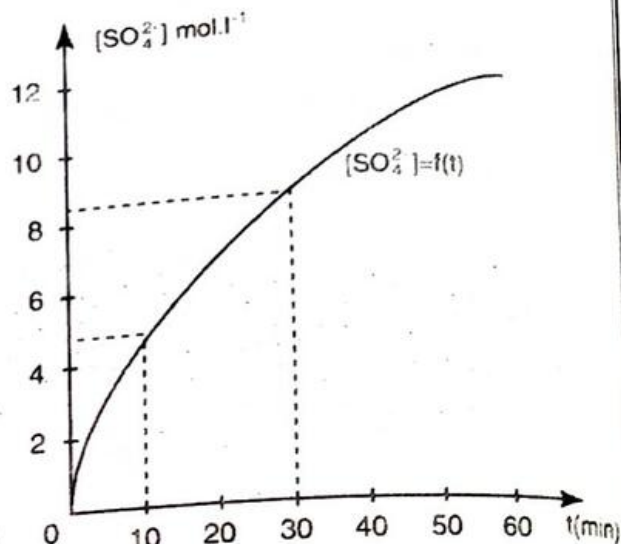
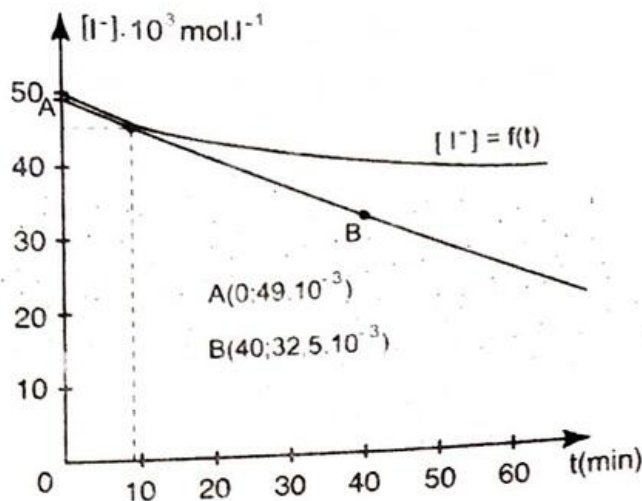
$$(n_{\text{I}^-})_t = (n_{\text{I}^-})_0 - 2(n_{\text{I}_2})_t \Rightarrow [\text{I}^-]_t = [\text{I}^-]_0 - 2[\text{I}_2]_t$$

$$(n_{\text{SO}_4^{2-}})_t = 2(n_{\text{I}_2})_t \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}]_t = 2[\text{I}_2]_t$$

Nous avons donc le tableau :

T en min	0	1	4	7	10	20	30	40	50	60
$10^3 [\text{SO}_4^{2-}]$ en mol.l <sup>-1</sup>	0	0,50	1,6	3,7	4,8	6,8	8,6	10,0	11,0	11,8
$10^3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en mol.l <sup>-1</sup>	50	49,75	49,2	48,15	47,6	46,6	45,7	45,0	44,5	44,1
$10^3 [\text{I}^-]$ en mol.l <sup>-1</sup>	50	49,5	48,4	46,3	45,2	43,2	41,4	40,0	39,0	38,2

4.2 Courbe  $[I^-] = f(t)$  et  $[SO_4^{2-}] = f(t)$

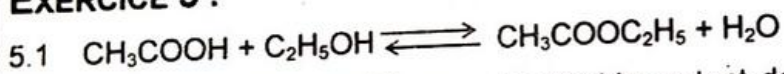


4.3  $V_{(t)_0} = -\frac{d[I^-]}{dt}$  Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t = 9$  min. A partir de 2 points A et B pris sur la tangente au point d'abscisse 9.

$$V_{(t)_0} = -\frac{(32,5 - 49) \cdot 10^{-3}}{40 - 0} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V_{SO_4^{2-}} = \frac{[SO_4^{2-}]_{20} - [SO_4^{2-}]_{10}}{20 - 10} = \frac{(6,8 - 4,8) \cdot 10^{-3}}{10} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

EXERCICE 5 :



5.2 Soient  $(n_a)_t$  la quantité, en mole d'acide restant dans l'échantillon à la date  $t$  et  $(n_a)_0$  la quantité initiale d'acide. La quantité d'ester formé est alors  $(n_e)_t = (n_a)_0 - (n_a)_t$ . Il s'agit d'une réaction mole à mole donc le nombre de moles d'ester est alors égal au nombre de moles d'eau formées. Un nombre de moles d'acide réagit avec le même nombre de moles

d'alcool avec  $K_e = \frac{[CH_3COOC_2H_5]_e [H_2O]_e}{[CH_3COOH]_e [C_2H_5OH]_e} = \frac{(n_e)_t \times (n_{H_2O})_t}{(n_a)_t \times (n_{alcohol})_t}$

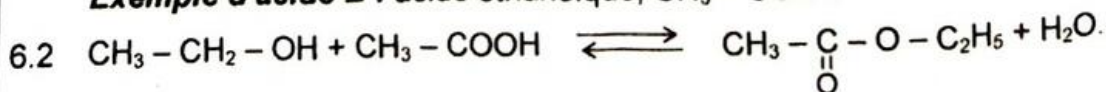
Le tableau ci-dessous donne une réponse à 5.2 et 5.3

$n_r$	0,58	0,33	0,15	0,07
$n_{alcohol \text{ restant}}$	0,08	0,33	1,15	3,07
$(n_e)_t$	0,42	0,67	0,85	0,93
$K_c$	3,8	4,12	4,19	4,02

EXERCICE 6 :

6.1 Exemple d'alcool A : éthanol ;  $CH_3 - CH_2 - OH$

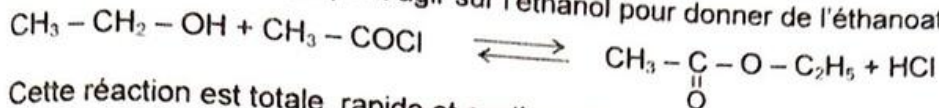
Exemple d'acide B : acide éthanoïque,  $CH_3 - COOH$



Le corps C est un ester : éthanoate d'éthyle. Cette réaction est lente, limitée et athermique.

- On peut accroître la quantité d'ester formé :
  - Soit en éliminant l'eau au fur et à mesure qu'elle se forme ;
  - Soit en remplaçant l'acide éthanoïque par le chlorure d'acyle correspondant : Le chlorure d'éthanoyle ou par l'anhydride correspondant : l'anhydride éthanoïque.
- On peut augmenter la vitesse de la réaction :
  - Soit en utilisant un catalyseur (acide sulfurique concentré)
  - Soit en élevant la température.

6.3 Le chlorure d'éthanoyle peut agir sur l'éthanol pour donner de l'éthanoate d'éthyle :



Cette réaction est totale, rapide et exothermique.

### EXERCICE 7 :

7.1 La disparition complète des ions triiodure s'accompagne de celle de la coloration brune qui leur est due. Cependant, il est très difficile d'apprécier « à l'œil nu » cette décoloration, d'autant plus que le prélèvement est dilué avant le dosage. Ainsi ajoute-t-on, habituellement, quelques gouttes d'emplois d'amidon, avant de commencer le dosage. En présence d'ions triiodure, cet emploi d'amidon provoque une coloration bleue qui disparaît en même temps que ces ions  $\text{I}_3^-$ .

7.2 Soit  $V = 10\text{ml}$  le volume des prélèvements. Lorsque la teinte brune disparaît, ou plutôt lorsque l'emploi d'amidon se décolore, il n'y a pratiquement plus d'ions triiodure dans le mélange dosé. Cela signifie que les ions thiosulfate introduits par le volume  $V_e$  et les ions  $\text{I}_3^-$  présents à la date  $t$  du prélèvement sont dans les proportions stœchiométriques indiquées par l'équation-bilan du dosage ; soit :

$$(n_{\text{I}_3^-})_V = \frac{(n_{\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}})_V}{2} \text{ Mais :}$$

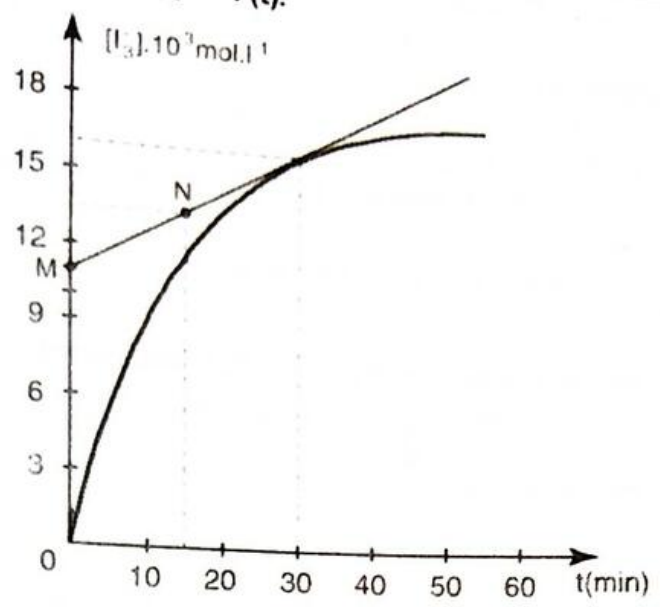
-  $(n_{\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}})_V = CV_e$ , puisque chaque entité  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  introduite ne libère qu'un ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ;

-  $(n_{\text{I}_3^-})_V = [\text{I}_3^-]_t V$  et  $[\text{I}_3^-] = C \frac{V_e}{2V}$ .

$[\text{I}_3^-]_t$  étant exprimé en  $\text{mol.l}^{-1}$  et  $V_e$  en  $\text{cm}^3$  :  $[\text{I}_3^-]_t = 10^{-3} V_e$ , nous pouvons alors compléter le tableau, en ajoutant que, pour  $t = 0$  ;  $[\text{I}_3^-] = 0$ .

t en min	0	3	8	15	25	40	60
$V_e$ (ml)	0	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1
$[\text{I}_3^-] \cdot 10^3$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	0	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1

Graphe  $[I_3] = f(t)$ .

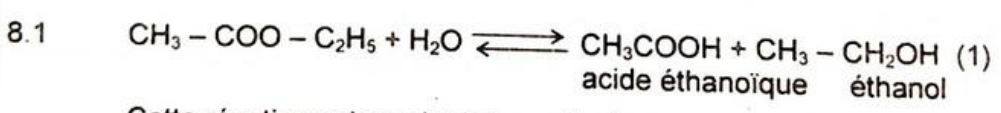


7.3 Par définition de la vitesse de formation des ions triiodure :  $V(t) = d[I_3]/dt$ . Graphiquement,  $V(t)$  est donc le coefficient directeur de la tangente à la date  $t$ , au graphe de la fonction  $[I_3] = f(t)$ . Traçons donc cette tangente à la date  $t=30\text{min}$  et mesurons sa pente, en choisissant deux points N et M. Nous avons alors avec  $N(15 ; 13,5 \cdot 10^{-3})$ ,  $M(0 ; 11,1 \cdot 10^{-3})$ .

$$V_{t=30} = \frac{(13,5 - 11,1) \cdot 10^{-3}}{15 - 0} = 0,16 \cdot 10^{-3}; \quad V_{t=30} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

7.4 Lorsqu'on effectue le prélèvement à une date  $t$ , il ne faut pas que la composition du mélange évolue en attendant le dosage. Il est donc nécessaire de « bloquer » à la date  $t$  la réaction étudiée, c'est-à-dire de diminuer très fortement la vitesse de formation des ions triiodure dans le prélèvement. Pour cela, nous pouvons agir sur la température. En effet,  $V(t)$  diminue considérablement lorsque la température du milieu réactionnel décroît ; d'où la nécessité de l'eau glacée.

**EXERCICE 8 :**



Cette réaction est une hydrolyse d'ester.

8.2.1 Il s'agit d'un dosage d'un acide faible par une base forte. Dans ce cas le pH du point d'équivalence est supérieur à 7 ( de l'ordre de 8,5). On utilise un indicateur coloré dont la zone de virage comprend le pH du point d'équivalence. Des 3 indicateurs colorés proposés, un seul a une zone de virage située en milieu basique : c'est la phénolphtaléine. C'est celui-ci que nous choisirons pour ce dosage.

8.2.2 Le fait de mettre le tube dans la glace dès que l'on a retiré de l'enceinte thermostatée bloque l'évolution du mélange réactionnel.

**8.2.3 Calcul de  $n_0$ .**

Dans un litre de solution on a initialement  $n = 0,5\text{mol}$  d'ester.

Dans  $100 \text{ cm}^3 = 0,1\text{L}$  de solution on a initialement  $0,05\text{mol}$  d'ester.

Les  $100 \text{ cm}^3$  ayant été répartis dans 10 tubes, chaque tube contient  $100/10 = 10 \text{ cm}^3$  de solution initiale. A la date  $t = 0$ , chaque tube contient

$$n_0 = \frac{0,05}{10}; \quad n_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ester.}$$

8.2.4 Expression de  $n_e$  en fonction de  $V_b$

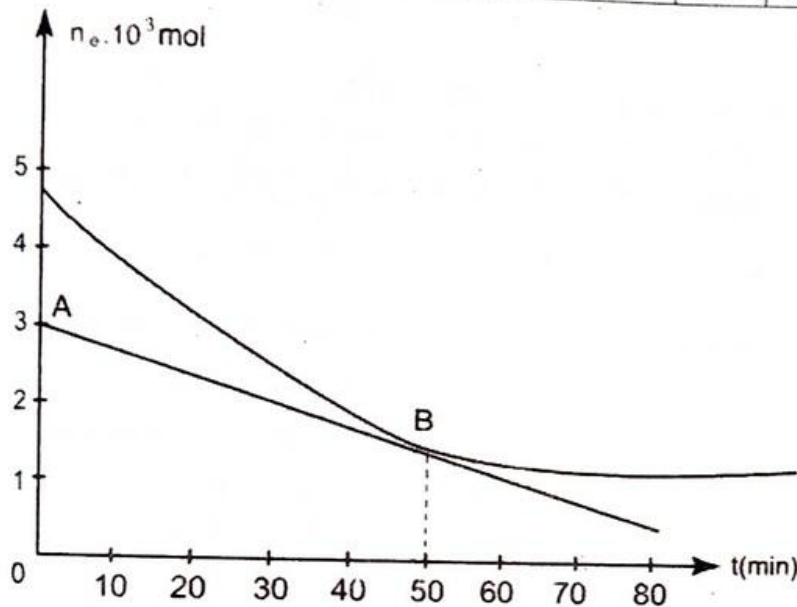
S'il se forme dans un tube  $x$  moles d'acide éthanóique, on sait, d'après l'équation-bilan (1), qu'il disparaît  $x$  moles d'ester. Il ne reste plus dans le tube que  $n_e$  moles d'ester base versées qu'il y avait de moles d'acide présentes dans le milieu réactionnel étudié. On a :

$$n_{\text{base versé}} = n_{\text{acide présent}} \Rightarrow C_b V_b = C_A V_A = x$$

Soit  $x = C_b V_b$  ce qui implique :  $n_e = n_0 - C_b V_b$

Soit  $n_e = 5.10^{-3} - 5.10^{-4} V_b$  d'où le tableau de résultats :

t en min	0	10	20	30	40	50	60	90	120
$V_b$ (cm <sup>3</sup> )	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
$n_e \cdot 10^3$ mol	5,0	3,95	3,15	2,50	1,95	1,55	1,25	0,70	0,30



8.3 Par définition, la vitesse de disparition de l'ester à la date  $t$  vaut :  $V_{(t)} = -\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_t$ . Cette vitesse est représentée par l'opposé du coefficient directeur (ou pente) de la tangente (T) tracée à la courbe  $n_e = f(t)$  au point d'abscisse  $t$ . Soient A et B deux points de la tangente ( $T_{50}$ ) tangente à la courbe  $n_e = f(t)$  au point d'abscisse  $t = 50$  min.

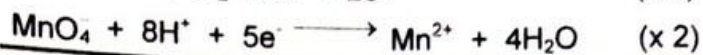
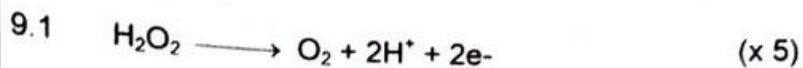
On a : A :  $\begin{cases} t = 0 \\ n_{eA} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$  ; B :  $\begin{cases} t = 50 \text{ min} \\ n_{eB} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$

D'où  $V_{50} = \left(\frac{n_{eB} - n_{eA}}{t_B - t_A}\right)$  ; A.N. :  $V_{50} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

**Remarque :** la vitesse de disparition de l'ester diminue durant la réaction.

- 8.4 On peut augmenter la vitesse de cette réaction :
- Soit en utilisant un catalyseur par exemple en apportant les ions  $H_3O^+$
  - Soit en élevant la température.

## EXERCICE 9 :



9.2.1 Soient  $n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$  le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $n_{(\text{MnO}_4^-)}$  celui des ions  $\text{MnO}_4^-$ ; d'après l'équation-bilan ci-dessus, on a :

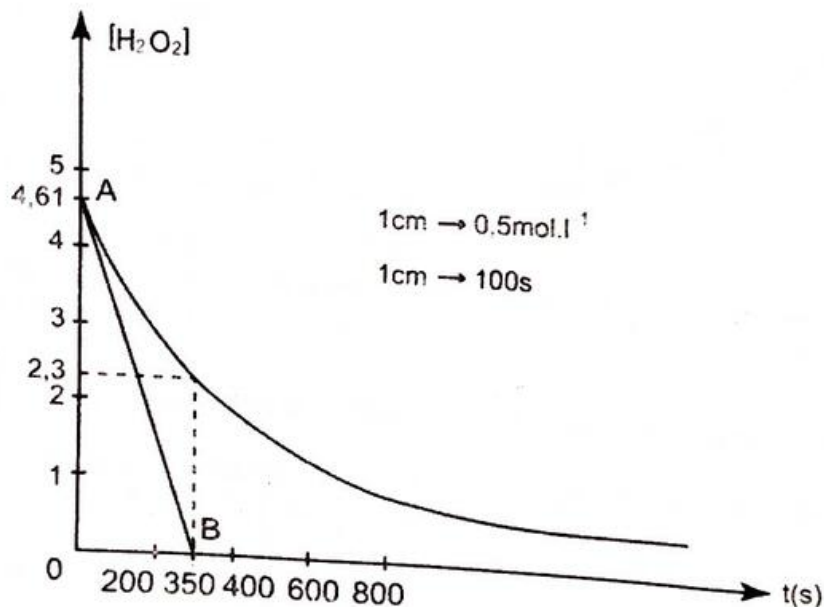
$$2n_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 5n_{(\text{MnO}_4^-)} \Leftrightarrow 2[\text{H}_2\text{O}_2] \times V_0 = 5CV \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5CV}{2V_0}$$

$$\text{A.N. : } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \times 1,5}{2 \times 10} \cdot V = 0,375V \text{ mol.l}^{-1} \text{ si } V \text{ en ml}$$

D'où le tableau suivant :

t (s)	0	230	390	570	735	970	1055
V (ml)	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol.l <sup>-1</sup>	4,61	2,93	2,14	1,5	1,09	0,75	0,58

Graphe :



9.2.2 Vitesse instantanée de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0$

$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$  est l'opposée de la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t = 0$ . Soient 2 points A et B de cette tangente avec A (0 ; 4,61) et B (350 ; 0) ; on a :

$$v = \frac{0 - 4,61}{350 - 0} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ; v(t=0) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

9.2.3 Pour  $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{2} = \frac{4,61}{2} = 2,3 \text{ mol.l}^{-1}$ , le graphe montre que  $t_d = 350\text{s}$

$$v_m = -\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_t - [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{t_d - 0} = -\frac{2,3 - 4,61}{350 - 0} = 6,6 \cdot 10^{-3} ; v_m = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

**EXERCICE 10 :**

10.1.1 L'éthanol a pour formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

**10.1.2 Degré alcoolique du vin choisi**

La masse d'alcool dans 2mol est  $m=2M$  où  $M$  est la masse molaire d'éthanol= $46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow m = 92\text{g}$ . La masse d'éthanol dans  $500\text{cm}^3$  de vin est donc  $m' = \frac{92}{2} = 46\text{g}$ .

Le volume occupé par cette masse est  $V' = \frac{m'}{\rho} = \frac{46}{0,80} = 57,5\text{cm}^3$ .

Le degré de ce vin est :  $n = 100 \times \frac{V'}{V} = 100 \times \frac{57,5}{500} = 11,5 \quad n = 11,5^\circ$ .

10.2.1 La vitesse moyenne de disparition de l'éthanol entre deux dates est égale à la diminution de la concentration entre ces deux dates rapportée à l'intervalle de temps les séparant. Donc  $V = \frac{C_{(6)} - C_{(10)}}{10 - 6} = \frac{0,72 - 0,36}{4} = 0,09 \quad V = 0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

**10.2.2 Date t pour  $C = 0,50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$** 

Puisque  $V$  est constante entre les dates 6 et 10min, nous pouvons appliquer l'expression précédente de  $V$  pour toute valeur de  $t$  telle que :

$$t \in [6, 10] : V = \frac{C_{(6)} - C_{(t)}}{t - 6} \Rightarrow t = 6 + \frac{C_{(6)} - C_{(t)}}{V}$$

Pour  $C_{(t)} = 0,50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $t = 6 + \frac{0,72 - 0,50}{0,09} = 8,44\text{min}$  soit  $t = 8\text{min } 27\text{s}$ .

**10.3.1 Trouvons le seuil légal en concentration molaire ( $C_1$ )**

$C_M =$  concentration massique =  $0,50\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ;  $C_1 = \frac{C_M}{M} = \frac{0,5}{46} = 0,0109\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .  $C_0 > C_1$  ; donc la personne n'est pas autorisée à conduire.

**10.3.2 Définition des termes.**

- **Un catalyseur** est une espèce chimique qui peut augmenter la vitesse d'une réaction chimique sans intervenir dans son bilan ni dans son équilibre.
- **Une enzyme** est une protéine produite dans les êtres vivants. C'est un catalyseur très efficace et très spécifique des réactions chimiques intervenant dans l'organisme de ces êtres vivants.

10.3.3 Nous conserverons la même origine des dates qu'au 10.2

$V$  est constant à partir de  $t = t_{20} = 20\text{min}$ . Donc, de la même façon que dans 10.2, nous

pouvons écrire :  $t = 20 + \frac{C_{(20)} - C_{(t)}}{V}$ . Sachant que  $C_{(20)} = C_0$ , la relation précédente

permet de trouver la date pour laquelle  $C = C_1$ .

$$t_1 = 20 + \frac{C_0 - C_1}{V} = 20 + \frac{0,025 - 0,0109}{7,0 \cdot 10^{-5}} = 222\text{min}$$

La personne sera donc autorisée à prendre la volant à 3h 40min après avoir bu le vin.

**EXERCICE 11 :**

11.1 Diluer le milieu réactionnel et abaisser la température a pour conséquence de diminuer fortement la vitesse de la réaction, ce qui est nécessaire pour que l'eau oxygénée du prélèvement ne continue pas à se décomposer, pendant le dosage par la première réaction.

11.2 D'après l'équation-bilan, nous avons :

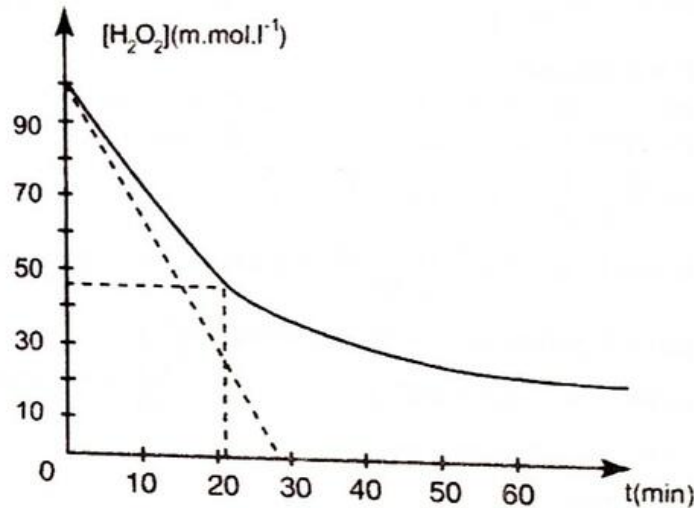
$$\frac{n_{(\text{MnO}_2)}}{2} = \frac{n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}}{5} \Leftrightarrow 5n_{(\text{MnO}_2)} = 2n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

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

avec  $V_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 10,0\text{ml}$  (volume de l'ajout) ;  $[\text{MnO}_4^-] = 2 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$  soit  $20\text{mmol.l}^{-1}$ , et en exprimant  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  en  $\text{mmol.l}^{-1}$  et  $V_{(\text{MnO}_4)}$  en ml, il vient  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 V_{(\text{MnO}_4)}$ . D'où le tableau.

t (min)	0	5	10	15	20	25	35	40	50	60
V (ml)	17,9	14,8	12,6	10,8	9,2	7,8	6,2	5,4	4,5	3,6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol.l <sup>-1</sup> )	89,5	74	63	54	46	39	31	27	22,5	18

### 11.3 Représentation graphique



11.4 Par définition, la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée est :  $V = -\frac{d}{dt} [\text{H}_2\text{O}_2]$  ; pour l'obtenir à la date  $t = 0$ , traçons la tangente à la courbe  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  au point d'abscisse  $t = 0$  et déterminons l'opposé de son coefficient directeur ; graphiquement nous avons :  $V = 3,1\text{m.mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Le temps de demi-réaction est celui pour lequel la concentration en eau oxygénée est devenue :  $1/2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 44,75\text{mmol.l}^{-1}$  ; graphiquement nous avons  $t_{1/2} = 21\text{min}$ .

11.5 D'après le tableau des potentiels standards d'oxydo-réduction, nous voyons que le couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  peut oxyder le couple  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  et est oxydé par le couple  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  puisque :  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2)$

En conséquence, les deux étapes suivantes sont possibles :

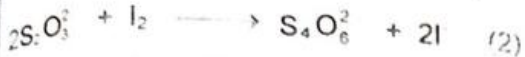
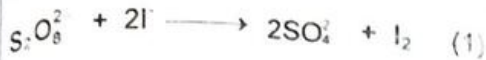
- Oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{3+}$  avec formation de  $\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$
- Oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

Le bilan des étapes a) et b) est le même que celui d'une action directe entre 2 molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , avec formation de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cependant, il se trouve que ces deux étapes sont plus faciles (c'est-à-dire plus rapides) que la dismutation directe, ce qui explique que la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  augmente la vitesse de réaction.

**EXERCICE 12 :**

Les équations de réactions :



12.1 La disparition complète des molécules  $I_2$  est reconnue par la disparition de la couleur bleue.

12.2 Chaque prélèvement est aussitôt refroidi par l'eau glacée parce que l'on veut arrêter l'évolution de la réaction.

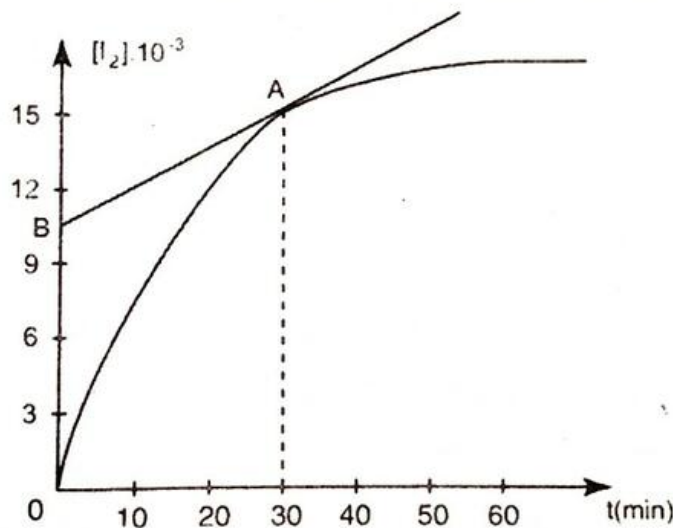
**12.3 Tableau et représentation graphique.**

A l'équilibre, nous avons d'après l'équation (2) :

$$2n_{I_2} = n_{S_2O_3^{2-}} \Leftrightarrow 2V_S [I_2] = V_{Na_2S_2O_3} [Na_2S_2O_3]$$

donc  $[I_2] = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times [Na_2S_2O_3]}{2V_S}$  avec  $V_S = 10\text{cm}^3$  ; d'où le tableau

t (min)	3	8	15	25	40	60
V (cm <sup>3</sup> )	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1
10 <sup>+3</sup> [I <sub>2</sub> ] (mol.l <sup>-1</sup> )	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1



**12.4 Vitesse de formation de  $I_2$  à  $t_1 = 30\text{min}$**

$$V_{(t_1)} = \frac{d[I_2]}{dt}; V(t) \text{ est le coefficient directeur de la tangente à } t = 30\text{min}$$

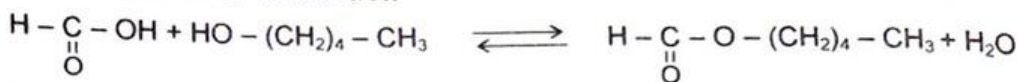
Au graphe de la fonction  $[I_2] = f(t)$ . Traçons cette tangente à la date  $t = 30\text{min}$  et mesurons sa pente, en choisissant deux points A et B ; Nous avons ; A(30 ;  $16,2 \cdot 10^{-3}$ ) ; B(0 ;  $11,1 \cdot 10^{-3}$ )

$$\text{Donc } V_{(t_1)} = \frac{(16,2 - 11,1) \cdot 10^{-3}}{30 - 0} = 0,17 \cdot 10^{-3} \quad V_{(t_1)} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

**EXERCICE 13 :**

13.1.1 La réaction entre un acide carboxylique et un alcool est une estérification. C'est une réaction lente, limitée et athermique.

### 13.1.2 Equation-bilan de la réaction



Le premier produit formé est un ester : le méthanoate de pent-1-yle  
Le second produit formé est l'eau.

#### 13.2.1

- L'enceinte isotherme permet de maintenir le milieu réactionnel à température constante. La température est un facteur cinétique de la réaction, et on veut éviter que sa valeur varie au cours de l'expérience.
- Pour augmenter la vitesse de réaction :
  - On utilise un catalyseur, l'acide sulfurique ;
  - On travaille à une température plus élevée que la température ambiante (80°C).

#### 13.2.2 Définition

La vitesse de formation de l'ester est la dérivée de la concentration en ester par rapport au temps. Avec les notations de l'énoncé, nous pouvons écrire :  $V_{(t)} = \frac{df(t)}{dt}$

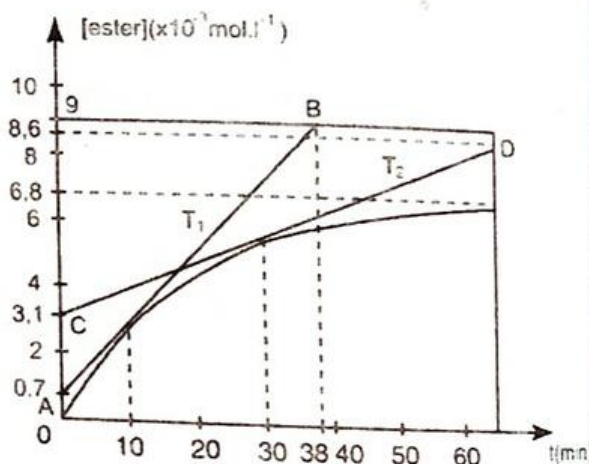
#### 13.2.3 Vitesses de formation d'ester à $t_1$ et $t_2$

D'après la définition ci-dessus, la valeur de la vitesse  $V_{(t)}$  est le coefficient directeur de la tangente au graphe de  $[\text{ester}] = f(t)$  au point d'abscisse  $t$ . Traçons donc les tangentes  $T_1$  et  $T_2$  respectivement aux points d'abscisses  $t_1 = 10\text{min}$  et  $t_2 = 30\text{min}$ .

Pour déterminer les coefficients directeurs de ces tangentes, nous utiliserons les couples des points suivants :

- A (0 ; 0,7.10<sup>-3</sup>) et B (38 ; 9,0.10<sup>-3</sup>) sur  $T_1$
- C (0 ; 3,1.10<sup>-3</sup>) et D (65 ; 8,6.10<sup>-3</sup>) sur  $T_2$

Nous avons donc :  $v_{(10\text{min})} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ;  $v_{(30\text{min})} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



13.2.4 Nous venons de voir que  $V_{(t_2)} < V_{(t_1)}$ . Plus généralement, l'allure de la courbe montre que le coefficient directeur de la tangente au graphe de  $[\text{ester}] = f(t)$  au point d'abscisse  $t$  diminue au cours du temps.  $V(t)$  est donc une fonction décroissante de  $t$ . De plus, ce graphe étant asymptotique à une droite horizontale, nous pouvons en conclure que  $V_{(t)}$  tend vers zéro quand  $t$  tend vers l'infini.

#### 13.2.5 Quantité de matière d'ester maximale formée.

Le volume du milieu réactionnel est  $V = 0,2\text{L}$ . La quantité de matière maximale d'ester que la réaction peut produire est donc :  $n_{\text{max}} = C_{\text{max}}V$  soit  $n_{\text{max}} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{mol}$

##### ▪ Rendement de la réaction

Les réactifs ont été introduits en quantités égales. D'après l'équation-bilan de la réaction, si la réaction était totale, la quantité théorique ( $n_{\text{th}}$ ) d'ester obtenue sera égale à la quantité alcool introduite,

soit  $n_{\text{th}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{mol}$  et le rendement  $r = \frac{n_{\text{max}}}{n_{\text{th}}} = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,68$   $r = 68\%$ .

**CHAPITRE 11****NIVEAUX D'ENERGIE DES ATOMES****A. COURS****1. LES SPECTRES ATOMIQUES**

1.1- les spectres d'émission.

Le spectre d'émission d'une source lumineuse S est l'ensemble des composantes monochromatiques de la lumière émise par S

1.2- Les spectres d'absorption.

Envoyons sur une substance A un faisceau de lumière blanche. En traversant A, certaines lumières monochromatiques sont absorbées. Si on analyse la lumière qui sort de A, on obtient un spectre d'absorption. Ce spectre est discontinu s'il comprend des raies noires correspondant aux lumières absorbées.

**2. POSTULATS DE BOHR**

- L'énergie d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées. A chaque valeur, correspond un état appelé **niveau d'énergie**.
- L'**état fondamental** correspond à l'énergie la plus faible. Tous les autres états sont des **états excités**.
- Une **transition** est le passage d'un niveau d'énergie à un autre. Les variations d'énergie ne peuvent prendre que les valeurs bien déterminées : elles sont **quantifiées**.

**3. INTERPRETATION ELECTRONIQUE DES TRANSITIONS**

Une radiation monochromatique de fréquence  $\nu$  transporte de l'énergie sous forme de photons d'énergie  $h\nu = h\frac{C}{\lambda}$  ( $h$  = constante de planck ;  $C$  = célérité). Un atome qui absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  voit son énergie augmenter de  $h\nu$  ( $\Delta E > 0$ ). Dans un état excité, l'atome a tendance à perdre un photon  $h\nu$  et passer à un niveau inférieur ( $\Delta E < 0$ ).

**4. LES NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ATOME D'HYDROGENE**

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}; n \in \mathbb{N}^*; E_0 = 13,6 \text{ eV}; 1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

- $E_0$  est l'**énergie d'ionisation** : qui est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.
- $E_n$  est l'énergie de l'atome dans la couche  $n$ ,  $n$  étant le nombre **quantique principal**.

**5. INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION**

Considérons un atome passant du niveau  $p$  au niveau  $n$  ( $n < p$ ), on a :

$$E_p - E_n = h\nu \text{ soit } -\frac{E_0}{p^2} + \frac{E_0}{n^2} = h\nu \Rightarrow E_0 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = h\nu \text{ avec } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Nous avons : } \frac{c}{\lambda} = \frac{E_0}{hc} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ soit } \frac{c}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$R_H = \frac{E_0}{hc}$  est appelé constante de Rydberg pour l'hydrogène.

**EVALUATION****APPLICATIONS IMMÉDIATES DU COURS**

- 1) Donner la structure électronique de l'atome d'hydrogène
- 2) Quand dit-on qu'un spectre d'émission est un spectre continu ?
- 3) Énoncer le postulat de Bohr.
- 4) Quelle est la valeur de la longueur d'onde limite de la série de Balmer ?
- 5) Placer sur le diagramme le niveau fondamental, le niveau d'ionisation, les trois premiers niveaux excités.
- 6) Quelle est la condition nécessaire pour qu'un atome absorbe un photon ?
- 7) Pourquoi les physiciens disent-ils que les niveaux d'énergie sont discrets ?
- 8) Quand dit-on qu'une radiation appartient au spectre visible ?
- 9) Établir l'expression de la formule de Balmer généralisée pour l'atome d'hydrogène.
- 10) Qu'appelle-t-on énergie d'ionisation pour un atome d'hydrogène ?

**B. ÉNONCÉ DES EXERCICES**

**Données :**

- Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s ;
- Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m/s
- $1\text{eV} = 1,60 \cdot 10^{-19}$  J ; •  $1\text{nm} = 10^{-9}$  m.

**EXERCICE 1 :**

Calculer la fréquence et la longueur d'onde de la radiation émise par un atome d'hydrogène lors de la transition du niveau 3 au niveau 2. Dans quelle partie du spectre se situe cette radiation ?

**EXERCICE 2 :**

Quelle est la longueur d'onde la plus courte des radiations que peut émettre un atome d'hydrogène excité ? Dans quelle partie du spectre se situe cette radiation ?

**EXERCICE 3 :**

Un électron d'énergie cinétique 11eV vient frapper un atome d'hydrogène à l'état fondamental. Que peut-on observer ?

**EXERCICE 4 :**

Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène ont pour expression  $E_n = -\frac{C}{n^2}$  ( $n \geq 1$ ).

- 4.1 Déterminer la constante C en précisant son unité et sa signification.
- 4.2 Montrer que toutes les radiations de la série de Paschen appartiennent au domaine des infrarouges dont les longueurs d'onde dans le vide sont comprises entre  $0,76\mu\text{m}$  et  $500\mu\text{m}$ .

**EXERCICE 5 :**

Indiquer si les affirmations suivantes sont exactes ou fausses en justifiant votre réponse éventuellement par un calcul.

- 5.1 La valeur de l'énergie de l'atome d'hydrogène au niveau 3 vaut  $-2,42 \cdot 10^{-19}\text{J}$ .
- 5.2 L'atome d'hydrogène peut avoir une énergie égale à  $-2,8\text{eV}$
- 5.3 Le spectre d'émission de l'hydrogène est continu.
- 5.4 Le niveau d'énergie 0eV correspond à l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (non excité).
- 5.5 L'atome d'hydrogène peut émettre la radiation de longueur d'onde dans le vide  $103\text{nm}$  en passant du niveau d'énergie 3 au niveau d'énergie 1.
- 5.6 L'énergie minimale d'un électron pouvant provoquer par choc l'excitation d'un atome d'hydrogène à partir de son état fondamental vaut  $10,2\text{eV}$ .

**EXERCICE 6 :**

L'atome de lithium a pour énergie de première ionisation  $E_1 = 5,3\text{eV}$ . On désigne par  $\lambda_{np}$  la longueur d'onde de la radiation émise lors de la transition du niveau d'énergie  $E_n$  au niveau d'énergie inférieur  $E_p$ . On donne  $\lambda_{2,1} = 671\text{nm}$  ;  $\lambda_{3,2} = 812\text{nm}$  ;  $\lambda_{4,1} = 323\text{nm}$

- 6.1 Déterminer les premiers niveaux d'énergie, le niveau zéro correspond au seuil d'ionisation.
- 6.2 On éclaire de la vapeur de lithium avec la lumière blanche, que peut-on prévoir ?
- 6.3 Un photon d'énergie  $1,85\text{eV}$  est absorbé par un atome de lithium au repos. La masse de l'atome de Li est  $1,16 \cdot 10^{-26}\text{Kg}$ .
  - 6.3.1 Quelle est la quantité de mouvement de ce photon ?
  - 6.3.2 Calculer l'énergie cinétique de recul de l'atome Li.

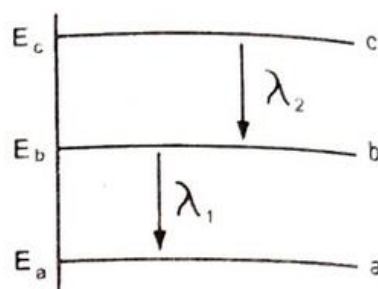
**EXERCICE 7 :**

- 7.1 Quelle est l'énergie correspondant au niveau fondamental de l'atome d'hydrogène ?
- 7.2 Une transition d'un niveau 4 à un niveau 2 peut-il se faire par absorption ou par émission d'un photon ? Quelle est l'énergie du photon ?
- 7.3 Lorsque l'atome d'hydrogène est dans son état fondamental, quelle est la plus grande longueur d'onde des radiations qu'il peut absorber ? A quel domaine spectral appartient cette longueur d'onde ?
- 7.4 Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ?

7.5 On envoie sur des atomes d'hydrogène dans l'état fondamental différents photons d'énergies respectives : 8,2eV ; 10,2eV ; 13,6eV ; 14,6eV. Quels sont les photons pouvant être absorbés ?

**EXERCICE 8 :**

La figure ci-contre représente un diagramme énergétique simplifié de l'atome de sodium : a est le niveau fondamental, b et c deux niveaux excités.



8.1 Lorsque l'atome passe de l'état excité b à l'état fondamental a, il émet un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_1 = 598\text{nm}$  ; lorsqu'il passe à l'état c à l'état b, il émet un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_2 = 568,8\text{nm}$ . Calculer, en explicitant bien votre raisonnement, la différence d'énergie  $E_c - E_a$  (en eV) entre les énergies des niveaux c et a.

8.2 Lorsque l'atome de sodium, initialement dans son état fondamental a, est éclairé par un faisceau laser intense, monochromatique, de longueur d'onde choisie, il peut passer directement de a à c en absorbant simultanément deux photons du faisceau laser, l'énergie totale étant conservée lors du processus dit « transition à deux photons ». A quelle longueur d'onde faut-il régler le rayonnement laser pour obtenir cette transition ? Exprimer  $\lambda$  en fonction de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$

**EXERCICE 9 :**

L'ion  $\text{He}^+$  ne comporte qu'un électron comme l'atome H. De ce fait, les longueurs d'ondes dans le vide des radiations que cet ion est susceptible d'émettre, s'expriment par une formule de

même type que la formule de Balmer généralisée :  $\frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}^+} \times \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$  avec  $n < p$ .

9.1 Sachant qu'au cours de la transition ramenant du niveau d'énergie 4 vers le niveau d'énergie 3, il y a émission d'une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 469\text{nm}$ , en déduire la constante  $R_{\text{He}^+}$ . Montrer en précisant l'état de référence que les niveaux d'énergie de l'ion

$\text{He}^+$  sont donnés par  $E_n = -\frac{54,4}{n^2}$  ( $E_n$  étant exprimé en eV).

9.2 En déduire l'énergie d'ionisation de  $\text{He}^+$  (c'est-à-dire l'énergie de deuxième ionisation de He). L'énergie de première ionisation de He est 24,5eV, pourquoi est-il plus difficile d'arracher le deuxième électron ?

9.3 Tracer le diagramme représentant les huit premiers niveaux d'énergie de  $\text{He}^+$  (l'échelle n'est pas à respecter).

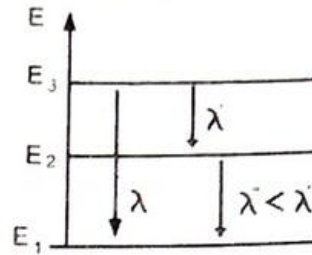
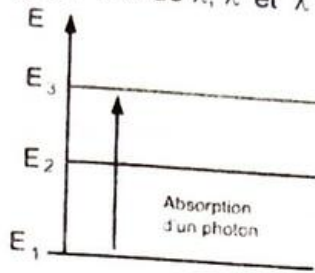
9.4 Sachant que pour l'atome H,  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ , tracer le diagramme représentant les quatre premiers niveaux d'énergie de H.

9.5 En comparant les diagrammes de  $\text{He}^+$  et de H, en déduire que le spectre de l'atome H est un sous-ensemble du spectre de  $\text{He}^+$  (on admettra que toutes les transitions sont permises pour  $\text{He}^+$ ). En particulier, préciser les transitions de  $\text{He}^+$  qui correspondent aux quatre radiations visibles émises par l'atome H.

Rappel : Les quatre radiations visibles pour l'atome H correspondent aux transitions  
 $3 \longrightarrow 2$  ;  $4 \longrightarrow 2$  ;  $5 \longrightarrow 2$  ;  $6 \longrightarrow 2$ .

**EXERCICE 10 :**

Un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde dans le vide  $\lambda$  est absorbé par des atomes d'hydrogène à leur état fondamental. En se stabilisant ces atomes émettent uniquement trois radiations de longueur d'onde  $\lambda, \lambda'$  et  $\lambda''$ . Avec  $\lambda'' < \lambda$ . Déterminer  $\lambda, \lambda'$  et  $\lambda''$ .



**EXERCICE 11 :**

11.1.1 Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \quad (E_0 = 13,6\text{eV}) ; n \in \mathbb{N}^*$$

Donner la signification de chaque terme dans cette formule.

11.2 On considère la transition d'un atome d'hydrogène du niveau d'excitation  $p$  au niveau d'excitation  $n$  ( $p > n$ )

11.2.1 Y a-t-il absorption ou émission du photon ? Pourquoi ?

11.2.2 Exprimer l'énergie du photon mis en jeu, en fonction de  $E_0, n$  et  $p$ .

11.2.3 Calculer  $E$  pour une transition du niveau 4 au niveau 2. Quelle est la longueur d'onde de la radiation ? A quel domaine spectral appartient cette radiation ?

11.3 On envoie sur des atomes d'hydrogène à l'état fondamental différents photons d'énergies respectifs : 10,2eV ; 12,1eV ; 14,6eV. Dire les photons qui peuvent être absorbés. Justifier la réponse.

**EXERCICE 12 :**

Les longueurs d'ondes, dans le vide, des radiations émises par l'atome d'hydrogène se calculent par la formule de Balmer généralisée  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , dans laquelle  $p$  est un entier supérieur ou égal à 1 et  $n$  est un entier supérieur à  $p$ .

12.1 Déterminer  $R_H$  sachant que l'énergie d'ionisation de l'atome H est 13,54eV

12.2 Quel est le photon le plus énergétique qui peut être émis par l'atome d'hydrogène, le caractériser par sa longueur d'onde  $\lambda_{\min}$ .

**G. SOLUTION DES EXERCICES**

**EXERCICE 1 :**

$$E_n - E_p = hv = E_0 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \Rightarrow v = \frac{E_0}{h} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$$v = \frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 4,56 \cdot 10^{14} ; v = 4,56 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- $\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{4,56 \cdot 10^{14}} = 0,658 \cdot 10^{-6}$ ;  $\lambda = 685 \text{ nm}$
- Pour la transition vers 2, on obtient la série de Balmer qui sont les raies visibles. Donc cette radiation se situe dans le spectre visible; en effet dans le visible,  $0,4 \mu\text{m} < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$ .

**EXERCICE 2 :**

De la relation  $\frac{C}{\lambda} = \frac{E_0}{hC} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ , nous pouvons dire que la plus courte des radiations correspond à la transition du niveau  $\infty$  au niveau 1. Donc :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hC} = \frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8} = 1,09 \cdot 10^7 \longrightarrow \lambda = 91,4 \text{ nm.}$$

Il s'agit d'une série de Lyman, donc cette radiation se situe dans le spectre ultraviolet.

**EXERCICE 3 :**

Déterminons les énergies qu'il faut apporter pour que l'atome effectue les transitions croissantes  $E_1 \longrightarrow E_2$ ,  $E_1 \longrightarrow E_3$ ,  $E_1 \longrightarrow E_4$ .

De la relation  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ , on trouve respectivement :

$$-3,5 + 13,6 = 10 \text{ eV}; \quad -1,51 + 13,6 = 12,09 \text{ eV}; \quad -0,85 + 13,6 = 12,75 \text{ eV}$$

- Donc l'électron d'énergie cinétique 11 eV peut provoquer la transition  $E_1 \longrightarrow E_2$  qui amène l'atome à son premier état excité.
- Au bout d'un intervalle de temps très court, l'atome se désexcite; on observe donc la transition décroissante  $E_2 \longrightarrow E_1$  au cours de laquelle l'énergie libérée se transfère sous forme d'un photon de longueur d'onde tel que  $\frac{hC}{\lambda} = E_2 - E_1$  par suite

$$\lambda = \frac{hC}{E_2 - E_1} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{10,2 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,22 \cdot 10^{-7}; \quad \lambda = 122 \text{ nm.}$$

**EXERCICE 4 :**

4.1  $E_n = -\frac{C}{n^2}$ , n étant sans unité; C s'exprime donc en J (ou en eV).

- Pour évaluer C, considérons le 3<sup>ème</sup> niveau d'énergie :  
 $C = -n^2 E_n = -3^2 \times (-2,42 \cdot 10^{-19}) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$
- Pour ioniser l'atome d'hydrogène, il faut lui donner au maximum l'énergie d'ionisation  $E_i = 0 - E_1$ , puisque le niveau d'ionisation a pour niveau d'énergie zéro par convention.  
Par suite,  $E_i = \frac{C}{1^2} = C$ . La constante C représente l'énergie d'ionisation.

4.2 Les radiations appartenant à la série de Paschen sont émises lors des transitions  $E_4 \longrightarrow E_3$ ;  $E_5 \longrightarrow E_3$ ; ...;  $E_\infty \longrightarrow E_3$ ;

Les photons émis ont donc leurs énergies comprises entre :

$$E_4 - E_3 = -C \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1,06 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ et } E_\infty - E_3 = \frac{C}{3^2} = 2,42 \cdot 10^{-19} \text{ J. On en déduira facilement}$$

que les longueurs d'onde des radiations émises sont comprises entre :

$$\lambda_1 = \frac{hC}{E_4 - E_3} = 1,87 \mu\text{m} \text{ et } \lambda_2 = \frac{hC}{E_\infty - E_3} = 0,32 \mu\text{m.}$$

Les radiations appartiennent donc au domaine des infrarouges.

## EXERCICE 5 :

$$5.1 \quad E_3 = \frac{23,6}{9} = -1,51 \text{ eV} = -2,42 \cdot 10^{-19} \text{ J. Donc affirmation exacte.}$$

$$5.2 \quad \text{Nous savons que } E_n = \frac{13,6}{n^2} \quad (n > 1 \text{ entier naturel}).$$

$$\text{Alors } 2,8 < \frac{13,6}{n^2} > n \quad \frac{13,6}{2,8} = 2,20 \notin \mathbb{N}; \text{ donc l'affirmation est fausse.}$$

5.3 Affirmation fautive car le spectre d'émission de l'hydrogène comprend un certain nombre de raies : c'est donc un spectre discontinu.

5.4 Affirmation fautive ; à l'état fondamental, le niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène est  $E_0 = -13,6 \text{ eV}$ .

$$5.5 \quad \lambda = \frac{hc}{E_3 - E_1} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{(1,51 + 13,6) \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 103 \text{ nm. Affirmation exacte.}$$

5.6 D'après 5.5 ; on peut exciter l'atome d'hydrogène grâce à une radiation de longueur d'onde dans le vide  $\lambda = 103 \text{ nm}$  en effectuant une transition.  $E_1 \rightarrow E_3$ . Donc l'affirmation est exacte.

5.7 L'énergie qu'il faut apporter pour qu'un atome d'hydrogène effectue la transition  $E_1 \rightarrow E_2$  est  $-3,4 + 13,6 = 10,2 \text{ eV}$  qui est l'énergie minimale d'un électron pouvant provoquer par choc l'excitation d'un atome d'hydrogène à partir de son état fondamental : affirmation exacte.

## EXERCICE 6 :

$$6.1 \quad E_1 = 0 - E_1, \text{ d'où } E_1 = -5,3 \text{ eV}$$

$$\frac{hc}{\lambda_{2,1}} = E_2 - E_1 \rightarrow E_2 = E_1 + \frac{hc}{\lambda_{2,1}} \text{ d'où } E_2 = -3,54 \text{ eV}$$

$$\frac{hc}{\lambda_{3,2}} = E_3 - E_2 \rightarrow E_3 = E_2 + \frac{hc}{\lambda_{3,2}} \text{ d'où } E_3 = -2,01 \text{ eV}$$

$$\frac{hc}{\lambda_{4,1}} = E_4 - E_1 \rightarrow E_4 = E_1 + \frac{hc}{\lambda_{4,1}} \text{ d'où } E_4 = -1,54 \text{ eV}$$

6.2 Remarquons que la radiation  $\lambda$  est visible et que l'état 1 est l'état fondamental. La vapeur de lithium est constituée d'atomes de lithium isolé que nous supposons à leur état fondamental. Parmi les photons apportés par la lumière blanche, on peut prévoir que les photons d'énergie  $\frac{hc}{\lambda_{2,1}}$  pourront exciter les atomes, en étant totalement absorbés, du niveau fondamental  $E_1$  au niveau  $E_2$ . la lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_{2,1}$  pourra donc être absorbée par les atomes Li

6.3.1 Le photon d'énergie  $E$  a pour quantité de mouvement :

$$p = \frac{E}{c} = \frac{1,85 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{3 \cdot 10^8} = 9,87 \cdot 10^{-28} \text{ Kg.m.s}^{-1}$$

6.3.2 Considérons le système photon-atome Li. Avant le choc, sa quantité de mouvement est celle du photon  $\vec{P}$ , puisque l'atome est immobile. Après le choc, la quantité de mouvement se conservant, l'atome a donc la même quantité de mouvement  $\vec{P}$  comme :

$$\left( \frac{pc}{mc^2} \right)^2 = \frac{p}{mc} = 8 \cdot 10^{-20} \ll 1. \text{ Les lois de la mécanique newtonienne restent valables pour l'atome Li. L'énergie cinétique } E_c \text{ de recul est donc :}$$

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{P^2}{m} = \frac{1}{2} \left( \frac{9,87 \cdot 10^{-28}}{1,16 \cdot 10^{-26}} \right)^2 = 4,20 \cdot 10^{-29} \text{ J} = 2,62 \cdot 10^{-10} \text{ eV}$$

**EXERCICE 7 :**

7.1 L'énergie correspondant à l'état fondamental est :  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

7.2 Une transition d'un niveau 4 au niveau 2 peut se faire par émission d'un photon  $h\nu$  tel que  $E_2 - E_4 = h\nu = -3,40 + 0,85 = -2,55 \text{ eV}$ .

7.3  $\lambda = \frac{hc}{E_n - E_1}$  ; la grande longueur d'onde correspond à une transition du niveau 1 au niveau 2

$$\text{donc, } \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{(3,40 + 13,6) \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,22 \cdot 10^{-7} ; \quad \lambda_{\text{max}} = 122 \text{ nm}$$

7.4 L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est  $E_0 = 13,6 \text{ eV}$

7.5 L'énergie minimale pouvant provoquer par choc l'excitation d'un atome d'hydrogène à partir de son état fondamental vaut  $10,2 \text{ eV}$  ; donc le seul photon pouvant être absorbé est le photon d'énergie  $8,2 \text{ eV}$ .

**EXERCICE 8 :**

8.1

- Pour le passage de l'état excité b à l'état a, on a :  $E_b - E_a = h\nu_1$  (1)
- Pour le passage de l'état excité c à l'état b, on a :  $E_c - E_b = h\nu_2$  (2)

$$(1) + (2) \Rightarrow E_c - E_a = h(\nu_1 + \nu_2) = hc \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right)$$

$$E_c - E_a = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \left( \frac{1}{589 \cdot 10^{-9}} + \frac{1}{568,8 \cdot 10^{-9}} \right) = 0,0687 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

$$E_c - E_a = \frac{0,0687 \cdot 10^{-17}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 4,29 \text{ eV} ; \quad E_c - E_a = 4,29 \text{ eV}$$

8.2 L'atome en passant de a à c absorbe simultanément deux photons, donc :

$$E_c - E_a = 2h\nu = \frac{2hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{2hc}{E_c - E_a} \text{ sachant qu'il y a conservation d'énergie, on a :}$$

$$E_c - E_a = 0,0687 \cdot 10^{-17} \text{ J et } \lambda = \frac{2 \times 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{0,0687 \cdot 10^{-17}} = 578,7 \cdot 10^{-9} ; \quad \lambda = 578,7 \text{ nm}$$

$$\bullet \quad E_c - E_a = hc \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) = \frac{2hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{2}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \Rightarrow \lambda = \frac{2\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$$

**EXERCICE 9 :**

$$9.1 \quad \frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}} \times \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \Rightarrow R_{\text{He}} = \frac{1}{\left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \lambda} \quad (1)$$

$$\text{Pour } n = 3 \text{ et } p = 4 ; \text{ on a : } \lambda = 469 \text{ nm} \Rightarrow R_{\text{He}} = 4,386 \cdot 10^7 \text{ USI}$$

9.2 Supposons une transition du niveau d'énergie n au niveau  $\infty$ , on a :  $E_\infty - E_n = h\nu$  or  $E_\infty = 0$  ;  $\Rightarrow E_n = -h\nu = -hc/\lambda$  (2)

A partir de (1) avec  $p \rightarrow \infty$ , on a :  $\frac{1}{\lambda} = \frac{R_{He}}{n^2}$

(2) devient ;  $E_n = hC \frac{R_{He}}{n^2} = \frac{6,63 \cdot 10^{34} \times 3 \cdot 10^8 \times 4,386 \cdot 10^7}{1,6 \cdot 10^{-19} \times n^2} = \frac{54,4}{n^2} \text{ eV}$ .

- L'état de référence ici est le seuil d'ionisation ( $E_\infty = 0$ )
- L'énergie d'ionisation donc  $E_1 = 54,4 \text{ eV}$
- Le premier électron est plus facile d'arracher que le second, car il subit la répulsion du second électron.

9.3 et 9.4

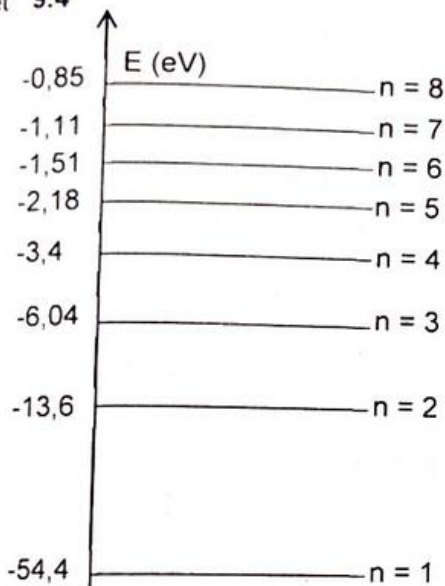


Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $He^+$

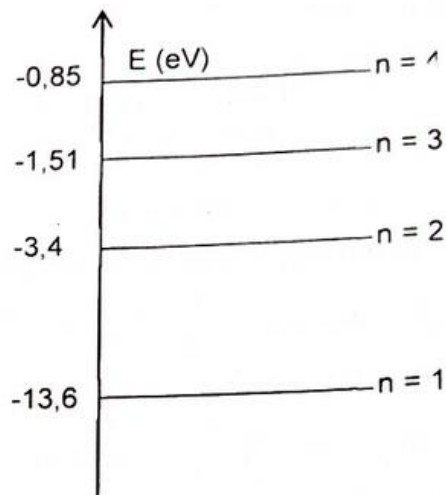


Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

9.5 Les niveaux 2, 4, 6 et 8 de  $He^+$  correspondent aux niveaux 1, 2, 3, et 4 de H. Lors des transitions de  $He^+$ :  $6 \rightarrow 4$ ;  $8 \rightarrow 4$ ;  $10 \rightarrow 4$ ;  $12 \rightarrow 4$ , les radiations émises correspondent aux raies visibles pour H. Le spectre de  $He^+$ , plus riche comprend de nombreuses autres raies visibles.

**EXERCICE 10 :**

- Le photon absorbé fait passer l'atome du niveau d'énergie  $E_1$  au niveau d'énergie  $E_n$ . L'énergie du photon absorbé est juste égale à  $E_n - E_1$ ; par suite,  $\lambda$  est tel que :  $\frac{hc}{\lambda} =$

$E_n - E_1$  (1)

- Les atomes d'hydrogène excités se stabilisent en émettant des photons lors de la transition décroissante. Remarquons qu'il est normal de retrouver dans le spectre d'émission la radiation de longueur d'onde  $\lambda$  qui correspond à la transition  $E_n \rightarrow E_1$ . Comme en plus de la radiation  $\lambda$ , deux autres radiations sont émises, cela signifie qu'entre  $E_n$  et  $E_1$ , il n'y a qu'un seul autre niveau d'énergie. Par suite  $n = 3$  (il faut remarquer que ce raisonnement suppose que toutes les transitions sont permises, ce qui est le cas pour l'atome d'hydrogène).

D'après (1)  $= E_3 - E_1 \rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_3 - E_1}$  ( $E_1 = -13,6 \text{ eV}$  et  $E_3 = -1,51 \text{ eV}$ ).

$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{34} \times 3 \cdot 10^8}{(1,51 + 13,6) \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}; \quad \lambda = 103 \text{ nm}$ .

- Les autres photons émis ont pour énergie  $\frac{hC}{\lambda'}$  et  $\frac{hC}{\lambda''}$  comme  $\lambda'' < \lambda'$ , les photons de plus grande énergie  $\frac{hC}{\lambda''}$  sont émis lors des transitions.  
 $E_2 \rightarrow E_1$  d'où  $\frac{hC}{\lambda''} = E_2 - E_1 \Rightarrow \lambda'' = \frac{hC}{E_2 - E_1}$   $\lambda'' = 122\text{nm}$ .
- Les photons correspondant à la radiation de longueur d'onde  $\lambda'$  sont émis lors des transitions  
 $E_3 \rightarrow E_1$  d'où  $\frac{hC}{\lambda'} = E_3 - E_1 \Rightarrow \lambda' = \frac{hC}{E_3 - E_1}$   $\lambda' = 657\text{nm}$ .

**EXERCICE 11 :****11.1 Signification des termes.**

- $E_n$  = Energie de l'atome d'hydrogène dans la couche  $n$  ;
- $E_0$  = Energie d'ionisation ;
- $n$  = nombre quantique principal.

11.2.1 Il y a émission de photons, car on part d'un niveau élevé à un niveau bas ( $p > n$ ).

**11.2.2 Expression de l'énergie du photon.**

$$E = E_p - E_n = -\frac{E_0}{p^2} + \frac{E_0}{n^2} = E_0 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

**11.2.3 Calcul de  $E_{4 \rightarrow 2}$ .**

$$E_{4 \rightarrow 2} = E_0 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 2,55 \text{ eV} \quad E_{4 \rightarrow 2} = 2,55 \text{ eV}$$

- Calcul de  $\lambda$**

$$E = hv = h \frac{C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hC}{E}; \lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{2,55 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,487 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \lambda = 487 \text{ nm}$$

- Cette radiation appartient au spectre visible car  $0,4 \mu\text{m} < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$ .

$$11.3 \quad E = E_0 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Les photons qui peuvent être absorbés sont ceux qui ont pour énergie 10,2eV, et 12,1eV car :

- 10,2eV correspond à la transition du niveau fondamental ( $n = 1$ ) au niveau 2 ( $p = 2$ );
- 12,1eV correspond à la transition du niveau fondamental ( $n = 1$ ) au niveau 3 ( $p = 3$ ).

**EXERCICE 12 :****12.1 Calcul de  $R_H$ .**

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_0}{hC} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow R_H = \frac{E_0}{hC}$$

$$\text{A.N : } R_H = \frac{13,54 \times 1,6 \cdot 10^{19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8} = 1,09 \cdot 10^{17} \quad R_H = 1,09 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-1}$$

12.2 Le photon le plus énergétique correspond à la transition ( $n = \infty$ ) à ( $p = 1$ )

$$\text{Donc } \frac{1}{\lambda_{\min}} = R_H > \lambda_{\min} = \frac{1}{R_H} \quad \lambda_{\min} = 91,7 \text{ nm}$$

## LEXIQUE

**Acide** : Entité susceptible de libérer un ou plusieurs protons au cours d'une réaction chimique.

**Acide faible** : Acide dont la réaction sur l'eau conduit à un équilibre chimique.

**Acide fort** : Acide dont la réaction sur l'eau est totale.

**Acide gras** : Acide organique dont la chaîne carbonée, saturée ou insaturée, comporte un nombre élevé d'atomes de carbone.

**Adsorption** : Fixation des réactifs par liaison chimique à la surface d'un solide.

**Alcane** : Hydrocarbure non cyclique ne comportant que des simples liaisons. Leur formule générale est  $C_nH_{2n+2}$

**Alcène** : Carbone d'hydrogène non cyclique comportant une ou plusieurs double (s) liaison (s). Sa formule générale est  $C_nH_{2n}$  avec une seule double liaison.

**Alcyne** : Carbone d'hydrogène non cyclique comprenant une (ou plusieurs) triple(s) liaison(s) formule générale  $C_nH_{2n-2}$  avec une seule triple liaison.

**Aldéhyde** : Composé comprenant le groupement fonctionnel  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

**Alkyle** : Groupement résultant formellement de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène à un alcane (formule générale :  $-C_nH_{2n+1}$ ).

**Amide** : Dérivé d'un acide carboxylique contenant l'enchaînement  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} \end{array}$

**Amine** : Composé organique contenant l'enchaînement  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{N} \end{array}$

**Ampholyte** : Nom désignant une entité qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple (exemple : l'eau est un ampholyte).

**Amphotère** : Adjectif caractérisant la propriété d'un ampholyte (l'eau a un caractère amphotère)

**Anhydre** : sans eau.

**Anhydride d'acide** : Dérivé d'un acide carboxylique contenant l'enchaînement  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} - \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

**Aromatique** : Composé organique dont la molécule comporte un cycle benzénique

**asymétrique** : Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone tétravalent lié à quatre atomes ou groupes tous différents.

**Autocatalyse** : Cas particulier du phénomène de catalyse où le catalyseur est l'un des produits de la réaction.

**Autoprotolyse** : Réaction d'échange de proton entre deux molécules identiques.

**Base** : Entité susceptible de capter un ou plusieurs protons au cours d'une réaction chimique.

**Base faible** : Base dont la réaction sur l'eau conduit à un équilibre chimique.

**Base forte** : Base dont la réaction sur l'eau est totale.

**Catalyse** : Phénomène permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique ou de l'orienter vers la formation de certains produits.

**Catalyse hétérogène** : phénomène de catalyse où le catalyseur est dans une phase différente de celle du milieu réactionnel.

**Catalyse homogène** : Phénomène de catalyse où le catalyseur est dans la même phase que les réactifs.

**Catalyseur** : Substance chimique permettant le phénomène de catalyse. Un catalyseur participe au mécanisme de la réaction mais n'apparaît pas dans l'équation-bilan.

**Chauffage à reflux** : Technique de chauffage d'un mélange liquide permettant de se recondenser dans le milieu réactionnel par contact avec les parois froides du réfrigérant, les vapeurs qui s'échappent.

**Chiralité** : Propriété de certaines molécules de ne pas être superposables à leur image dans un miroir.

**Chlorure d'acyle** : Dérivé d'un acide carboxylique contenant l'enchaînement  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$

**Chromatographie sur couche mince (C.C.M)** : Méthode de séparation de composés organiques ou minéraux basée sur leur différence de mobilité sur un support en papier ou en poudre dont l'une des extrémités trempe dans un solvant (éluant).

**Coefficient stœchiométrique** : Nombre placé devant la formule d'un réactif ou d'un produit dans l'équation-bilan d'une réaction chimique.

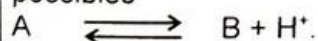
**Configuration** : Disposition relative des atomes ou des groupes constituant une molécule. Le passage d'une configuration à une autre nécessite de rompre au moins une liaison. Les différentes configurations d'une molécule sont isolables.

**Conformation** : L'une des géométries possibles d'une molécule engendrée par la libre rotation autour d'une liaison simple. Le passage d'une conformation à une autre se fait sans rupture de liaisons. Les différentes conformations d'une molécule ne sont pas isolables.

**Constante d'acidité** : Constante notée  $K_a$  caractérisant un couple acide / base en solution aqueuse. Cas particulier d'une constante de réaction.

**Constante d'une réaction** : Constante caractérisant un équilibre chimique auquel conduit une réaction se produisant en phase aqueuse.

**Couple acide / base** : Ensemble d'un acide A et d'une base B liés par les réactions possibles



**Détergent** : Produit permettant d'enlever les molécules de graisse sur une surface.

**Diastéréo-isomères** : Isomères de configuration sans qu'il y ait chiralité.

**Dismutation** : Cas particulier d'une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur sont de même composé.

**Electronégativité** : Tendance plus ou moins grande d'un atome à attirer les électrons d'une liaison.

**Electrophile** : qui aime les électrons. En pratique, c'est un adjectif caractérisant un site

déficitaire en électron à l'intérieur d'une entité.

**Electropositivité** : Tendance plus ou moins grande d'un atome à repousser les électrons de liaison.

**Enantiomères** : Composés dont les molécules sont symétriques par rapport à un plan (ou images l'une de l'autre dans un miroir).

**Entité** : Terme général désignant une particule, un atome, une molécule ou un ion.

**Enzyme** : Molécule de type protéinique qui catalyse les réactions biochimiques.

**Equation-bilan** : Ecriture symbolique traduisant la nature des réactifs et des produits d'une réaction ainsi que les proportions dans lesquelles ils réagissent ou se forment, en faisant abstraction du mécanisme de passage des premiers aux seconds.

**Equilibre chimique** : Etat d'un système chimique caractérisé par la coexistence, dans le milieu réactionnel, des produits et des réactifs d'une réaction chimique.

**Equivalence** : Etat d'une réaction chimique lorsque les réactifs ont été présentés dans les proportions stœchiométriques indiquées par l'équation-bilan de cette réaction.

**Esterification** : Réaction lente, limitée par la réaction inverse d'hydrolyse et quasi athermique entre un acide carboxylique et un alcool.

**Hémisynthèse** : Synthèse réalisée à partir d'un produit naturel, donc déjà élaboré, qui est simplement transformé.

**Hétérogène** : qui est formé d'éléments ou de parties de natures différentes.

**Homogène (solution)** : Solution dont la composition est la même en tous les points une solution est rendue homogène par agitation.

**Huile essentielle** : Mélange de produits organiques volatils obtenus par hydrodistillation de substances aromatiques d'origine végétale.

**Hydrolyse** : Réaction lente, limitée par la réaction inverse d'estérification et quasi athermique entre un ester et l'eau.

**Hydrophile** : Littéralement : « qui aime l'eau » ; en pratique : adjectif s'appliquant au

Site d'une entité ayant très peu d'affinité avec l'eau.

**Indicateur coloré** : couple de composés chimiques dont les membres sont responsables de colorations différentes des solutions. Il existe des indicateurs acido-basiques, mais aussi pour l'oxydoréduction, etc. le « virage » de l'indicateur coloré doit marquer le passage par l'équivalence.

**Isomères** : Composés ayant même formule brute mais des formules développées différentes.

**Liaison polarisée** : liaison pour laquelle les barycentres des charges positives et des charges négatives des atomes qu'elle unit ne coïncident pas. Une liaison est polarisée lorsqu'elle unit deux atomes d'électronégativités différentes.

**Lipophile** : Littéralement : « qui aime la graisse » ; en pratique : adjectif s'appliquant au site d'une entité ayant une grande affinité avec les chaînes carbonées.

**Micelle** : agglomérat d'une particule de graisse et d'ions carboxylate, la partie hydrophile de ces derniers étant dirigée vers l'extérieur.

**Molécule polaire** : Molécule pour laquelle les barycentres de charges positives et des charges négatives des atomes la constituant ne coïncident pas. Une condition nécessaires mais non suffisante pour qu'une molécules soit polaire et qu'elle contienne des liaisons polarisées.

**Nucléophile** : Littéralement : « qui aime les noyaux » ; en pratique : adjectif caractérisant un site excédentaire en électron à l'intérieur d'une entité.

**Phase** : Milieu limité par une surface ; en pratique : phase solide, phase liquide et phase gazeuse.

**Prépondérante (réaction)** : lorsque plusieurs équilibres chimiques peuvent se produire simultanément, la réaction prépondérante est celle dont la constante de réaction est très supérieure aux autres.

**Produits d'une réaction chimique** : Composés chimiques formés lors de la

réaction. Ils sont à droite de la flèche (simple ou double) dans l'équation - bilan.

**Quantitative (réaction)** : Equilibre chimique qui est très déplacé dans le sens de formation des produits, c'est-à-dire dont la constante de réaction à une valeur très élevée.

**Racémique** : mélange équimolaire des deux Enantiomères d'un composé.

**Réactifs d'une réaction chimiques** : composés chimiques qui réagissent. Ils sont à gauche de la flèche (simple ou double) dans l'équation-bilan.

**Réactif limitant d'une réaction** : réactif qui est en défaut pour une réaction chimique donnée (les autres réactifs sont alors en excès).

**Recristallisation** : Technique de purification d'un composé par dissolutions et précipitations successives.

**Relargage** : Opération consistant à séparer un savon d'une solution aqueuse par ajout d'une solution chlorure de sodium (saumure) dans laquelle il est beaucoup moins soluble.

**Saponification** : réaction lente et totale entre un ester et une base forte.

**Savon** : Produit de la saponification d'un corps gras d'origine naturelle (huile ou graisse) par une base forte.

**Solution tampon** : solution dont le pH varie peu que ce soit par ajout d'un peu d'acide ou de base ou par dilution même importante.

**Spectrophotométrie** : Technique qualitative et quantitative consistant à mesurer l'absorption d'une lumière de longueur d'onde donnée par une solution placée dans la cuve d'un spectrophotométrie.

**Standardisation d'un pH-mètre** : Opération utilisant en général deux solutions tampon de pH connu et ayant pour but le réglage de cet appareil.

**Tensio-actif** : Propriété d'un savon diminuant les forces existant entre un tissu et les saletés, permettant ainsi son nettoyage.

**BACCALAUREAT « C et D » - SESSION 2012****Exercice 1 : Chimie organique – 6 points**

**1) QCM :** Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous

- 1.1) Le groupe caractéristique d'une amine a une structure :  
 a) tétraédrique ;      b) pyramidale ;      c) plane.
- 1.2) L'oxydation ménagée d'un alcool donne un aldéhyde si c'est un :  
 a) alcool primaire ;      b) alcool secondaire ;      c) alcool tertiaire

**2) Nomenclature**

- 2.1) Nommer chacun des composés de formules semi-développées suivantes :  
 a)  $C_6H_5NHCOCH_3$  ;      b)  $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$
- 2.2) Ecrire la formule semi-développée de chacun des composés suivants :  
 a) 2,4-diméthylhexan-3-one ;      b) Acide 2-amino-4-méthylpentanoïque
- 3) Un alcène A présente deux stéréoisomères. Son hydratation produit un seul composé B qui renferme 21,6% en masse d'oxygène.
- 3.1) Déterminer la formule brute de B et écrire toutes ses formules semi-développées possibles correspondant à des alcools.
- 3.2) Choisir parmi ces formules, celle qui correspond le mieux aux données de l'énoncé. Justifier ce choix.
- 3.3) Nommer les deux stéréoisomères de A.
- 3.4) Quel autre alcène peut, par hydratation, conduire de façon majoritaire au même composé ?
- 4) Un acide  $\alpha$ -aminé C a pour formule brute  $C_3H_7O_2N$ .
- 4.1) Donner sa formule semi-développée et son nom en nomenclature systématique.
- 4.2) Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?
- 4.3) Donner les configurations D et L du composé C en représentation de Fischer.
- 4.4) Qu'est-ce qu'un zwitterion ? Ecrire les équations-bilan montrant le caractère ampholyte du zwitterion issu du composé C.

**Exercice 2 : Chimie générale – 4 points**

L'hydrolyse d'un ester de formule  $C_5H_{10}O_2$  donne un alcool A de formule  $C_4H_{10}O$  et un produit B.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner la fonction et le nom de B.
- 2) Cette réaction a été réalisée à  $100^\circ C$ . La variation de la concentration C de l'ester avec le temps t est consignée dans le tableau ci-dessous :

T(en h)	0	4	10	20	40	70	100	120	150	160
C(en mol/l)	1	0,85	0,75	0,62	0,54	0,53	0,515	0,51	0,50	0,50

- 2.1) Représenter graphiquement la variation de la concentration de l'ester en fonction du temps.  
 Echelle : 1cm pour 10h ; 1cm pour  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

- 2.2) Définir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'ester. Déterminer graphiquement les valeurs de cette vitesse aux instants  $t_1 = 20h$  et  $t_2 = 60h$ . Conclure.
- 2.3) Déterminer graphiquement la concentration molaire de l'ester à l'instant  $t = 30h$ . En déduire la concentration molaire du produit B.

### Exercice 3 : Acides et Bases – 6 points

**Données** : produit ionique de l'eau,  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ C$ .

Masses molaires atomiques (en  $g/mol$ ) :  $H : 1 ; C : 12 ; O : 16$ .

**1) QCM** : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous

1.1) Le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C$  (avec  $C$  comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-1} mol/l$ ) est :

- a)  $pH = 14 + \log C$  ;                      b)  $pH = 14 - \log C$  ;                      c)  $pH = -\log C$ .

1.2) Dans un dosage acide faible / base forte, le pH à  $25^\circ C$  du point d'équivalence est :

- a) inférieur à 7,0 ;                      b) supérieur à 7,0 ;                      c) égal à 7,0.

2) L'acide benzoïque de formule  $C_6H_5COOH$  est un solide blanc peu soluble dans l'eau.

2.1) On dispose d'une solution A d'acide benzoïque de concentration  $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ .

2.1.1) Qu'est-ce qu'un acide selon Brønsted ? Donner la formule de l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque.

2.1.2) Quelle est la masse d'acide benzoïque utilisée pour préparer 200ml de solution A ?

2.1.3) Le pH de la solution A est 3,1. S'agit-il d'un acide fort ou d'un acide faible ? Justifier la réponse.

2.1.4) Le  $pK_A$  du couple acide benzoïque / ion benzoate est  $pK_A = 4,20$  à  $25^\circ C$ .

2.1.4.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2.1.4.2) Quelle est la valeur de la constante de réaction  $K_A$  correspondante ?

2.1.4.3) Quelle est l'espèce chimique (acide benzoïque ou ion benzoate) prédominante dans la solution étudiée ( $pH = 3,1$ ) ? Justifier.

2.2) Dans un volume  $V_A = 20,0ml$  de solution A, on verse progressivement une solution B d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} mol/l$

2.2.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde.

2.2.2) Cette réaction est-elle totale ? Pourquoi ?

2.2.3) Le pH à l'équivalence (à  $25^\circ C$ ) est-il inférieur, égal ou supérieur à 7 ? Justifier sans calcul.

2.2.4) Déterminer le volume  $V_{BE}$  de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Donner sans calcul, la valeur du pH du mélange pour  $V_B = V_{BE}/2$ .

2.3) On mélange un volume de solution A et un autre volume de solution B d'éthylamine de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ . L'éthylamine est une base faible de formule  $C_2H_5NH_2$  dont l'acide conjugué est l'ion éthylammonium de formule  $C_2H_5NH_3^+$ . Le  $pK_A$  de ce couple est  $pK_A' = 10,7$ .

2.3.1) Placer sur une échelle de  $pK_A$  les couples acide/base en présence dans le mélange.

2.3.2) En déduire la réaction la plus probable et écrire son équation-bilan.

2.3.3) Cette réaction est-elle totale ? Justifier.

**Exercice 4 : Type expérimental – 4 points**

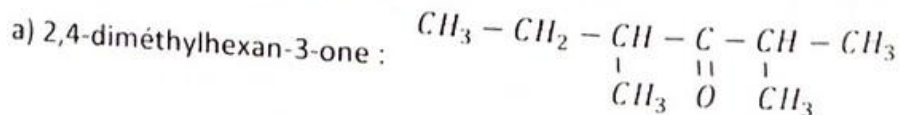
- 1) A partir d'une solution  $S_0$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_0 = 1 \text{ mol.l}$ , on veut préparer  $100 \text{ cm}^3$  de solution  $S_1$  de concentration molaire  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}$ , par dilution dans l'eau distillée.
- 1.1) Quel volume  $V_0$  de la solution  $S_0$  faut-il prélever ?
- 1.2) Décrire en quelques lignes le mode opératoire, en précisant la verrerie utilisée.
- 2) On utilise la solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique précédente pour doser une solution aqueuse d'éthylamine,  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$   
 Pour cela, on prélève  $20 \text{ cm}^3$  de solution d'éthylamine dans laquelle on verse progressivement la solution  $S_1$ .  
 Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange pendant le dosage.
- 2.1) Faire le schéma annoté du montage expérimental utilisé.  
 Pour que le dosage soit précis, quelle précaution importante faut-il prendre sur le pH-mètre avant la manipulation ?
- 2.2) On obtient l'équivalence acido-basique lorsqu'on a versé  $40 \text{ cm}^3$  de solution acide.
- 2.2.1) Que représente l'équivalence acido-basique ?
- 2.2.2) Déterminer la concentration molaire de la solution d'éthylamine.
- 3) On réalise maintenant un mélange de  $30 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique et  $20 \text{ cm}^3$  de la solution d'éthylamine précédente. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 10,3 à  $25^\circ\text{C}$ .
- 3.1) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.
- 3.2) En déduire le  $pK_A$  du couple formé par l'éthylamine et son acide conjugué.

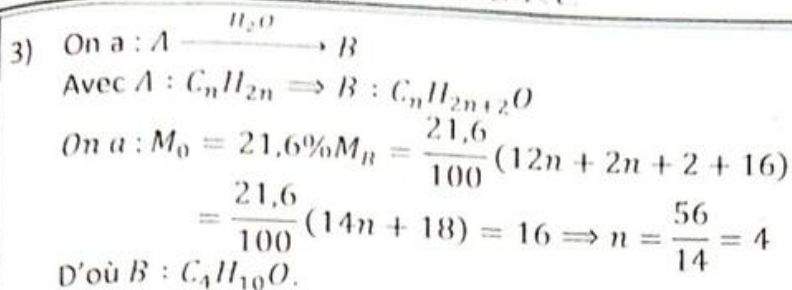
**CORRIGÉ****Exercice 1 : Chimie organique****1) QCM**

- 1.1) b) pyramidale.
- 1.2) a) alcool primaire

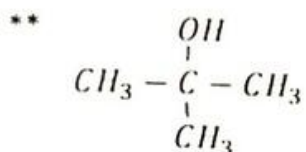
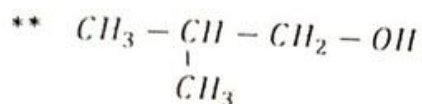
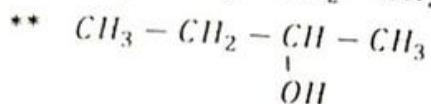
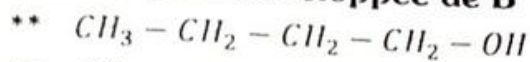
**2) Nomenclature****2.1) Noms des composés**

- a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$  : N-phényléthanamide
- b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  : 2-méthylpropanoate d'éthyle.

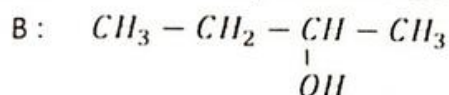
**2.2) Formule semi-développée**



\* **Formules semi-développée de B**

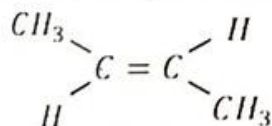


**3.2) Formule correspondant aux données**

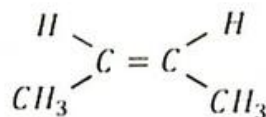


**Justification :** B est issu d'un alcène symétrique (seul alcène dont l'hydrogénation donne un produit).

**3.3) Noms des stéréoisomères de A**

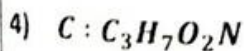
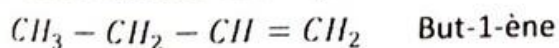


(E) but-2-ène



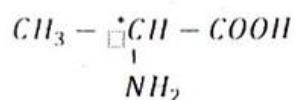
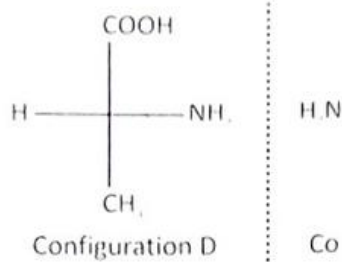
(Z) but-2-ène

**3.4) Autre alcène susceptible de conduire au même composé B**



**4.1) Formule semi-développée et nom**

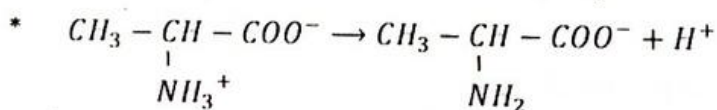
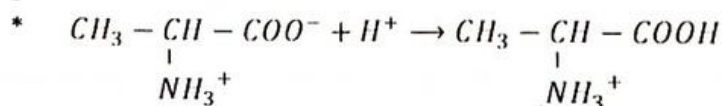
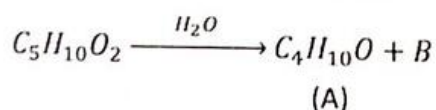
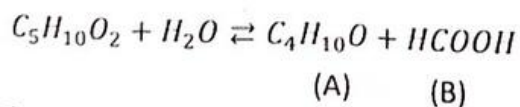
Acide 2-aminopropanoïque



4.2) Oui cette molécule est chirale car elle possède un carbone asymétrique (noté C\*).

**4.3) Configurations**

**4.4) Zwitterion** : ion dipolaire, comportant à la fois une charge positive et une charge négative.

**\* Equations-bilan****Exercice 2 : Chimie générale****1) Equation-bilan**

(B) est un acide carbonique appelé acide méthanoïque

2)  $\theta = 100^\circ\text{C}$

### 2.1) Représentation graphique

2.2)

\* Vitesse volumique instantanée de disparition de l'ester

$$V_t = - \left( \frac{d[C_5H_{10}O_2]}{dt} \right)$$

= opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.

\* Détermination graphique de la vitesse instantanée

\*\* A  $t_1 = 20\text{h}$ ,

$$\text{on a : } V_{t_1} = \frac{HT_1}{T_2H'}$$

$$= - \frac{0,45 - 0,77}{40 - 0}$$

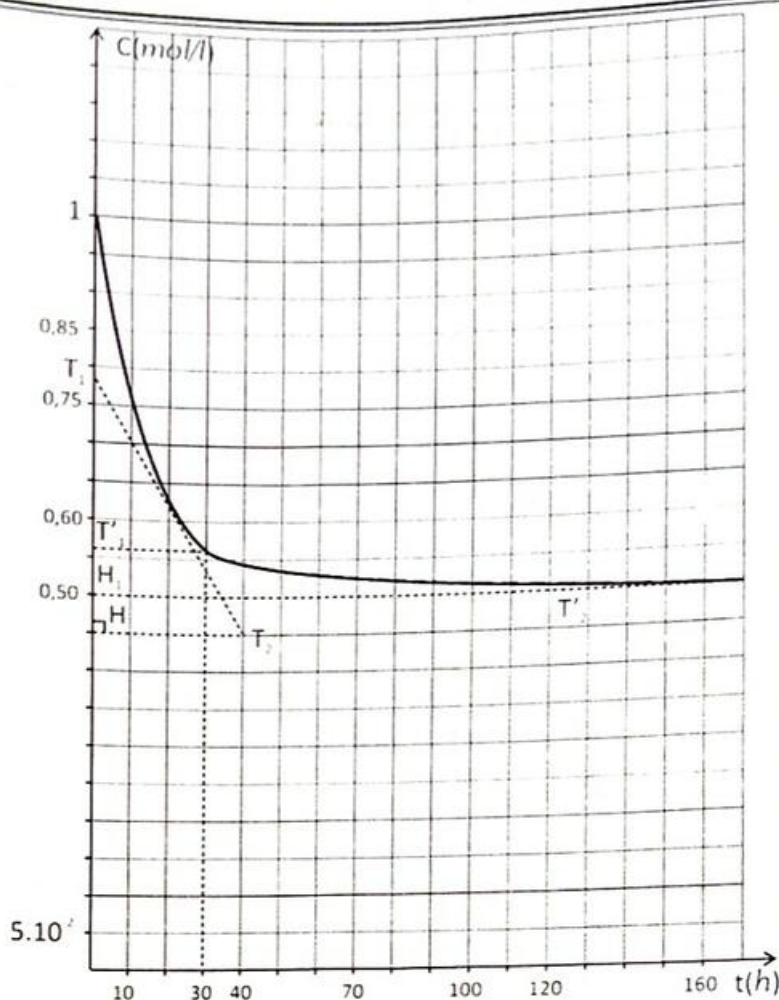
$$= 0,008\text{mol/l/h}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_{t_1} = 8,0 \cdot 10^{-3}\text{mol/l/h}}$$

\*\* A  $t_2 = 60\text{h}$ , on a :

$$V_{t_2} = \frac{H'T'_1}{T'_2H'} = - \left( \frac{0,50 - 0,55}{125 - 0} \right) = 0,0004 \Rightarrow \boxed{V_{t_2} = 4 \cdot 10^{-4}\text{mol/l/h}}$$

**Conclusion :** la vitesse instantanée de disparition de l'ester diminue quand le temps croit.



### 2.3) Détermination graphique de la concentration molaire

\* Sur le graphe, on a :  $t = 30\text{h} \Rightarrow C = 0,56\text{mol/l}$

D'où  $[C_5H_{10}O_2]_{t=30} = 0,56\text{mol/l}$

\* Concentration molaire de B

$$[B] = [C_5H_{10}O_2]_{t=0} - [C_5H_{10}O_2]_{t=30} = 1 - 0,56 = 0,44 \Rightarrow \boxed{[B] = 0,44\text{mol/l}}$$

### Exercice 3 : Acides et Bases

1) QCM

1.1) : a)  $pH = 14 + \log C$

1.2) : b) supérieur à 7,0.

2) Acide benzoïque :  $C_6H_5COOH$

2.1)  $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{mol/l}$

**2.1.1) Acide** : espèce chimique susceptible de céder un proton  $H^+$  au cours d'une réaction chimique.

\* **Formule de l'ion benzoate** :  $C_6H_5COO^-$

**2.1.2) Masse d'acide benzoïque**

$$V_A = 200ml$$

$$\text{On a : } C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m_A}{M_A V_A} \Rightarrow m_A = C_A M_A V_A$$

$$\text{Avec } M_A = 7 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16 = 122g/mol$$

$$\text{D'où } m_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 122 \times 200 \cdot 10^{-3} = 0,244 \Rightarrow \boxed{m_A = 0,244g}$$

2.1.3)  $pH = 3,1$  ;  $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} mol/l$

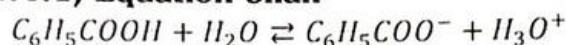
$$\text{On a : } pH = 3,1 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,1} = 8 \cdot 10^{-4} mol/l \Rightarrow [H_3O^+] < C_A ;$$

$A$  n'est pas totalement ionisé.

$\Rightarrow A$  est un acide faible.

**2.1.4)  $pK_A = 4,20$**

**2.1.4.1) Equation-bilan**



**2.1.4.2) Constante de réaction**

$$\text{On a : } K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,2} = 6,31 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \boxed{K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}}$$

**2.1.4.3) Espèce chimique prédominante**

$$\text{On a : } pH = 3,1 < 4,20 = pK_A \Rightarrow pH < pK_A$$

$\Rightarrow$  La forme acide ( $C_6H_5COOH$ ) est prédominante.

**2.2)  $V_A = 20,0ml$  ;  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} mol/l$**

**2.2.1) Equation-bilan** :  $C_6H_5COOH + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$

**2.2.2)**

\* Cette réaction est totale

\* Cette réaction met en jeu deux couples acide/base :

$$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^- ; K_A = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ et } H_2O/HO^- ; K'_A = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \Delta K_A = K_A - K'_A = 6,3 \cdot 10^{-5} - 10^{-14} \approx 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$\Rightarrow \Delta pK_A = 4,2$  ; cette différence est très grande : la réaction est donc totale.

2.2.3) A l'équivalence, on a  $pH > 7$

Il y a prédominance des ions  $C_6H_5COO^-$  base conjuguée de  $C_6H_5COOH$

2.2.4) On a :  $n_A = n_B \Rightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$

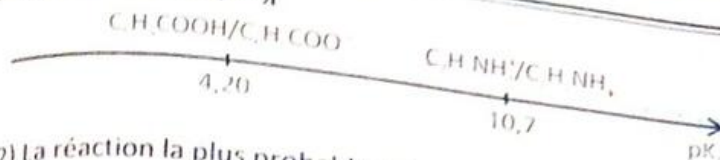
$$\Rightarrow V_{BE} = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{2 \cdot 10^{-2}} = 10ml \Rightarrow \boxed{V_{BE} = 10ml}$$

$$* \text{ On a : } V_B = \frac{V_{BE}}{2}$$

$\Rightarrow$  c'est le pH à la demi-équivalence :  $pH = pK_A = 4,20$  ;  $\boxed{pH = 4,20}$

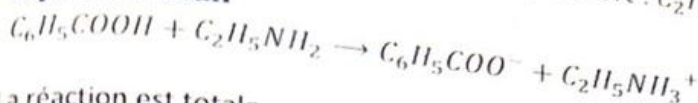
2.3)  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} mol/l$  ;  $pK_A' = 10,7$

### 2.3.1) Echelle de $pK_A$



2.3.2) La réaction la plus probable est celle entre l'acide le plus fort ( $pK_A$  le plus faible :  $C_6H_5COOH$ ) et la base la plus forte ( $pK_A$  le plus fort :  $C_2H_5NH_2$ ).

• **Equation-bilan**



2.3.3) La réaction est totale

On a :  $\Delta pK_A = pK_{A'} - pK_A = 10,7 - 4,20 \Rightarrow \Delta pK_A = 6,50$  ; cette différence est grande.

### Exercice 4 : Type expérimental

1) Solution  $S_0$  :  $C_0 = 1 \text{ mol/l}$

Solution  $S_1$  :  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ;  $V_1 = 100 \text{ ml}$ .

1.1)  $V_0 = ?$

Au cours de la dilution, on a :

$$n_0 = n_1 \Rightarrow C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow \boxed{V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0}} ; \text{A.N. : } V_0 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 100}{1} = 5 \text{ ml} \Rightarrow \boxed{V_0 = 5 \text{ ml}}$$

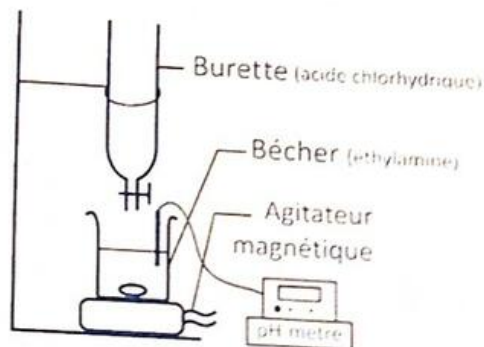
1.2) Mode opératoire

A l'aide d'une pipette (munie d'une poire) on prélève 5ml de solution  $S_0$  qu'on verse dans une fiole jaugée de 100ml. On complète ensuite la solution avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Puis on homogénéise la solution.

2) Ethylamine :  $C_2H_5NH_2$  ;  $V_0 = 20 \text{ cm}^3$

2.1) Schéma du montage

Dosage précis : il faut au préalable étalonner le pH-mètre.



2.2)  $V_1 = 40 \text{ cm}^3$

2.2.1) Equivalence acido-basique

Etat du mélange où le nombre de moles  $n_A$  d'acide versé est égal au nombre de moles  $n_B$  de base en solution :  $n_A = n_B$

2.2.2) Concentration molaire d'éthylamine

$$\text{On a : } n_1 = n_B \Rightarrow C_1 V_1 = C_B V_B$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{C_1 V_1}{V_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 40}{20} = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow \boxed{C_B = 0,1 \text{ mol/l}}$$

3) Solution  $S_1$  :  $V'_1 = 30 \text{ cm}^3$  ;  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Ethylamine :  $V'_B = 20 \text{ cm}^3$  ;  $C_B = 0,1 \text{ mol/l}$  ;  $pH = 10,3$

**3.1) Concentrations molaires**

**Espèces chimiques en solutions :**  $H_3O^+$  ;  $HO^-$  ;  $Cl^-$  ;  $C_2H_5NH_2$  ;  $C_2H_5NH_3^+$  ;  $H_2O$ .

$$* [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,3} = 5 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$* [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [HO^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$* [Cl^-] = \frac{C_1 V'_1}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 30}{20 + 30} = 3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow [Cl^-] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$* \text{Equation d'électroneutralité : } [C_2H_5NH_3^+] + [H_3O^+] = [HO^-] + [Cl^-]$$

$$\text{Or } [Cl^-] \gg [HO^-] \gg [H_3O^+] \Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] = [Cl^-]$$

$$\Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

\* **Equation de la conservation de la matière :**

$$[C_2H_5NH_2]_i = [C_2H_5NH_2] + [C_2H_5NH_3^+]$$

$$\Rightarrow [C_2H_5NH_2] = [C_2H_5NH_2]_i - [C_2H_5NH_3^+]$$

$$= \frac{C_B V_B}{V'_1 + V_B} - [C_2H_5NH_3^+] = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{(30 + 20) \cdot 10^3} - 3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow [C_2H_5NH_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$3.2) pK_A = pH - \log \frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} = 10,3 - \log \frac{10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}} = 10,78 \Rightarrow pK_A = 10,78$$

**BACCALAUREAT « C et D » - SESSION 2013****Exercice 1 : chimie organique – 6 points**

- 1) QCM : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :
- 1.1) Deux énantiomères sont des isomères :
    - a) de constitution ;
    - b) de conformation ;
    - c) de configuration.
  - 1.2) En solution aqueuse, le zwitterion est majoritaire devant l'anion et le cation :
    - a) en solution acide ;
    - b) en solution neutre ;
    - c) en solution basique.
- 2) Trois flacons numérotés 1, 2 et 3 qui ont perdu leur étiquette, contiennent l'un une solution aqueuse de 2-méthylbutan-1-ol, l'autre une solution aqueuse de propan-2-ol et le troisième une solution aqueuse d'acide 2-aminopropanoïque. Pour identifier ces solutions, on procède à une série d'identification qui donnent les résultats suivants :
- \* dans le flacon 1 : le papier pH humide rougit ;
  - \* dans le flacon 2 : il y a décoloration d'une solution de permanganate de potassium acidifiée et production d'un composé A qui réagit avec le réactif de Tollens ;
  - \* dans le flacon 3 : il y a décoloration d'une solution de permanganate de potassium acidifiée et production d'un composé B qui réagit avec le 2,4-DNPH et non avec le réactif de Tollens.
- 2.1) Identifier, en le justifiant, la solution contenue dans chaque flacon.
  - 2.2) Ecrire les formules semi-développées des composés A et B formés respectivement dans les flacons 2 et 3.
  - 2.3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du composé B.
  - 2.4) L'oxydation poussée du 2-méthylbutan-1-ol donne un composé A' qui rougit le papier pH humide. Par la suite, le composé A' réagit avec le pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ) pour donner un composé C. une partie du composé C réagit avec une solution de butan-2-ol pour donner un composé D. La seconde partie du composé C réagit avec une solution d'éthanamine pour donner un composé E.
    - 2.4.1) Ecrire la formule semi-développée du composé C et préciser son nom.
    - 2.4.2) Ecrire les équations-bilan des réactions de formation de D et E.
    - 2.4.3) Nommer les composés D et E.
  - 2.5) Deux molécules d'acide 2-aminopropanoïque, encore appelé alanine, réagissent entre elles pour donner un peptide.
    - 2.5.1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction, en mettant en évidence la liaison peptidique.
    - 2.5.2) Donner le nom du peptide ainsi formé.

**Exercice 2 : chimie générale – 4 points**

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :

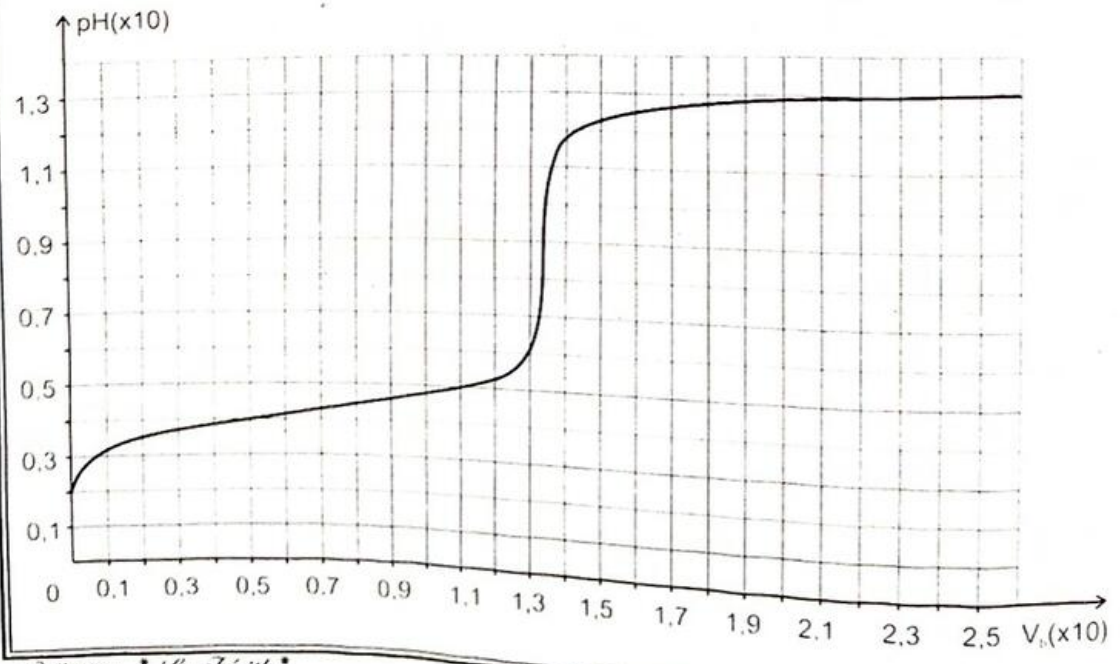
$$E_n = -E_0/n^2 \text{ avec } E_0 = 13,6 \text{ eV.}$$

- 1) Que représente  $n$  ? Donner sa plus petite et sa plus grande valeur.
- 2) Définir l'énergie d'ionisation. Quelle est sa valeur en eV ?
- 3) Comment appelle-t-on le passage d'un niveau  $n$  à un niveau  $n + 2$  ?
- 4) Calculer, en eV, l'énergie du niveau fondamental.
- 5) Un atome d'hydrogène stable est excité et passe au niveau 4.
  - \* Quelle est, en eV, la valeur de l'énergie reçue ?

- \* Quelle énergie supplémentaire doit recevoir cet atome pour s'ioniser ?
- 6) Un atome d'hydrogène se désexcite vers le niveau 2. L'énergie émise est la plus petite de la série correspondante.
- 6.1) \* Combien y a-t-il de séries d'émission ?  
\* A quelle série appartient cette émission ?
- 6.2) Calculer la longueur d'onde émise.
- 7) On envoie sur un atome d'hydrogène une radiation de fréquence  $\gamma_0 = 2.10^{15} Hz$ . Cette radiation est-elle absorbée ? Justifier.  
Données :  $h = 6,63.10^{-34} J.s$  ;  $C = 3.10^8 m/s$  ;  $1eV = 1,6.10^{19} J$

**Exercice 3 : acides et bases – 6 points**

- 1) **QCM** : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :  
Si on rajoute 10ml d'eau distillée à 50ml d'une solution tampon de  $pH = 3,5$  ; son pH :  
i) augmente ;  
ii) baisse ;  
iii) reste constant.
- 2) On dispose d'une solution d'acide benzoïque ( $C_6H_5COOH$ ) de concentration  $C_a = 0,4 mol/l$  et de  $pH = 2,3$  à  $25^\circ C$ .  
2.1) Montrer que l'acide benzoïque est un acide faible.  
2.2) Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.  
2.3) Calculer la concentration molaire de toutes les espèces chimiques en solution.  
2.4) Déterminer le coefficient d'ionisation de l'acide benzoïque et le  $pK_a$  du couple acide – base correspondant.  
2.5) Si la solution d'acide benzoïque précédente avait un  $pH = 4,2$  au dixième près, quel type de solution aurait-on ? Justifier.
- 3) On dose 10ml d'une solution d'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 3,0.10^{-1} mol/l$ . Les relevés du pH effectués sur la solution ont permis de tracer la courbe  $pH = f(V_b)$  représentée à la figure ci-dessous, où  $V_b$  est le volume d'hydroxyde de sodium versé.  
3.1) Faire le schéma du dispositif expérimental de ce dosage.  
3.2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.



- 3.3) En utilisant la méthode des tangentes, déterminer les coordonnées du point d'équivalence E. En déduire la concentration  $C_a$  de la solution d'acide benzoïque.
- 3.4) Si ce dosage avait été colorimétrique, quel serait, parmi les indicateurs colorés ci-dessous, le plus approprié pour ce dosage ? Justifier.  
Hélianthine : 3,1 – 4,4 ; rouge de méthyle : 4,4 – 6,2 ; phénolphthaléine : 8,2 – 10,0.

#### Exercice 4 : type expérimental – 4 points

On mélange dans un ballon, 32g d'acide éthanoïque, 16g d'alcool isoamylique de formule semi-développée  $CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - OH$ , 0,5ml d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce. Puis on chauffe à reflux.

- 1) Faire le schéma du dispositif expérimental, en nommant la verrerie utilisée.
- 2) A quoi sert le chauffage à reflux ?
- 3) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? De la pierre ponce ?
- 4) Quel type de réaction se produit dans ce ballon ? Donner l'équation-bilan de cette réaction.
- 5) Pourquoi utilise-t-on un des réactifs en excès ? De quel réactif s'agit-il ? Justifier.
- 6) Déterminer la masse du produit organique formé, sachant que le rendement de la réaction est de 60%.

**Données :** masses molaires en  $g/mol$  ; acide éthanoïque :  $M_1 = 60$  ;  
alcool isoamylique :  $M_2 = 88$  ; ester :  $M_3 = 130$ .

### CORRIGÉ

#### Exercice 1 :

##### 1) QCM

- 1.1.c) de configuration  
1.2.b) en solution neutre  
2.2.1)

\* **Flacon 1** : le papier pH humide rougit : le produit est acide, c'est donc l'acide 2-aminopropanoïque

\* **Flacon 2** :

\*\* Décoloration du  $KMnO_4$  : il y a oxydation de l'alcool en composé A.

\*\* A réagit avec le réactif de Tollens : A est donc un aldéhyde (produit de l'oxydation d'un alcool primaire) ; donc la solution du flacon 2 est le 2-méthylbutan-1-ol.

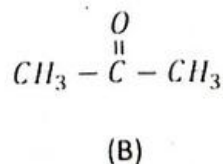
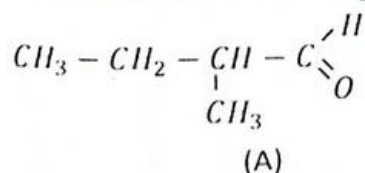
\* **Flacon 3** :

\*\* Décoloration du  $KMnO_4$  : il y a oxydation de l'alcool en composé B.

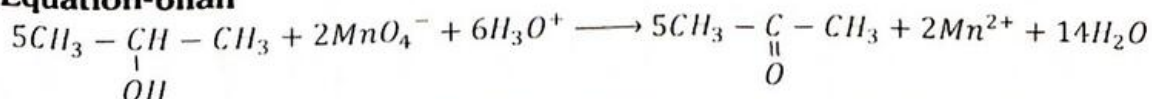
\*\* B réagit avec la 2,4-DNPH : B est un aldéhyde ou une cétone.

\*\* B ne réagit pas avec le réactif de Tollens : B est donc une cétone (produit de l'oxydation d'un alcool secondaire) ; donc la solution du flacon 3 est le propan-2-ol.

#### 2.2) Formules semi-développées

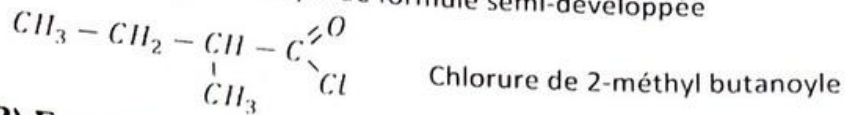


#### 2.3) Equation-bilan

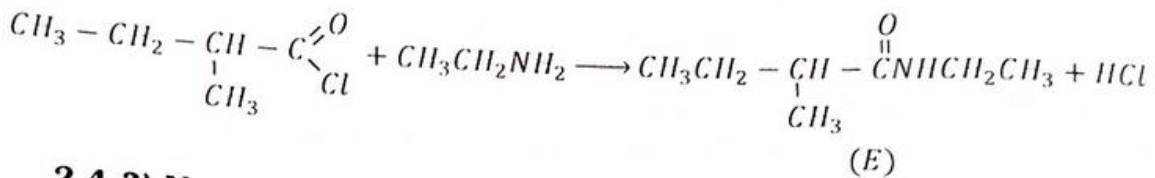
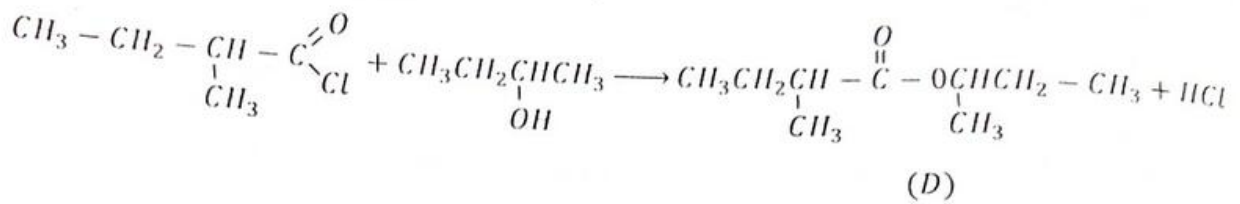


### 2.4) A' est un acide

2.4.1) C est un chlorure d'acyle de formule semi-développée



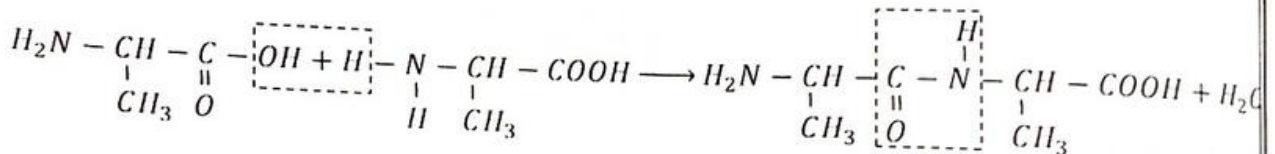
### 2.4.2) Equations-bilan



### 2.4.3) Noms des composés

(D) : 2-méthylbutanoate de 2-butyle ; (E) : N-éthyl 2-méthylbutanamide

### 2.5.1) Equation-bilan



### 2.5.2) Nom du peptide : Ala-ala

### Exercice 2 :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} ; E_0 = 13,6\text{eV}$$

1)  $n$  = entier non nul représentant le nombre quantique principal.  
Plus petite valeur de  $n$  :  $n = 1$  ; Plus grande valeur de  $n$  :  $n = \infty$

2) **Energie d'ionisation** : énergie minimale  $E_I$ , à fournir à l'atome H, pris dans son état fondamental, pour lui arracher son électron.

\* Valeur de  $E_I$

$$E_I = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,5) = 13,6 \Rightarrow E_I = 13,6\text{eV}$$

3) **Passage  $n \rightarrow n + 2$**  : C'est une transition

4)

$$E_1 = \frac{-E_0}{1^2} = -13,6\text{eV} \Rightarrow E_1 = -13,6\text{eV}$$

5) **Passage  $1 \rightarrow 4$**

\* Energie reçue

$$E_{1 \rightarrow 4} = E_4 - E_1 = \frac{-E_0}{4^2} - \frac{-E_0}{1^2} = E_0 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{16} \right) = \frac{15}{16} E_0 = \frac{15 \times 13,5}{16} \Rightarrow E_{1 \rightarrow 4} = 12,75\text{eV}$$

6) Désexcitation vers  $n = 2$ ;  $p \rightarrow n$ 

6.1) Il y a 5 séries d'émission. Cette émission appartient à la série de Balmer

6.2) Calcul de  $\lambda$ 

$$E = hv = E_3 - E_2 \Rightarrow hv = -E_0 \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = -E_0 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\Rightarrow hv = \frac{5E_0}{36} \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = \frac{5E_0}{36} \Rightarrow \lambda = \frac{36hc}{5E_0}$$

$$\text{A.N.: } \lambda = \frac{36 \times 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{5 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 6,58 \cdot 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \boxed{\lambda = 6,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}}$$

7)  $\nu_0 = 2 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ . On a  $E = h\nu_0 = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 2 \cdot 10^{15} = 1326 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 8,287 \text{ eV}$   
 $\Rightarrow E < E_1$ ; donc cette radiation n'est pas absorbée.

## Exercice 3 :

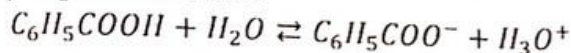
1) QCM : (iii) reste constant

2)  $Ca = 0,4 \text{ mol/l}$ ;  $pH = 2,3$

$$2.1) [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,3} = 5,01 \cdot 10^{-3} < 0,4 = Ca$$

D'où  $[H_3O^+] < Ca$  : l'acide benzoïque est un acide faible.

## 2.2) Equation-bilan



## 2.3) Concentration molaire des espèces chimiques

$$* [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,3} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$* [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{5,01 \cdot 10^{-3}} = 1,99 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l} \Rightarrow [HO^-] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$* EEN : [H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] + [HO^-]$$

$$\Rightarrow [C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] - [HO^-] \approx [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow [C_6H_5COO^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$* ECM : Ca = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-]$$

$$\Rightarrow [C_6H_5COOH] = Ca - [C_6H_5COO^-] = 0,4 - 5 \cdot 10^{-3} = 0,395 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow [C_6H_5COOH] = 0,395 \text{ mol/l}$$

## 2.4) Coefficient d'ionisation

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COO^-] \times 100}{Ca} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 10^2}{0,4} = 1,25\% \Rightarrow \boxed{\alpha = 1,25\%}$$

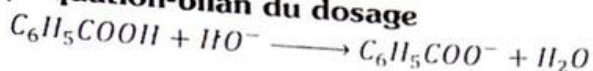
$$pK_a = pH - \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 2,3 - \log \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{0,295} = 4,196 \Rightarrow \boxed{pK_a = 4,2}$$

2.5) Si  $pH = 4,2 \Rightarrow pH = pK_a \Rightarrow$  solution tampon

3)  $V_a = 10 \text{ ml}$ ;  $C_b = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$

**3.1) Schéma du dispositif expérimental**

**3.2) Equation-bilan du dosage**



**3.3) Coordonnées du point d'équivalence E**

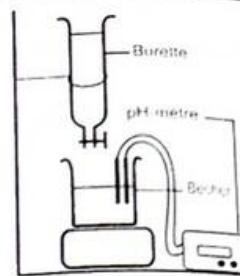
E(13,3mL ; 8,72)

\* A l'équivalence, on a :  $C_a V_a = C_b V_b$

$$\Rightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a} = \frac{3,0 \cdot 10^{-1} \times 13,3}{10} = 0,399 \approx 0,4 \Rightarrow C_a = 0,4 \text{ mol/l}$$

**3.4) Indicateur coloré approprié**

Phénolphaléine, car sa zone de virage [8,2 – 10,0] contient le  $pH_E = 8,7$



**Exercice 4 :**

**1) Schéma du dispositif expérimental**

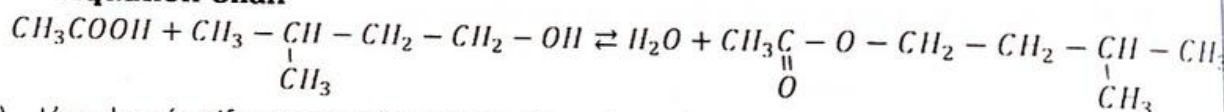
2) Le chauffage à reflux permet de réaliser une transformation chimique, sans perte de produit, à la température d'ébullition du mélange réactionnel, ce qui le rend plus rapide.

3) \* **Rôle de  $H_2SO_4$**  : c'est un catalyseur

\* **Rôle de la pierre ponce** : c'est un régulateur de l'ébullition.

4) \* **Type de réaction** ; réaction d'estérification

\* **Equation-bilan**



5) L'un des réactifs est en excès pour améliorer le rendement de la réaction

\* **Réactif en excès**

On a : \* **Acide éthanoïque** :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{32}{60} = 0,53 \text{ mol}$$

\* **Alcool** :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{16}{88} = 0,18 \text{ mol} \Rightarrow n_1 > n_2$$

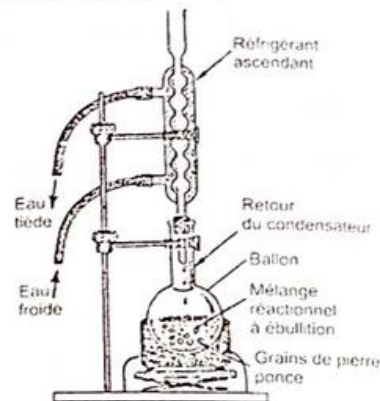
le réactif en excès est l'acide éthanoïque.

6) Le mélange initial est non stœchiométrique : le calcul du rendement  $\eta$  se fait à partir du réactif limitant, l'alcool. On a donc :

$$\eta = \frac{\text{Quantité d'ester obtenu effectivement}}{\text{Quantité d'ester pour une réaction totale}} = \frac{n_3}{n_2}$$

$$\Rightarrow n_3 = \eta n_2 \Rightarrow \frac{m_3}{M_3} = \eta n_2 \Rightarrow m_3 = \eta n_2 M_3$$

$$\Rightarrow m_3 = 0,6 \times \frac{16}{88} \times 130 = 14,18 \Rightarrow m_3 = 14,18 \text{ g}$$

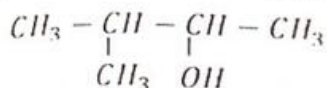


**BACCALAUREAT « C et D » - SESSION 2014****Exercice 1 : chimie organique – 6 points**

1) **Q.C.M.** : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous

- 1.1) Le carbone du groupe fonctionnel des cétones a une structure :  
 (i) tétraédrique ; (ii) pyramidale ; (iii) plane
- 1.2) Une molécule de chlorure d'hydrogène est un réactif électrophile :  
 (i) vrai ; (ii) faux

2) On considère un composé A de formule semi-développée



L'oxydation ménagée de A par déshydrogénation catalytique conduit à un composé organique B

- 2.1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer le composé organique B formé
- 2.2) Donner un test permettant d'identifier le composé B
- 2.3) Le composé organique A est obtenu par hydratation d'un alcène C
- 2.3.1) Donner les formules semi-développées possibles de C
- 2.3.2) Quelle est, parmi ces formules, celle du composé C qui permet d'obtenir A comme produit minoritaire de la réaction ? La nommer.
- 2.3.3) Donner la formule semi-développée et le nom du composé majoritaire A' obtenu par hydratation du composé C
- \* Ce composé A' peut-il subir une oxydation ménagée ? Pourquoi ?
- 2.4) Le composé A précédent est traité à froid par du chlorure de benzoyle ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COCl}$ )
- 2.4.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser le nom du composé organique formé
- 2.4.2) De quel type de réaction s'agit-il ? Donner trois de ses caractéristiques.
- 2.5) Le composé A est-il une molécule chirale ? Justifier.
- \* Dans l'affirmative, donner une représentation spatiale de ses deux énantiomères.
- \* Donner une propriété physique généralement présentée par une molécule chirale.

**Exercice 2 : chimie générale – 4 points**

L'étude de l'interaction photon-électron montre que la valeur de l'énergie  $E_n$  d'un niveau  $n$  est donnée par la relation :  $E_n = -E_0/n^2$  ; avec  $E_0 = 13,6\text{eV}$

- 1) Donner la signification de chaque terme de cette expression
- 2) Pour un atome donné, que signifie l'expression état excité ?
- \* Qu'est-ce qui se passe lorsqu'un atome se désexcite ?
- 3) L'atome d'hydrogène se trouve à l'état fondamental et subit la réaction  $\text{H} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$
- 3.1) Quelle transformation l'atome d'hydrogène a-t-il subie ?
- 3.2) Quelle est la valeur de l'énergie reçue par l'atome d'hydrogène dans ce cas ?
- 4) Pour une transition  $p \longrightarrow n$  ( $p > n$ ), exprimer la longueur d'onde  $\lambda$  de la raie émise.
- 5) Déterminer la plus courte longueur d'onde  $\lambda_{\min}$  des différentes raies spectrales que peut émettre l'atome d'hydrogène lorsqu'il est excité.

**Exercice 3 : acides gras et bases – 6 points**

On considère une amine de formule  $R - \text{NH}_2$  dans laquelle R est un groupe alkyle.

A  $25^\circ\text{C}$ , une solution de cette amine a une masse volumique  $\rho = 63,5\text{g/l}$

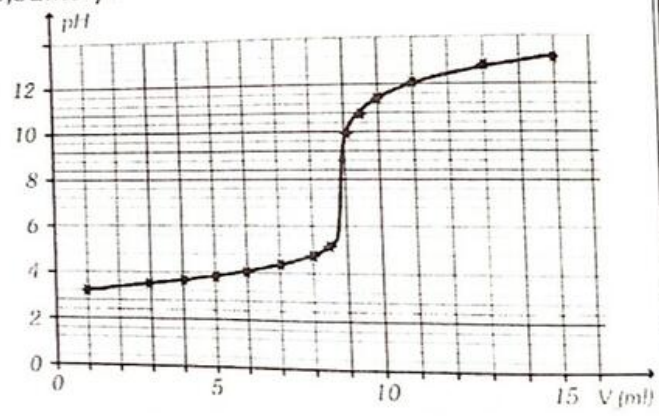
- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau sachant que l'amine est une base faible.
- 2) Donner le couple acide - base correspondant à cette amine.
- 3) On verse progressivement la solution de cette amine dans un volume  $V_a = 20\text{cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-1}\text{mol/l}$ . Le suivi de l'évolution du pH du mélange au cours de l'addition montre une augmentation brutale du pH correspondant à l'équivalence ; le volume de solution d'amine versé est d'environ  $4,6\text{cm}^3$ .
- 3.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage
- 3.2) La solution obtenue à l'équivalence est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier.
- 3.3) Déterminer la quantité de matière de l'amine, puis en déduire la masse molaire moléculaire de cette amine.
- 3.4) Déterminer la formule du radical R
- 3.5) Ecrire la formule semi-développée de cette amine, sachant qu'elle possède un atome de carbone asymétrique
- 3.6) Après l'équivalence, on ajoute à nouveau une certaine quantité d'amine, le pH du mélange est alors égale au  $\text{pK}_a$  du couple constitué par la base faible.
- 3.6.1) Quel nom donne-t-on à une telle solution ?
- 3.6.2) Donner les caractéristiques d'une telle solution

**Exercice 4 : type expérimental – 4 points**

Dans un laboratoire de Lycée, on veut déterminer, par dosage pH-métrique, la masse de vitamine C ou acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) contenue dans un comprimé de « Vitascorbol 500 ». Pour cela, on dissout ce comprimé dans  $100\text{ml}$  d'eau distillée, que l'on dose par une solution d'hydroxyde de potassium de concentration  $0,32\text{mol/l}$

Pour chaque volume  $V_b$  de la solution basique versée, on relève le pH de la solution obtenue.

Le tracé du graphe  $\text{pH} = f(V_b)$  est représenté ci-contre.



- 1) Sachant que l'acide ascorbique est un monoacide faible, écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 2) Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.
- 3) Déduire du graphe ci-contre :

- 3.1) les coordonnées du point d'équivalence, par la méthode des tangentes.
- 3.2) le  $\text{pK}_a$  du couple acide/base de la vitamine C
- 4) Déterminer la masse (en kg) d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

Ce dosage est-il compatible avec l'indication « 500 » du fabricant ?

- 5) Si le dosage avait été colorimétrique, dire en le justifiant, l'indicateur approprié, parmi ceux cités ci-dessous :

- \* Rouge de méthyle : [4,2 – 6,2]
- \* Rouge de crésol : [7,2 – 8,6]
- \* Bleu de bromothymol : [6,0 – 7,6]
- \* Phénolphtaléine : [8,2 – 10]

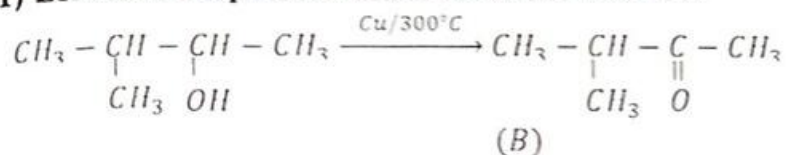
**Données :** masses molaires atomiques (en  $\text{g/mol}$ ) ; C: 12 ; H: 1 ; O: 16

**CORRIGÉ****Exercice 1 :****Q.C.M.**

1.1) iii) Plane

1.2) i) Vrai

2.1) Ecrivons l'équation-bilan de cette réaction



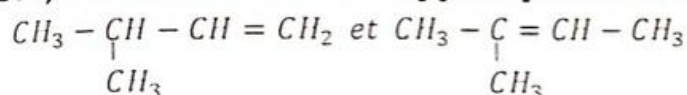
Nom du composé B : méthylbutanone

2.2) Test d'identification

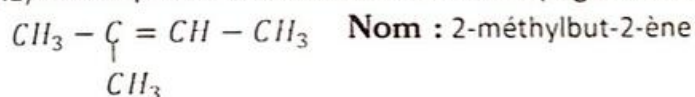
Test à la 2,4-DNPH avec formation d'un précipité jaune

2.3) C  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  A

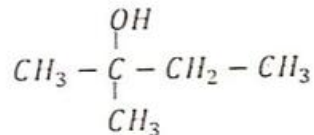
2.3.1) Formules semi-développées possibles de C



2.3.2) Le composé obtenu A est minoritaire (règle antiMarkovnikov) lorsque C est :

2.3.3) C  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  A'

Formule du composé A' :

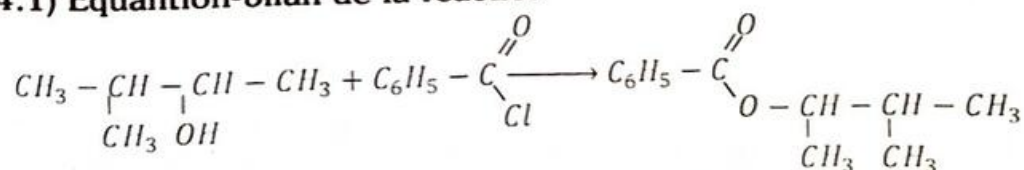


Nom : 2-méthyl butan-2-ol

A' ne peut pas subir une oxydation ménagée car c'est un alcool tertiaire

2.4) Le composé A est traité à froid par le chlorure de benzoyle

2.4.1) Equation-bilan de la réaction



Nom du composé formé : benzoate de 1,2-diméthylpropyle

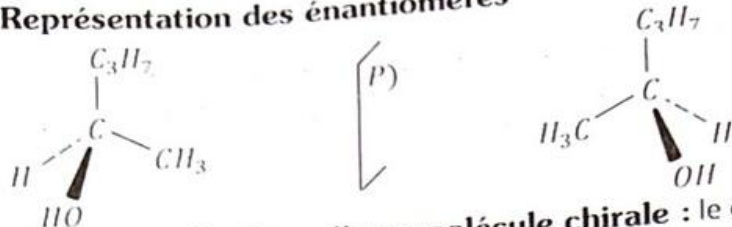
2.4.2) Il s'agit d'une réaction d'estérification

Caractéristiques : réaction rapide, totale et exothermique

2.5)

A :  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \overset{*}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$  Est une molécule chirale car elle possède un carbone asymétrique (C\*)

\* Représentation des énantiomères



\* Propriété physique d'une molécule chirale : le composé concerné est optiquement actif

**Exercice 2 :**

L'énergie d'un niveau  $n$  est donné par la relation :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

**1) Signification de chaque terme de cette expression :**

- \*  $E_0$  : énergie d'ionisation
  - \*  $n$  : niveau d'énergie ou nombre quantique principal
- 2) L'état excité signifie que l'atome n'est pas dans son état fondamental
- \* Lorsqu'un atome se désexcite, il y a émission de photon. Emission des raies
- 3)  $H \longrightarrow H^+ + e^-$
- 3.1) L'atome d'hydrogène a subi une ionisation

**3.2) Valeur de l'énergie reçue**

Pour le niveau  $n = 1$ ,  $E_1 = -E_0$   
 Pour le niveau  $n = \infty$ ,  $E_\infty = 0$   
 $E = E_\infty - E_1 \Rightarrow E = E_0 = 13,6eV$

**4) Exprimons la longueur d'onde  $\lambda$  de la raie émise**

$$E = \frac{hc}{\lambda} = E_p - E_n = -E_0 \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_0} \left( \frac{n^2 p^2}{p^2 - n^2} \right)$$

**5) Déterminons la plus courte longueur d'onde  $\lambda_{min}$**

L'énergie du photon est maximale si la longueur d'onde est minimale

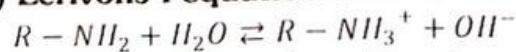
$$E = E_\infty - E_1 = E_0 = \frac{hc}{\lambda_{min}} \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{E_0}$$

A.N. :  $\lambda_{min} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}}$  ; soit  $\lambda_{min} = 9,14 \cdot 10^{-8} m$

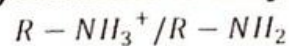
**Exercice 3 :**

Soit une amine de formule  $R - NH_2$  avec  $R$  groupe alkyle

**1) Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau**



**2) Donnons le couple acide - base correspondant à cette amine**



3)  $V_a = 20cm^3$  ;  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-1} mol/l$  ;  $V_b = 4,6cm^3$

**3.1) Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de dosage**



3.2) La solution obtenue à l'équivalence est acide car au cours de la réaction d'un acide fort avec une base faible, l'équivalence  $E$  se situe en milieu acide

**3.3) Déterminons la quantité de matière de l'amine**

A l'équivalence, on a :  $n_a = n_b = C_a \cdot C_b$

A.N. :  $n_b = 2 \cdot 10^{-1} \times 10 \times 10^{-3}$  soit  $n_b = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

• **Déduisons de la masse molaire moléculaire  $M_b$**

$$M_b = \frac{m_b}{n_b} \text{ or } \varphi = \frac{m_b}{V_b} \Rightarrow m_b = \varphi V_b \Rightarrow \boxed{M_b = \frac{\varphi V_b}{n_b}}$$

A.N. :  $M_b = \frac{63,5 \times 4,6 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}}$  soit  $\boxed{M_b = 73 \text{ g/mol}}$

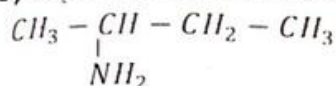
**3.4) Déterminons le radical R**

On a  $R = -C_n H_{2n+1}$

$$M_b = 16 + 12n + 2n + 1 = 14n + 17 \Rightarrow \boxed{n = \frac{M_b - 17}{14}}$$

A.N. :  $n = \frac{73 - 17}{14}$  soit  $n = 4 \Rightarrow R = C_4 H_9 -$

**3.5) Ecrivons la formule semi-développée de cette amine**



3.6) Après l'équivalence, on a :  $pH = pK_a$

3.6.1) Une telle solution se nomme solution tampon

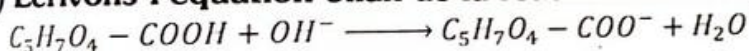
**3.6.2) Les caractéristiques sont**

Le pH de cette solution est peu sensible à la dilution et aux additions modérées d'acide ou de base.

**Exercice 4 :**

On veut déterminer, par dosage pH-mètre, la masse de vitamine C ou acide ascorbique ( $C_6H_8O_6$ ) contenue dans un comprimé de « Vitascorbol 500 ».

**1) Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de dosage**



**2) Schéma de montage**

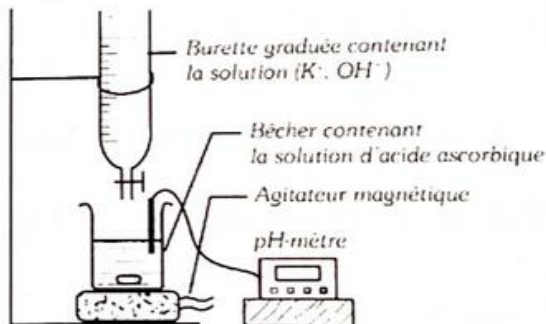
**3) Déduction du graphe**

3.1) Les coordonnées du point d'équivalence E, par la méthode des tangentes

$$E = (8,7 \text{ ml} ; 7,8)$$

3.2) Le  $pK_a$  du couple acide - base de la vitamine C

$$\begin{aligned} \text{On a : } V_{bE} &= 8,7 \text{ ml} \Rightarrow \frac{V_{bE}}{2} = 4,35 \text{ ml} \\ &\Rightarrow pK_a \approx 4 \end{aligned}$$



**4) Déterminons la masse en (mg) d'acide ascorbique contenue dans un comprimé**

A l'équivalence,  $n_a = n_b \Leftrightarrow \frac{m_a}{M_a} = C_b \cdot V_{bE} \Rightarrow m_a = C_b \cdot V_{bE} \cdot M_a$

A.N. :  $M_a = 6 \times 12 + 8 \times 1 + 6 \times 16 = 176 \text{ g/mol}$

$m_a = 0,32 \times 8,7 \cdot 10^{-3} \times 176 = 0,489 \text{ g}$ . Soit  $m_a \approx 0,5 \text{ g} \approx 500 \text{ mg}$

\* Oui, ce résultat est compatible avec l'indication « 500 » du fabricant.

5) L'indicateur coloré approprié est le rouge de crésol car sa zone de virage contient le  $pH_E$ .

## BACCALAUREAT « C et D » - SESSION 2015

### Exercice 1 : chimie organique – 6 points

1) QCM : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous

1.1) La réaction d'un alcool avec un chlorure d'acyle est une réaction :

- (i) athermique ;            (ii) limitée ;            (iii) rapide

1.2) Une amine primaire  $R-NH_2$  est un réactif :

- (i) électrophile ;            (ii) nucléophile ;            (iii) acide

1.3) La réaction de saponification est :

- (i) totale ;            (ii) limitée ;            (iii) rapide

2) Un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée a une masse molaire de  $102\text{g/mol}$

2.1) Déterminer sa formule brute

2.2) Donner les formules semi-développées de tous les isomères de cet acide. Nommer chacun des isomères.

2.3) L'un des isomères est une molécule chirale. De quel isomère s'agit-il ? Justifier.

Donner une représentation en perspective de ses deux énantiomères.

2.4) On fait réagir sur l'acide 2-méthylbutanoïque un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  pour former un composé organique B.

2.4.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

\* Nommer le composé organique B formé.

2.4.2) Le composé B précédent est traité à froid par une solution de 2,3-diméthylbutan-2-ol.

\* Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser le type de réaction concerné.

\* Nommer le produit organique formé.

2.4.3) Le même composé B est traité à froid par l'ammoniac.

\* Donner la formule semi-développée et le nom du produit organique formé.

2.5) On fait maintenant agir sur l'acide 2-méthylbutanoïque un agent déshydratant puissant, l'oxyde de phosphore  $P_4O_{10}$ .

\* Donner la formule semi-développée et le nom du produit formé.

\* A quelle famille de produits appartient-il ?

**Données** : masses molaires atomiques (en  $\text{g/mol}$ ) : C : 12, H : 1, O : 16.

### Exercice 2 : chimie organique – 4 points

On veut étudier la cinétique de la réaction entre la solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ).

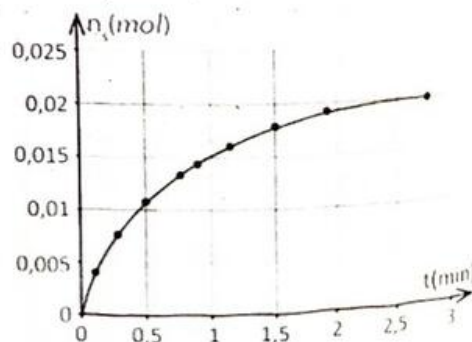
Pour cela, on verse  $10\text{ml}$  de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_0 = 5\text{mol/l}$  dans  $40\text{ml}$  d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1 = 0,5\text{mol/l}$ . Il se dégage du dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), et le mélange blanchit progressivement par la formation du soufre solide.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

2) L'étude de l'évolution de la formation du soufre en fonction du temps conduit à la courbe ci-contre, où  $n_s$  représente la quantité de matière de soufre formé.

2.1) Déterminer la valeur limite de  $n_s$ .

\* Quel est le réactif en excès ?



- 2.2) Définir la vitesse moyenne de formation du soufre et calculer sa valeur entre les instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 1,5 \text{ min}$ .
  - 2.3) Calculer la vitesse instantanée de formation du soufre à la date  $t_1 = 1,5 \text{ min}$ .
  - 2.4) A partir de la courbe ci-dessus, donner l'allure de la courbe de disparition du thiosulfate de sodium.
- 3) On reprend l'expérience précédente avec une nouvelle solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2 = 3 \text{ mol/l}$ , tout en conservant les mêmes volumes de réactifs et la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium.
- 3.1) Dire, en justifiant la réponse, si la valeur limite  $n_s$  trouvée à la question 2.1) est modifiée.
  - 3.2) La vitesse de formation du soufre est-elle également modifiée ?

### Exercice 3 : acides et bases – 6 points

1) QCM : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

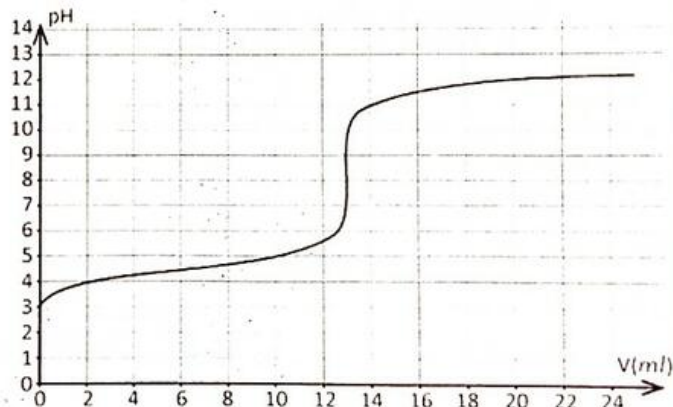
1.1) Dans le couple  $H_2O/HO^-$ , l'eau est un acide :  
 (i) fort ;                      (ii) faible.

1.2) Entre deux acides faibles, le plus fort est celui qui a :

(i) le plus grand  $pK_a$  ;                      (ii) le plus petit  $K_a$  ;                      (iii) le plus petit  $pK_a$ .

2) A  $25^\circ C$ , on prépare  $100 \text{ ml}$  d'une solution  $S$ , en diluant 10 fois un volume de vinaigre (dont l'acide éthanóique est l'élément essentiel). On dose ensuite  $10 \text{ ml}$  de la solution  $S$  par une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium. Les valeurs du  $pH$  de la solution sont données par un pH-mètre.

La courbe de variation du  $pH$  de la solution en fonction du volume  $V$  de la solution basique versée est donnée ci-contre.



2.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2.2) Définir l'équivalence acido-basique.

2.2.1) Déterminer, par la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence.

2.2.2) A l'équivalence,

- \* quelles sont les espèces chimiques majoritaires ?
- \* la solution est-elle acide ou basique ? Justifier.

2.3) \* Déterminer la concentration molaire  $C$  en acide éthanóique de la solution  $S$ .

\* En déduire la concentration molaire  $C_0$  en acide éthanóique du vinaigre.

2.4) \* Déterminer graphiquement le  $pH$  de la solution à la demi-équivalence du dosage.

\* Donner trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence.

\* Comment appelle-t-on ce type de solution ?

2.5) Si le dosage précédent avait été colorimétrique, quel serait l'indicateur coloré approprié choisi dans la liste ci-dessous ? Indiquer l'évolution de la teinte lors du virage.

\* Hélianthine : (rouge [3, 1 – 4, 4] jaune ;

\* Bleu de bromothymol : jaune [6, 0 – 7, 6] bleu ;

\* Phénolphaléine : incolore [8, 2 – 10, 0] rouge violacé.

2.6) Montrer comment préparer 100ml de solution de  $pH = 4,8$  à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$  et d'une solution d'acide éthanóique de même concentration. Préciser le volume de chaque solution.

**Données :**  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ .

### Exercice 4 : type expérimental – 4 points

On introduit dans un ballon 12,2g d'acide benzoïque, 40ml de méthanol, 3ml d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise ensuite un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant une heure.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu et donner deux de ses caractéristiques.
- 2) Dans cette expérience, quel est le rôle de chacun des éléments suivants :
  - a) Montage à reflux ;
  - b) Hotte ;
  - c) Acide sulfurique ;
  - d) Pierre-ponce.
- 3) \* Montrer que l'un des réactifs est en excès.
  - \* Quel intérêt y a-t-il à utiliser un réactif en excès ?
- 4) Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 50ml d'eau distillée froide. On obtient alors deux phases. Celle qui contient le produit a une masse  $m = 10,2\text{g}$ .
  - 4.1) Faire le schéma d'une ampoule à décanter avec les deux phases ci-dessus que l'on précisera.
  - 4.2) \* Quelle serait la masse d'ester obtenue si la réaction était totale ?
    - \* En déduire le rendement de la réaction.

**Données :** tableau de solubilité dans l'eau et des masses volumiques des composés

Composé	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Solubilité dans l'eau	Masse molaire ( $\text{g}/\text{mol}$ )
Acide benzoïque	1,3	Peu soluble	122
Méthanol	0,8	Soluble	32
Benzoate de méthyle	1,1	Insoluble	136

**Données :** masses molaires atomiques (en  $\text{g}/\text{mol}$ ) : C: 12 ; H: 1 ; O: 16.

## CORRIGÉ

### Exercice 1 :

#### 1) QCM

- 1.1.) (iii)
- 1.2) (ii)
- 1.3) (i)

2) Acide carboxylique à chaîne saturée de masse molaire  $M = 102\text{g}/\text{mol}$

#### 2.1) Formule brute

La formule générale est  $C_nH_{2n+1}COOH$

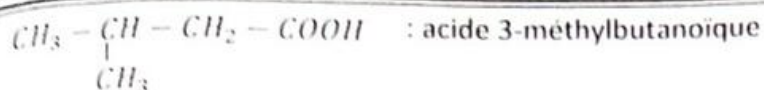
D'où  $M = 12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 14n + 46 = 102 \Rightarrow n = 4$

$\Rightarrow$  formule brute :  $C_5H_{10}O_2$

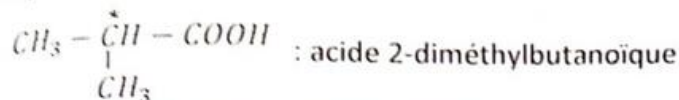
#### 2.2) Formules semi-développées

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  : acide pentanoïque

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$  : acide 2-méthylbutanoïque

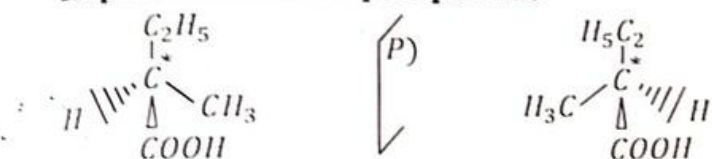


**2.3) Molécule chirale :**

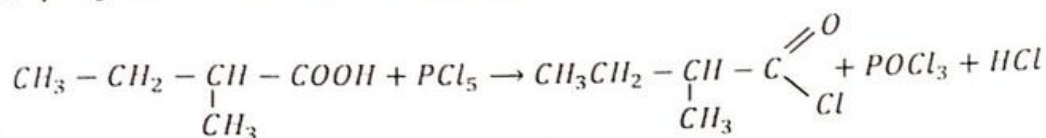


Car elle possède un carbone asymétrique noté C\*

**\* Représentation en perspective**

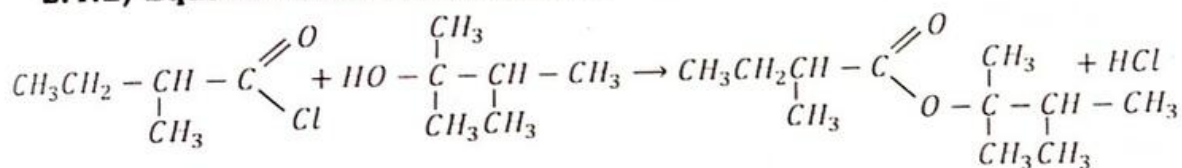


**2.4.1) Equation-bilan de la réaction**



**B** : chlorure de 2-méthylbutanoyle

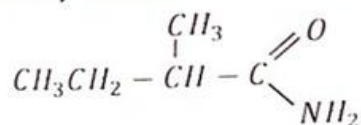
**2.4.2) Equation-bilan de la réaction**



\* **Type de réaction** : réaction d'estérification

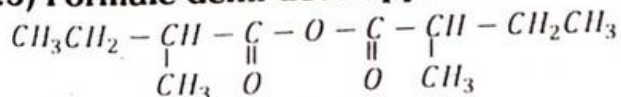
\* **Nom du produit** : 2-méthylbutanoate de 1,1,2-triméthylpropyle

**2.4.3) Formule semi-développée du produit**



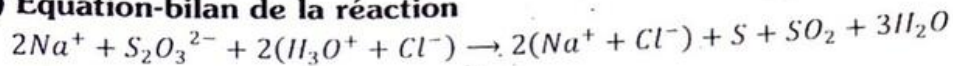
\* **Nom** : 2-méthylbutanamide

**2.5) Formule demi-développée et nom du produit**



**Nom** : anhydre 2-méthylbutanoïque

**Famille de produits** : anhydre d'acide

**Exercice 2****1) Equation-bilan de la réaction****2.1) Valeur limite de  $n_s$** 

D'après la courbe  $n_s = 0,02 \text{ mol}$

\* Le réactif en excès

Soit  $n_a$  = quantité de matière d'acide chlorhydrique

On a :  $n_a = C_a V_a = 10 \cdot 10^{-3} \times 5 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Soit  $n_{th}$  = quantité de matière de thiosulfate

On a :  $n_{th} = C_{th} \cdot V_{th} = 40 \cdot 10^{-3} \times 0,5 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On constate que  $n_a > 2 \cdot n_{th}$ , l'acide chlorhydrique est en excès.

**2.2) Définition**

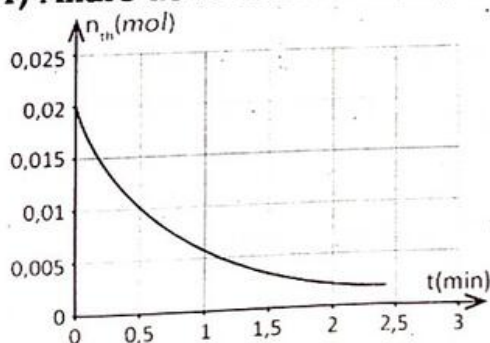
La vitesse moyenne de formation du soufre est égale à l'augmentation de la quantité de matière du soufre au cours du temps.

**Calcul de la vitesse de formation du soufre entre  $t_0 = 0 \text{ s}$  et  $t_1 = 1,5 \text{ min}$**

$$V_m(\text{S}) = \frac{n_{t_1} - n_{t_0}}{t_1 - t_0} ; \text{A.N. : } V_m(\text{S}) = \frac{0,018 - 0}{1,5} = 0,012 \text{ mol/min}$$

**2.3) Calcul de la vitesse instantanée de formation du soufre à  $t_1 = 1,5 \text{ min}$** 

$$V(\text{S})_t = \left[ \frac{dn}{dt} \right]_{t=1,5 \text{ min}} ; \text{A.N. : } V(\text{S})_t = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

**2.4) Allure de la courbe de disparition du thiosulfate de sodium**

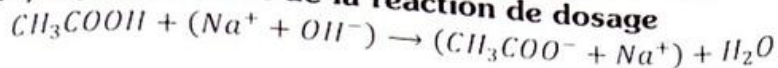
3.1) Si on diminue la concentration de l'acide chlorhydrique de  $C_1 = 5 \text{ mol/l}$  à  $C_2 = 3 \text{ mol/l}$ , la valeur limite trouvée est modifiée car  $n_s$  dépend du nombre de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ; cette valeur limite diminue.

3.2) La vitesse de formation du soufre est également modifiée, car la vitesse de formation diminue quand la concentration initiale de l'un des réactifs diminue.

**Exercice 3 :****1) QCM**

1.1) (iii)

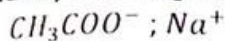
1.2) (iii)

**2.1) Equation-bilan de la réaction de dosage**

**2.2) Définition :** l'équivalence acido-basique est un point qui s'obtient lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, dans ce cas on a :  $C_a V_a = C_b V_b$  ou  $C_b V_b = C_a V_a$

**2.2.1) Les coordonnées du point d'équivalence**

$$V_{\text{OH}^-} = 13,2 \text{ ml et } \text{pH}_E = 8,5$$

**2.2.2) Les espèces majoritaires à l'équivalence**

La solution est basique car on a :  $\text{pH}_E = 8,7 > 7$

**2.3) Calcul de la concentration molaire  $C$  en acide éthanóïque de la solution S**

$$\text{On a : } n = n_B \Rightarrow CV = C_B V_B \Rightarrow C = \frac{C_B V_B}{V} ; \text{A.N. : } C = \frac{0,1 \times 13,2}{10} = 0,132$$

$$C = 0,132 \text{ mol/l}$$

\* **Concentration molaire  $C_0$  en acide éthanóïque du vinaigre**

$$C = \frac{C_0}{10} \Rightarrow 10C ; \text{A.N. : } C_0 = 1,32 \text{ mol/l}$$

**2.4) Déterminons graphiquement le pH à la demi-équivalence**

$$\text{pH}_{\frac{1}{2}} = 4,8$$

\* **Trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence :**

\*\* La moitié des molécules acides introduites se sont transformées en ions éthanóates

\*\*  $\text{pH}_{\frac{1}{2}} = \text{pK}_a$  ( $\text{pH}$  à la demi-équivalence =  $\text{pK}_a$ )

\*\* Le pH de cette solution est peu sensible à la dilution et aux additions modérées de base et d'acide.

\* **Type de solution :** solution tampon.

**2.5) Indicateur coloré approprié**

La phénolphtaléine

Lors du virage, la teinte passe de l'incolore au rouge violacée.

**2.6) Préparation de 100ml de solution  $\text{pH} = 4,8$** 

\* On mélange un volume de base forte (hydroxyde de sodium) égale à la moitié du volume d'acide faible (acide éthanóïque). En fin de réaction, les quantités de matière des formes

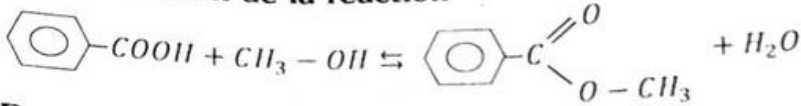
acide et basique sont égales ; d'où  $V_B = \frac{V_A}{2}$  et  $V_B + V_A = 100 \text{ ml} \Rightarrow \frac{3}{2} V_A = 100$

$$V_A = \frac{2 \times 100}{3} = 66,7 ;$$

$$V_A = 66,7 \text{ ml et } V_B = 33,3 \text{ ml}$$

**Exercice 4 :**

**1) Equation-bilan de la réaction**



**Deux caractéristiques de la réaction**

Elle est athermique, réversible, lente, ...

**2) Rôle de chacun des éléments suivants**

**Montage à reflux :** il permet de chauffer un liquide sans perdre d'espèces chimiques volatiles

**Hotte :** dispositif qui permet d'évaluer à l'extérieur du laboratoire les vapeurs toxiques.

**Acide sulfurique :** catalyseur de la réaction

**Pierre ponce :** pierre qui permet de réguler l'ébullition de la solution lors du chauffage.

**3) Montrons que l'un des réactifs est en excès**

Soit  $n_{ac}$  la quantité de matière d'acide benzoïque, on a :

$$n_{ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$$

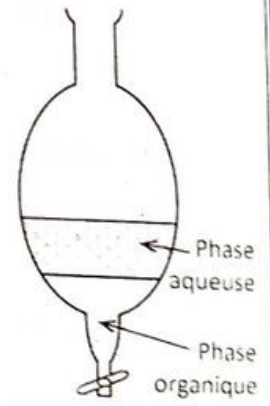
Soit  $n_{al}$  la quantité de matière du méthanol, on a :

$$n_{al} = \frac{\rho_{al} V}{M_{al}} = \frac{0,8 \times 40}{32} \Rightarrow n_{al} = 1 \text{ mol}$$

Donc  $n_{al} > n_{ac}$  ; l'alcool est en excès

\* L'intérêt à utiliser un réactif en excès est d'augmenter le rendement de la réaction en déplaçant l'équilibre vers la consommation du réactif en défaut.

**4.1) Schéma d'une ampoule à décanter**



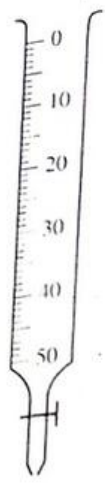
**4.2) Masse d'ester obtenue si la réaction est totale**

$$\text{On a : } n_{ac} = n_{est} \Rightarrow \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{m_{est}}{M_{est}} \Rightarrow m_{est} = \frac{m_{ac} M_{est}}{M_{ac}}$$

$$\text{A.N. : } m_{est} = \frac{12,2 \times 136}{122} = 13,6 ; m_{est} = 13,6 \text{ g}$$

**\* Rendement de la réaction**

$$R = \frac{m_{obt}}{m_{att}} \times 100 ; \text{A.N. : } R = \frac{10,2}{13,6} \times 100 = 75 ; R = 75\%$$



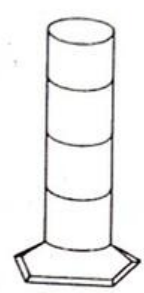
Burette



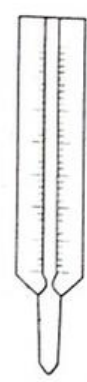
Pipette



Tube à essais



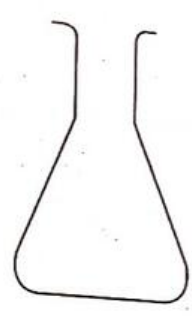
Eprouvette



Thermomètre



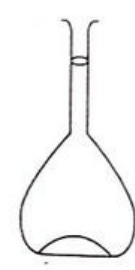
Bécher



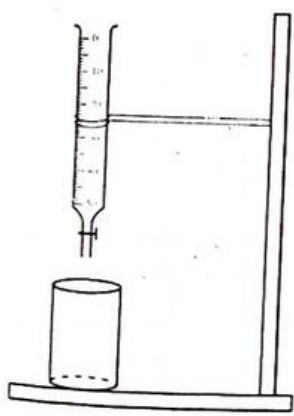
Erlenmeyer



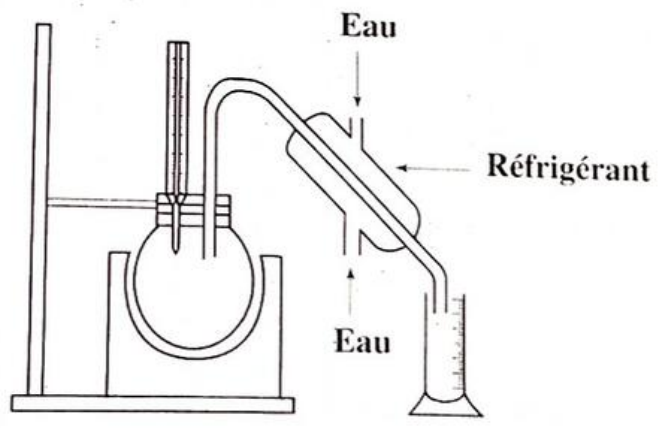
Pissette



Fiole



Montage pour un dosage

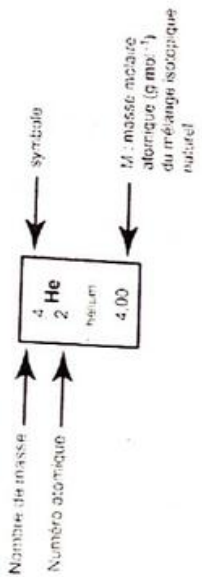


Montage pour distillation

QUELQUES INSTRUMENTS ET MONTAGES DANS UN LABORATOIRE DE CHIMIE

# TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE

Période	Principaux groupes							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H Hydrogène 1,01		2 He Hélium 4,00					
2	3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,01	5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,01	7 N Azote 14,01	8 O Oxygène 16,00	9 F Fluor 18,99	10 Ne Neon 20,18
3	11 Na Sodium 22,99	12 Mg Magnésium 24,31	13 Al Aluminium 26,98	14 Si Silicium 28,09	15 P Phosphore 30,97	16 S Soufre 32,06	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,95
4	19 K Potassium 39,10	20 Ca Calcium 40,08	21 Sc Scandium 44,96	22 Ti Titane 47,88	23 V Vanadium 50,94	24 Cr Chrome 52,00	25 Mn Manganèse 54,94	26 Fe Fer 55,85
5	37 Rb Rubidium 85,47	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,91	40 Zr Zirconium 91,22	41 Nb Niobium 92,91	42 Mo Molybdène 95,94	43 Tc Technétium 98,91	44 Ru Ruthénium 101,07
6	87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226,1	89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232	91 Pa Protactinium 231	92 U Uranium 238	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244
7	137 Fr Francium 223	138 Ra Radium 226,1	139 Ac Actinium 227	140 Ce Cérium 140,1	141 Pr Praseodyme 140,9	142 Nd Néodyme 144,2	143 Pm Prométhée 145	144 Eu Europium 152,0
	151 La Lanthane 138,9	152 Ce Cérium 140,1	153 Pr Praseodyme 140,9	154 Nd Néodyme 144,2	155 Eu Europium 152,0	156 Gd Gadolinium 157,3	157 Tb Terbium 158,9	158 Dy Dysprosium 162,5
	165 Er Erbium 167,3	166 Ho Holmium 164,9	167 Er Erbium 167,3	168 Tm Thulium 168,9	169 Yb Ytterbium 173,0	170 Lu Lutécium 175,0	171 Hf Hafnium 178,5	172 Ta Tantalum 180,9
	183 W Wolfram 183,8	184 Re Rhenium 186,2	185 Os Osmium 190,2	186 Ir Iridium 192,2	187 Pt Platine 195,1	188 Au Or 197,0	189 Hg Mercure 200,6	190 Tl Thallium 204,4
	201 Pb Plomb 207,2	202 Bi Bismuth 208,0	203 Po Polonium 210	204 At Astatine 210	205 Rn Radon 222	206 Fr Francium 223	207 Ra Radium 226,1	208 Ac Actinium 227



159 51 Sb 121,8	160 52 Te 127,6	161 53 I 126,9	162 54 Xe 131,3	163 55 Cs 132,9	164 56 Ba 137,3	165 57 La 138,9	166 58 Ce 140,1	167 59 Pr 140,9	168 60 Nd 144,2	169 61 Pm 145	170 62 Sm 150,4	171 63 Eu 152,0	172 64 Gd 157,3	173 65 Tb 158,9	174 66 Dy 162,5	175 67 Ho 164,9	176 68 Er 167,3	177 69 Tm 168,9	178 70 Yb 173,0	179 71 Lu 175,0
217 85 At 210	218 86 Rn 222	219 87 Fr 223	220 88 Ra 226,1	221 89 Ac 227	222 90 Th 232	223 91 Pa 231	224 92 U 238	225 93 Np 237	226 94 Pu 244	227 95 Am 243	228 96 Cm 247	229 97 Bk 247	230 98 Cf 251	231 99 Es 254	232 100 Fm 255	233 101 Md 258	234 102 No 259	235 103 Lr 260	236 104 Rf 261	237 105 Db 262

# BACCALAUREAT « C et D » - SESSION 2016

## Exercice 1 : chimie organique – 6 points

1. \* Définir composé carbonyle  
\* Donner un exemple en écrivant sa formule semi-développée.
  2. Un composé organique oxygéné A de masse molaire  $88\text{ g/mol}$  contient  $62,2\%$  de carbone ;  $13,6\%$  d'hydrogène.
    - 2.1. Déterminer les masses approximatives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
    - 2.2. En déduire la formule brute de A
    - 2.3. Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. Montrer qu'il existe cinq formules semi-développées pour A.
    - 2.4. \* On fait subir à ce composé de formule brute  $C_5H_{12}O$  une oxydation ménagée qui conduit à un composé B pouvant réagir sur la 2,4-DNPH pour donner un précipité jaune ;  
\* Pourquoi ce seul test ne permet-il pas de trouver sans ambiguïté la formule semi-développée de A ?
    - 2.5. Le composé B ne réagit pas sur la liqueur de Fehling. Montrer que ce constat permet de lever l'ambiguïté précédente ;  
\* Donner les formules semi-développées des composés A et B.  
\* Les nommer respectivement.
    - 2.6. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A avec l'ion  $MnO_4^-$  en milieu acide.
- Données : masses molaires atomiques (en  $\text{g/mol}$ ) : C :12, H :1, O :16.

## Exercice 2 : chimie générale – 4 points

1. On étudie la cinétique de l'estérification en prenant dix éprouvettes graduées identiques. Dans chacune d'elles, on réalise le mélange liquide de  $5,9\text{ cm}^3$  constitué de  $4 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$  d'acide méthanoïque et de  $4 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$  de pentan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique, qui sont immédiatement introduits dans l'eau glacée à  $0^\circ\text{C}$ . A l'instant  $t = 0$ , on plonge toutes les éprouvettes dans l'eau bouillante à température constante. A chaque instant  $t$ , on sort une éprouvette de l'eau bouillante et on la replonge dans l'eau glacée, puis on dose la quantité d'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium.
  - 1.1. \* Définir facteur cinétique et donner un exemple.  
\* Ce facteur cinétique modifie-t-il la limite d'estérification ?
  - 1.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite dans chaque éprouvette.
  - 1.3. A quoi sert l'eau glacée ? L'eau bouillante ?
  - 1.4. Donner l'expression de la quantité de matière  $n_e$  d'ester formé à chaque instant en fonction de celle de l'acide disparu  $n_a$  ; en déduire l'expression de la concentration d'ester formé.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe  $[\text{Ester}] = f(t)$ . (Figure ci-dessous)

  - 1.5. Quelle est l'allure de la courbe ?
  - 1.6. Calculer la vitesse de formation de l'ester à l'instant  $t = 20\text{ min}$ .

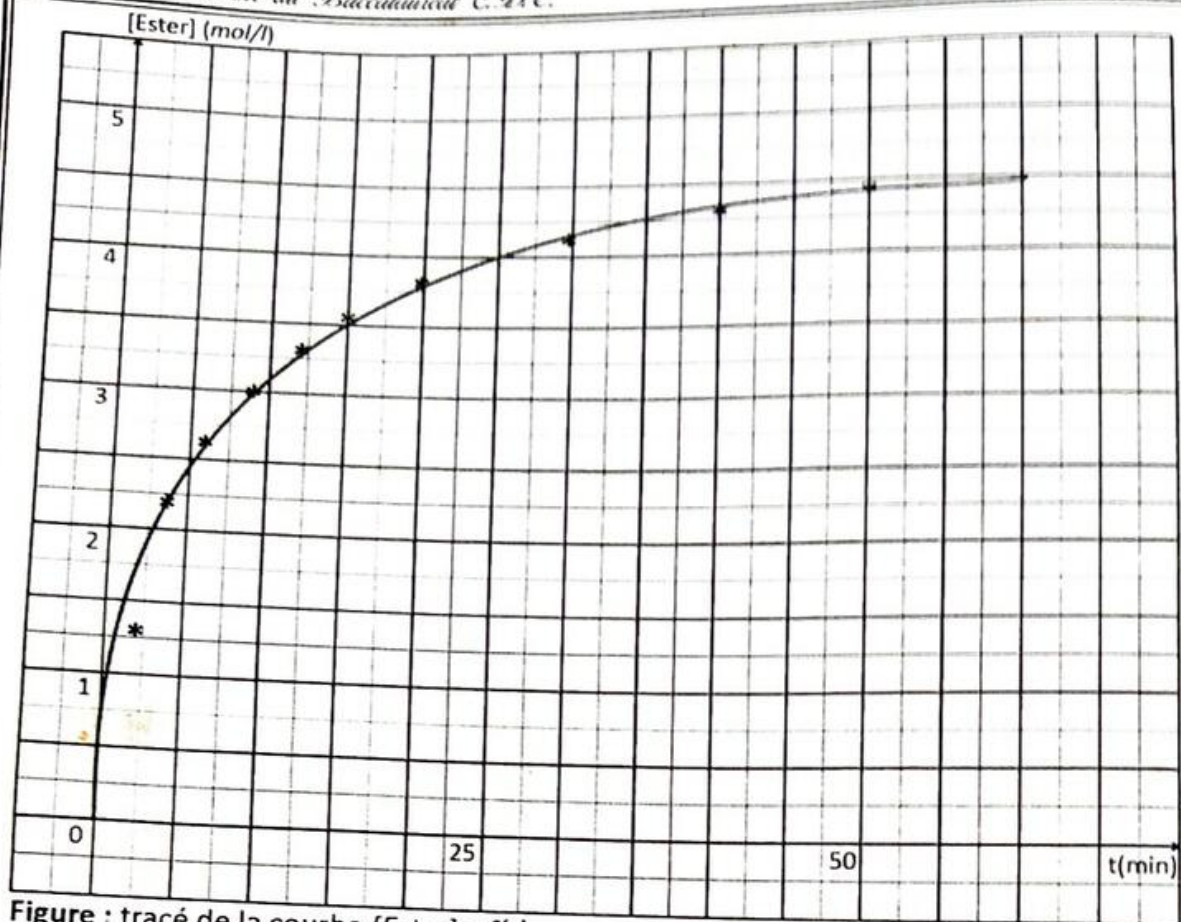


Figure : tracé de la courbe  $[Ester] = f(t)$

2. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

Avec  $E_n$  en eV en  $n$ , entier supérieur ou égal à 1.

2.1. Donner l'énergie d'ionisation en eV de l'atome d'hydrogène ?

2.2. Déterminer l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer par choc l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental ( $n = 1$ ) à son premier niveau excité ( $n = 2$ ).

Données : masses molaires atomiques (en g/mol) : C :12, H :1, O :16.

### Exercice 3 : acides et bases – 6 points

1. Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide-base suivant la réaction :  $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$ .

Ce couple  $HIn/In^-$  a un  $pKa = 5$ . La forme acide  $HIn$  de cet indicateur est rouge en solution. La formule basique  $In^-$  est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge si  $[HIn] > 10x[In^-]$  et jaune si  $[In^-] > 10x[HIn]$ .

1.1. Définir indicateur coloré, teinte sensible.

1.2. Déterminer les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré.

2. Dans un erlenmeyer contenant un volume  $V_A = 10ml$  d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire  $C_A = 10^{-2}mol/l$ , on introduit quelques gouttes d'un indicateur

coloré, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

- 2.1. Exprimer les concentrations molaires des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  présents dans le mélange.
  - 2.2. A l'aide de l'équation d'électro neutralité, donner la concentration molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  restant dans le mélange en fonction du volume  $V_B$  d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.
  - 2.3. Déterminer la valeur  $V_{B_1}$  de  $V_B$  qui correspond à la fin du virage de l'indicateur coloré.
  - 2.4. Déterminer la valeur  $V_{B_2}$  de  $V_B$  qui correspond à la fin du virage de l'indicateur coloré.
3. Cet indicateur coloré est utilisé pour doser  $10 \text{ cm}^3$  de la solution d'acide chlorhydrique avec la solution de soude de concentration molaire  $C_B = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .
- 3.1. En prenant le volume de soude  $V_{B_1} = 9,8 \text{ cm}^3$  et en supposant atteinte l'équivalence, calculer la concentration molaire  $C'_A$  de la solution d'acide chlorhydrique.
  - 3.2. Evaluer alors la précision faite en arrêtant le dosage au début du virage de l'indicateur.  
(Utiliser ma formule :  $\% = \frac{(C_A - C'_A)}{C_A} \times 100$ )
  - 3.3. Fait-on une précision significative en utilisant la fin du virage de l'indicateur coloré ? Justifiez votre réponse.
  - 3.4. Quelle étape du virage de l'indicateur coloré, choisirez-vous pour déterminer le point d'équivalence de la réaction ? Justifiez votre réponse.

#### Exercice 4 : type expérimental – 4 points

Ali désire doser un produit liquide qui sert à déboucher les tuyaux de canalisation. Il peut lire sur l'étiquette « DANGER. Produit corrosif ; (contient de l'hydroxyde de sodium : soude caustique) solution : 20% ».

1. Ce produit est trop concentré pour être dosé sans danger. C'est pourquoi on prépare un litre de la solution diluée 50 fois.
  - 1.1. Déterminer le volume de la solution qu'il doit prélever.
  - 1.2. Donner le mode opératoire de la préparation de la solution.
  - 1.3. Citer deux précautions qu'il faut prendre lors de la préparation.
2. Ali veut réaliser un dosage pH-métrique d'un volume  $V = 10,0 \text{ ml}$  de cette solution diluée, avec une solution d'acide sulfurique de concentration  $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .
  - 2.1. Faire un schéma du montage.
  - 2.2. Quelle opération doit-il effectuer avant de mesurer le pH de la solution ?
  - 2.3. Lors du dosage, il ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher contenant la solution à doser ;
    - \* Donner la raison de cet ajout
    - \* Cet ajout a-t-il une influence sur le résultat du dosage ? Justifier la réponse.
  - 2.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
  - 2.5. L'équivalence est obtenue lorsque le volume d'acide est  $V_a = 24 \text{ ml}$ . En déduire la concentration  $C'$  de la solution diluée, puis la concentration  $C$  du produit commercial.

**CORRIGÉ**

**Exercice 1 :**

**1. Composé carbonyle**

Composé organique possédant le groupe carbonyle dans sa chaîne carbonée.  $\text{>C=O}$

Un exemple : l'éthanal de formule semi-développée :  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

**2.1. Déterminons approximativement les différentes masses**

Pour une mole du composé on a :

\*  $\%C = \frac{m_C}{M_A} \times 100$  d'où  $m_C = \frac{\%CM_A}{100}$  ; A.N. :  $m_C = \frac{62,5 \times 88}{100} = 54,736$  ;  $m_C = 54,736g$

\*  $\%H = \frac{m_H}{M_A} \times 100$  d'où  $m_H = \frac{\%HM_A}{100}$  ; A.N. :  $m_H = \frac{13,6 \times 88}{100} = 11,968$  ;  $m_H = 11,968g$

\*  $\%O = \frac{m_O}{M_A} \times 100$  d'où  $m_O = \frac{\%OM_A}{100}$ . Or  $\%O = 100 - (\%C + \%H)$

A.N. :  $\%O = 24,2$  et  $m_O = \frac{24,2 \times 88}{100} = 21,296$  ;  $m_O = 21,296g$

**2.2. Déduisons la formule brute de A**

A est un composé oxygéné de formule générale  $C_xH_yO_z$   
Déterminons alors x, y et z.

$m_C = 12x$  d'où  $x = \frac{m_C}{12}$  ; A.N. :  $x = 4,56$

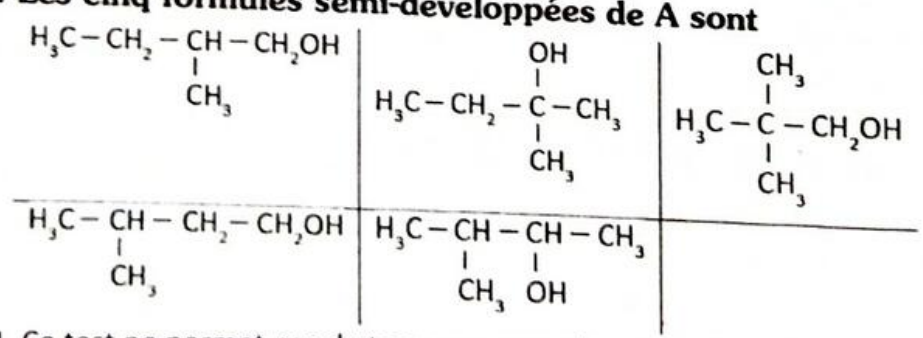
$m_H = 1y$  d'où  $y = m_H$  ; A.N. :  $y = 11,968$

$m_O = 16z$  d'où  $z = \frac{m_O}{16}$  ; A.N. :  $z = 1,33$

La formule compatible avec la masse molaire du composé A est celle qui correspond aux valeurs entières de x, y et z suivantes :  $x = 5$  ;  $y = 12$  ;  $z = 1$ .

La formule brute de A est :  $C_5H_{12}O$

**2.3. Les cinq formules semi-développées de A sont**



2.4. Ce test ne permet pas de trouver sans ambiguïté la formule semi-développée de A car parmi les isomères, on trouve des alcools primaire et secondaire dont l'oxydation ménagée donne tous des composés qui réagissent avec la 2,4-DNPH. A est soit un alcool primaire soit un alcool secondaire.

2.5. B ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. B est donc une cétone et A est un alcool secondaire : l'ambiguïté est levée.

\* Formule semi-développée de A : 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$$

3-méthylbutan-2-ol

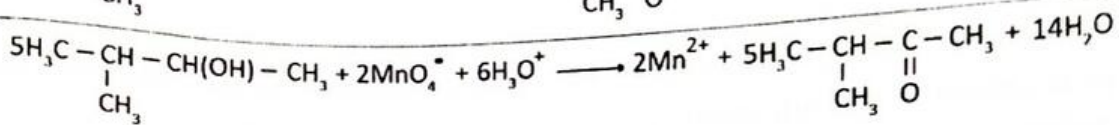
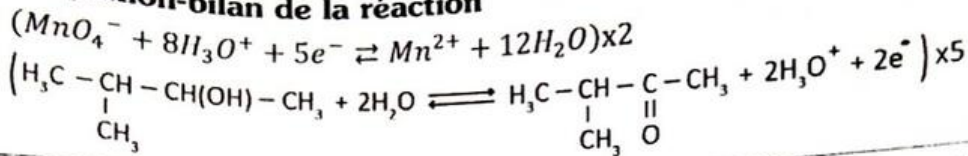
\* Nom de A :

\* Formule semi-développée de B : 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$$

3-méthylbutan-2-one

\* Nom de B :

### 2.6. Equation-bilan de la réaction



## Exercice 2 :

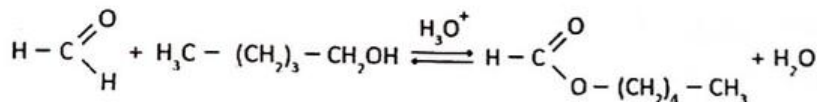
### 1. Cinétique chimique

1.1. **Facteur cinétique** : paramètre susceptible de modifier la vitesse d'une réaction chimique

**Un exemple** : la température ; la concentration initiale des réactifs ; le catalyseur ; ...

\* Ce facteur cinétique ne modifie pas la limite d'estérification.

### 1.2. Equation-bilan de la réaction d'estérification



1.3. L'eau glacée permet de bloquer la réaction

L'eau bouillante permet d'accélérer la réaction

### 1.4. Expression de la quantité d'ester $n_e$ formée à chaque instant en fonction de la quantité d'acide $n_a$ disparu.

La quantité de matière d'ester formée  $n_e$  à chaque instant est égale à celle de l'acide qui a disparu  $n_a$ . Donc  $n_e = n_a$

\* **Expression de la concentration d'ester formé**

$$[\text{Ester}] = \frac{n_e}{V} = \frac{n_e}{5,9 \cdot 10^{-3}} = 169,5n_e \text{ ou } 169,5n_a$$

$$[\text{Ester}] = 169,5n_a \text{ ou } [\text{Ester}] = 169,5n_e$$

1.5. La courbe est croissante et tend vers une limite

### 1.6. Vitesse de formation d'ester à $t = 20\text{min}$

$$E : \text{Ester} ; v(E)_{t=20\text{min}} = \left( \frac{d[E]}{dt} \right)_{t=20\text{min}}$$

La tangente à la courbe à  $t = 20 \text{ min}$  passe par les points A de coordonnées (30 min ; 4,25 mol/l) et B de coordonnées (0 min ; 3,1 mol/l)

$$v_{20} = \frac{4,25 - 3,1}{30} = 3,83 \cdot 10^{-2}; v_{20} = 3,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l/min} = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l/s}$$

## 2. Les niveaux d'énergie

### 2.1. Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

$$E_i = E_{\infty} - E_1; \text{A.N. : } E_i = 0 - (-13,6) = 13,6; E_i = 13,6 \text{ eV}$$

### 2.2. Déterminons l'énergie cinétique minimale

$$E_{C \text{ min}} = E_2 - E_1 = -\frac{13,6}{4} + \frac{13,6}{1} = 10,2; E_{C \text{ min}} = 10,2 \text{ eV} = 1,63 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

## Exercice 3 :

### 1.1. Définitions

\* **Indicateur coloré** : couple acide - base, dont la couleur de la forme acide est différente de la couleur de la forme basique.

\* **Teinte sensible** : couleur intermédiaire prise par l'indicateur coloré entre la forme acide et la forme basique (dans la zone de virage).

### 1.2. Les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

$$\text{Pour } [HIn] > 10[In^-], \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < -1$$

$$pH < pK_a - 1; \text{A.N. : } pH < 5 - 1 = 4$$

$$\text{Pour } [In^-] > 10[HIn], \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > 1$$

$$pH > pK_a + 1; \text{A.N. : } pH > 5 + 1 = 6$$

La zone de virage du pH est comprise entre les valeurs 4 et 6

### 2.1. Expression de $[Na^+]$ et $[Cl^-]$

$$[Na^+] = \frac{nNa^+}{V_A + V_B}; [Na^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_A + V_B}$$

$$[Cl^-] = \frac{nCl^-}{V_A + V_B}; [Cl^-] = \frac{C_A \times V_A}{V_A + V_B}$$

### 2.2. Expression de la concentration des ions $H_3O^+$

#### Equation d'électroneutralité

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

Avant l'équivalence, les ions  $OH^-$  sont ultraminoritaires. On négligera leurs concentrations

$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+] = \frac{C_A \times V_A}{V_A + V_B} - \frac{C_B \times V_B}{V_A + V_B}$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_A \times V_A - C_B \times V_B}{V_A + V_B}; [H_3O^+] = \frac{10^{-2}(10 - V_B)}{10 + V_B}$$

**2.3. Détermination de  $V_{B_1}$** 

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-2}(10 - V_B)}{10 + V_B} \text{ d'où } V_B = \frac{10^{-1} - 10[H_3O^+]}{10^{-2} + [H_3O^+]}$$

$$V_B = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-pH}}{10^{-2} + 10^{-pH}} ; (V_B \text{ en ml})$$

$$\text{Pour } pH = 4, V_{B_1} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-4}}{10^{-2} + 10^{-4}} = 9,80 ; \boxed{V_{B_1} = 9,80 \text{ ml}}$$

**2.4. Détermination de  $V_{B_2}$** 

En utilisant la formule établie en 2.3. pour  $pH = 6$ , on a :

$$V_{B_2} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-6}}{10^{-2} + 10^{-6}} = 9,998 \approx 10 ; \boxed{V_{B_2} = 10 \text{ ml}}$$

**3.1. Calcul de  $C'_A$** 

$$\text{A l'équivalence, } C'_A V_A = C_B V_{B_1} \Rightarrow \boxed{C'_A = \frac{C_B V_{B_1}}{V_A}}$$

$$\text{A.N.: } C'_A = \frac{10^{-2}}{10} \times 9,8 = 9,8 \cdot 10^{-3} ; \boxed{C'_A = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

**3.2. Evaluation de la précision**

L'erreur relative faite sur le calcul de la concentration de la solution d'acide est

$$\% = \frac{C_A - C'_A}{C_A} \times 100 ; \% = \frac{10^{-2} - 9,8 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 2$$

Soit 2% d'erreur relative faite sur le calcul de la concentration d'acide. La précision est de 98%.

**3.3.** Oui la précision est significative car en utilisant la fin du virage de l'indicateur coloré,

$V_{B_2} = 10 \text{ ml} ; C'_A = C_A$ , on ne commet aucune erreur. La précision est de 100%.

**3.4. Etape du virage de l'indicateur à choisir**

On choisirait la fin du virage de l'indicateur pour déterminer le point équivalent car à cette étape, la précision est plus grande qu'en début de virage.

**Exercice 4 :**

1.1. La solution est diluée 50 fois. Le volume initial de la solution à prélever est :

$$V_i = \frac{V_f}{n} \text{ avec } V_f = \text{volume final} = 1 \text{ l et } n = 50 ;$$

$$\text{A.N.: } V_i = \frac{1}{50} = 0,02 ; V_i = 0,02 \text{ l} = 20 \text{ ml}$$

**1.2. Mode opératoire**

Disposer d'une fiole jaugée de 1000ml

Prélever 20ml du produit liquide (solution mère) à l'aide d'une pipette jaugée de 20ml munie d'un pipetteur et l'introduire dans la fiole jaugée de 1000ml qui contient au préalable un peu d'eau distillée puis compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et enfin bien homogénéiser.

**1.3. Deux précautions**

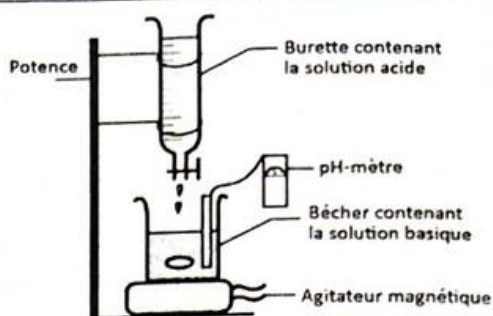
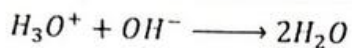
Porter les gants ; porter une blouse ; ne pas pipeter avec la bouche ; introduire de l'eau dans la fiole avant l'ajout de l'acide ; protéger les yeux en portant des lunettes ; ...

**2.1. Schéma du montage** (ci-contre)**2.2. Opération à effectuer avant de mesurer le pH**

L'opération à effectuer est l'étalonnage du pH-mètre

**2.3. \*** L'ajout d'eau permet d'assurer une meilleure immersion des électrodes du pH-mètre

\* Cet ajout n'a aucune influence sur le résultat du dosage car l'eau distillée étant neutre, n'influence pas la quantité de matière de la base à doser.

**2.4. Equation-bilan de la réaction****2.5. A l'équivalence,  $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$** 

$$[H_3O^+]V_a = [OH^-]V$$

Or l'acide sulfurique est un diacide fort, alors  $[H_3O^+] = 2C_a$

$$\text{On a donc } 2C_aV_a = C'V \text{ d'où } C' = \frac{2C_aV_a}{V}$$

$$\text{A.N.: } C' = \frac{2 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 24}{10} = 2,4 \cdot 10^{-2}; \boxed{C' = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}$$

Le produit commercial étant dilué 50 fois,  $C = 50C'$

$$\text{A.N.: } C = 50 \times 2,4 \cdot 10^{-2} = 1,2; \boxed{C = 1,2 \text{ mol/l}}$$

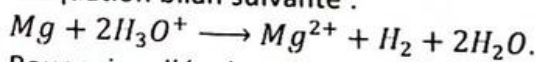


- 2.1. Définir, illustrant par un exemple, une base forte selon Brönsted.
- 2.2. Dans une solution aqueuse S, à la température  $\theta$ , le rapport  $\frac{[H_3O^+]}{[HO^-]} = 4.10^{-6}$ .
- 2.2.1. Donner en justifiant la nature acido-basique de la solution S.
- 2.2.2. La mesure du pH de cette solution donne  $pH = 10$ . Calculer la valeur du produit ionique de l'eau  $K_e$  à cette température.
- 2.3. On travaille maintenant à  $25^\circ C$ .  
La mesure du pH d'une solution de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  de concentration  $C = 0,10 mol.l^{-1}$  donne un  $pH = 5,1$ .
- 2.3.1. Dire, en justifiant, si l'ammonium  $NH_4^+$  est un acide faible ou fort.
- 2.3.2. Ecrire l'équation de la réaction de cet ion avec l'eau puis donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple correspondant.
- 2.3.3. On dissout  $53,5 mg$  de chlorure d'ammonium dans une solution  $S_b$  d'ammoniac  $NH_3$  et on complète le volume à  $1 l$ . Le mélange obtenu a un  $pH = 10,2$ .
- 2.3.3.1. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer leurs concentrations. On donne  $K_a = 6,31.10^{-10}$ .
- 2.3.3.2. En déduire  $n_o(NH_3)$  la quantité initiale d'ammoniac contenu dans la solution  $S_b$ .
- 2.3.3.3. Il faut un volume  $V_a = 12,0 ml$  de solution d'acide chlorhydrique molaire ( $1 mol.l^{-1}$ ) pour doser tout l'ammoniac de la solution  $S_b$ .  
Montrer que ce résultat est en accord avec celui de la question 2.3.3.2.
- 2.3.4. Pour préparer un volume  $V = 100 ml$  de solution tampon de  $pH = 9,4$ , on mélange un volume  $V_b$  de solution d'ammoniac de concentration  $C_b = 0,10 mol/l$  et un volume  $V_a$  de solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_a = 0,10 mol.l^{-1}$ . Calculer  $V_b$  et  $V_a$ .  
On donne en  $g/mol$ , les masses molaires atomiques suivantes :  $N: 14$  ;  $Cl: 35,5$  ;  $H: 1$ .

### Exercice 3 : chimie générale. 4 points

#### 3.1. Cinétique chimique : 2 points

Dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,10 mol.l^{-1}$ , on ajoute en excès de la poudre de magnésium  $Mg$ . Il se produit dans ce mélange la réaction chimique d'équation bilan suivante :



Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure le pH de la solution en fonction du temps.

- 3.1.1. Montrer que la concentration molaire des ions magnésium formés à chaque instant est

$$[Mg^{2+}](t) = \frac{1}{2}(C - 10^{-pH})$$

- 3.1.2. Calculer la vitesse volumique  $v_{12}$  de formation des ions magnésium entre  $t_1 = 3 min$  et  $t_2 = 7 min$  sachant que  $pH_1 = 1,6$  et  $pH_2 = 2,4$ .

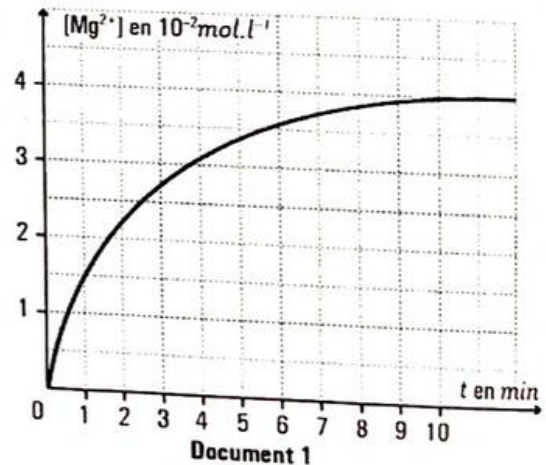
- 3.1.3. On donne la courbe de formation des ions magnésium du document 1.

- 3.1.3.1. Définir : temps de demi réaction notée  $t_{1/2}$ .

- 3.1.3.2. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de cette réaction.

- 3.1.3.3. A une date  $t'$  donnée, la vitesse de formation des ions magnésium est

$$v' = 5,8.10^{-3} mol.l^{-1}.min^{-1}. \text{ En déduire la vitesse volumique de disparition des ions } H_3O^+$$

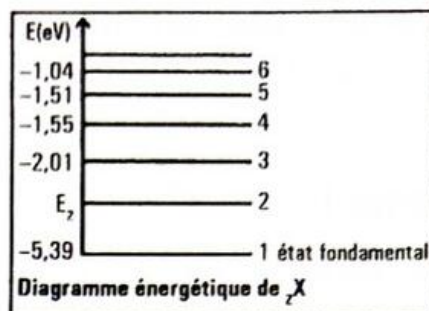


### 3.2. Niveaux d'énergie atomique : 2 points

3.2.1. Comparer, en aspect et en longueur d'onde le spectre d'émission d'un atome et son spectre d'absorption.

3.2.2. Application : le spectre d'émission d'un atome  ${}_Z X$  a un fond obscur et présente deux raies brillantes aux longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$ . Décrire le spectre d'absorption de cet atome.

3.2.3. On donne ci-contre le diagramme énergétique de cet atome (schéma pas à l'échelle).



3.2.3.1. Définir une transition électronique.

3.2.3.2. De l'état fondamental, quand cet atome absorbe un photon de longueur d'onde  $\lambda = 672 \text{ nm}$ , il passe au niveau d'énergie 2 d'énergie  $E_2$ . Calculer en eV la valeur de  $E_2$ .

3.2.3.3. L'énergie du niveau  $n$  de l'atome d'hydrogène est donnée par la formule

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}.$$

${}_Z X$  peut-il être l'atome l'hydrogène ? Justifier la réponse.

Données :  $h$  (constante de Planck) =  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ;  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

### Exercice 4 : expérience de chimie. 4 points

Détermination du degré  $d$  de pureté d'un échantillon de « bicarbonate de soude » officinal.

Le « bicarbonate de soude » officinal, utilisé en cas d'acidité excessive de l'estomac, est l'hydrogénocarbonate de sodium de formule  $\text{NaHCO}_3$ .

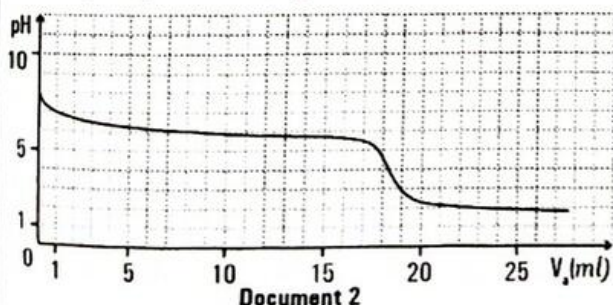
Par définition  $d = \frac{m}{100}$ ,  $m$  étant la masse, en gramme, de  $\text{NaHCO}_3$  pur contenue dans

100g d'échantillon officinal. On introduit 0,8g de « bicarbonate de soude » officinal dans une fiole jaugée de 100ml et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On prélève ensuite un volume  $V_b = 20 \text{ ml}$  de cette solution et on suit avec un pH-mètre l'évolution du pH lors de l'addition progressive d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

$C_a = 0,10 \text{ mol/l}$ . La réaction de dosage a pour équation bilan suivante :



On trace ensuite la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_a$  de solution d'acide chlorhydrique versé,  $V_a$  en ml, voir courbe du document 2.



4.1. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

4.2. Déterminer graphiquement :

4.2.1. les coordonnées du point équivalent  $E$ , à savoir  $V_{aE}$  et  $\text{pH}_E$ .

4.2.2. Si  $\text{HCO}_3^-$  est une base faible ou forte, en précisant deux arguments justificatifs

4.2.3. Le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ .

4.3. Calculer le nombre de mole d'hydrogénocarbonate de sodium pur contenu dans l'échantillon de masse 0,8g.

En déduire  $d$  le degré de pureté du « bicarbonate de soude » officinal.

On donne  $M(g/mol)$  : C: 12 ; H: 1 ; Na: 23.

**CORRIGÉ**

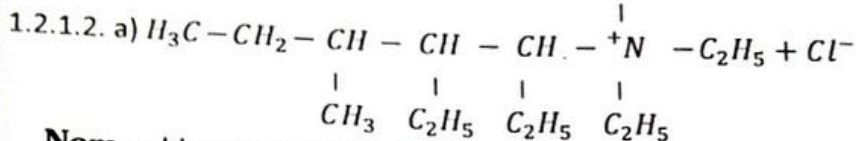
**Exercice 1 :**

**1.1. QCM**

1.1.1. b) ;                      1.1.2. d) ;                      1.1.3. c)

**1.2.1. Etude du composé A**

1.2.1.1. Les noms a) et b) conviennent à A

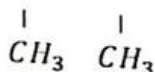


**Nom :** chlorure de triéthyl-1,2-diéthyl-3-méthylpentylammonium

b) **Cause du double caractère basique et nucléophile des amines :** il est dû à la présence du doublet non liant sur l'atome d'azote.

**1.2.2.1. Formules demi-développées et noms de  $B_1$ ,  $B'_2$  et  $B_2$**

$B_1$  :  $H_3C-CH-CH-OH$  ; 3-méthylbutan-2-ol



$B_2$  :  $H_3C-CH_2-CH-COOH$  ; acide 2-éthylbutanoïque



$B'_2$  :  $H_3C-CH_2-CH-C \begin{array}{l} \text{//} O \\ \backslash \\ Cl \end{array}$  ; Chlorure de 2-éthylbutanoyle



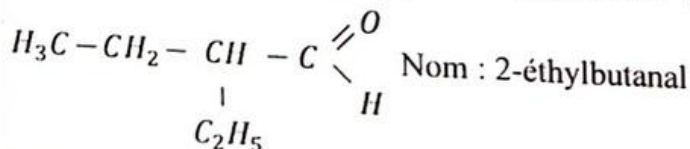
**1.2.2.2. Méthode de synthèse la plus avantageuse**

C'est la méthode 2 car avec  $B'_2$ , la réaction d'estérification est rapide et totale.

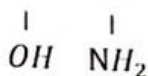
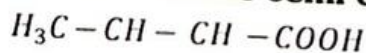
**1.2.2.3. Fonction chimique, formule semi-développée et nom de  $B''_2$ .**

$B''_2$  : fonction chimique, fonction aldéhyde.

**Formule semi-développée et nom de  $B''_2$**

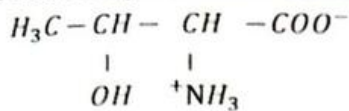
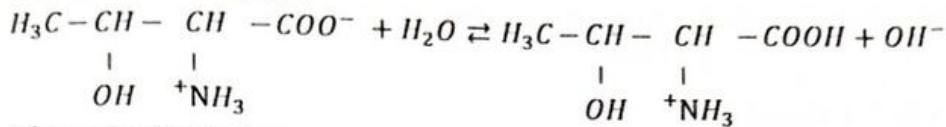


**1.2.3.1. Formule semi-développée de D.**

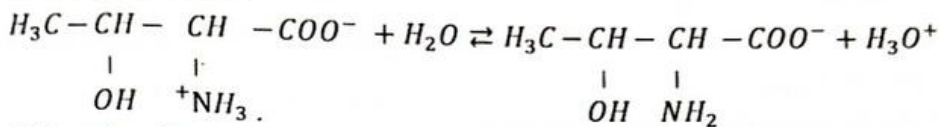


**1.2.3.2. Justification de l'appellation « acide  $\alpha$ -aminé »**

Les fonctions acide carboxylique et amine présentes dans la molécule sont portées par le même atome de carbone.

**1.2.3.3. a) Formule semi-développée de l'ion D'****b) Mise en évidence du caractère amphotère :****Caractère basique :**

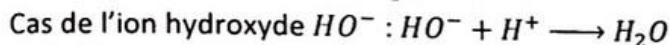
D' joue le rôle de base

**Caractère acide**

D' joue le rôle de l'acide.

**Exercice 2 :****2.1. Base forte selon Brönsted**

Espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons au cours d'une transformation chimique totale.

**Illustration par un exemple :****2.2.1. Nature acido-basique de la solution S et justification**

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HO}^-]} < 1 \text{ alors } [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$$

La solution est basique

**2.2.2. Calcul du produit ionique de l'eau  $K_e$  à cette température**

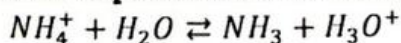
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{4.10^{-6}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{4.10^{-6}}$$

$$\text{or } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10}; K_e = \frac{10^{-20}}{4.10^{-6}}; \text{A.N.: } K_e = 2,5.10^{-15}$$

**2.3.1. Justifions si  $\text{NH}_4^+$  est un acide fort ou un acide faible :**

$$-\log C = 1 \text{ et } \text{pH} = 5,1$$

$$\text{pH} > -\log C \text{ donc } \text{NH}_4^+ \text{ est un acide faible}$$

**2.3.2. Equation de la réaction avec l'eau****Expression de la constante d'acidité  $K_a$** 

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

**2.3.3.1. Inventaire des espèces chimiques et calcul des concentrations****Espèces chimiques :**  $\text{NH}_4^+; \text{NH}_3; \text{Cl}^-; \text{H}_3\text{O}^+; \text{HO}^-; \text{H}_2\text{O}$ 

$$* [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,2} = 6,31.10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10,2}} = 10^{-3,8} = 1,58.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* [Cl^-] = \frac{m}{MV} = \frac{53,5 \cdot 10^{-3}}{53,5 \times 1} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* [NH_4^+] = [Cl^-] + [HO^-] - [H_3O^+] \approx [Cl^-] + [HO^-] = 10^{-3} + 1,58 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{D'où } [NH_4^+] = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* [NH_3] = \frac{K_a \cdot [NH_4^+]}{[H_3O^+]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-10} \times 1,16 \cdot 10^{-3}}{6,31 \cdot 10^{-11}} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

### 2.3.3.2. Dédution de $n_0(NH_3)$ dans la solution $S_b$

$$C_0(NH_3) + C_0(NH_4^+) = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$C_0(NH_3) = [NH_4^+] + [NH_3] - \frac{m}{MV}$$

$$n_0(NH_3) = \left( [NH_4^+] + [NH_3] - \frac{m}{MV} \right) V$$

$$\text{A.N. : } n_0(NH_3) = (1,16 \cdot 10^{-2} + 1,16 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}) \times 1 = 1,176 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \approx 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(NH_3) = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

### 2.3.3.3. Calcul de la quantité d'ammoniac $n$

A l'équivalence,  $n = CaVa$

$$\text{A.N. : } n = 1 \times 12 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-2} ; n = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$n \approx n_0$  à quelques erreurs de mesure près ; ce résultat est donc en accord avec celui de 2.3.3.2.

### 2.3.3.4. Calcul de $V_a$ et $V_b$

$$pKa = -\log Ka = -\log 6,31 \cdot 10^{-10} = 9,2$$

$$pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ or } [NH_3] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \text{ et } [NH_4^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$pH = pKa + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a} \text{ or } C_a = C_b$$

$$\log \frac{V_b}{V_a} = pH - pKa = 0,2 ; \frac{V_b}{V_a} = 10^{0,2} \text{ (1) et } V_a + V_b = V \text{ (2)}$$

La résolution de ce système nous donne  $V_a = 38,7 \text{ ml}$  et  $V_b = 61,3 \text{ ml}$

## Exercice 3 :

### 3.1. Cinétique chimique

#### 3.1.1. Montrons que $[Mg^{2+}](t) = \frac{1}{2}(C - 10^{-pH})$

Bilan molaire :

$$\frac{n_{H_3O^+}(\text{réagit})}{2} = \frac{n_{Mg^{2+}}(\text{formé})}{1} \text{ Or } n_{H_3O^+}(\text{réagit}) = n_{H_3O^+}(\text{initial}) - n_{H_3O^+}(\text{restant})$$

$$n_{Mg^{2+}} = \frac{1}{2} (n_{H_3O^+}(\text{initial}) - n_{H_3O^+}(\text{restant}))$$

En divisant par le volume du mélange qui reste constante, on obtient :

$$[Mg^{2+}](t) = \frac{1}{2} (C - 10^{-pH})$$

#### 3.1.2. Calcul de la vitesse volumique de formation de $Mg^{2+}$

$$V_{12} = \frac{\Delta[Mg^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[Mg^{2+}]_{t_2} - [Mg^{2+}]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}}{2(t_2 - t_1)}$$

$$\text{A.N. : } V_{12} = \frac{10^{-1,6} - 10^{-2,4}}{8} = 2,64 \cdot 10^{-3}$$

$$V_{12} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**3.1.3.1. Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$**

Temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale du réactif limitant a réagi.

**3.1.3.2. Détermination de  $t_{1/2}$**

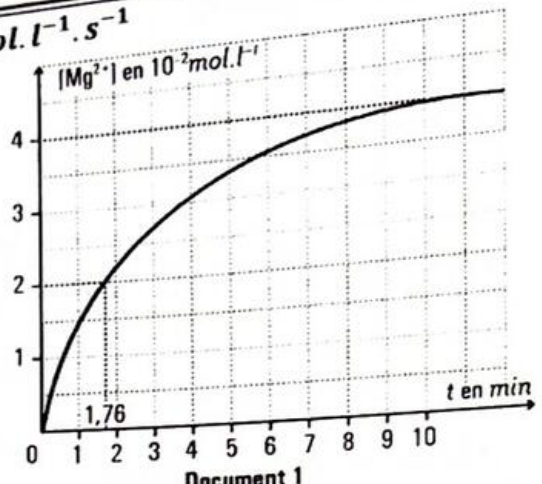
En utilisant la courbe, la concentration finale en ion  $Mg^{2+}$  est  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Au temps de demi-réaction, la concentration en ion  $Mg^{2+}$  est  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et on trouve graphiquement  $t_{1/2} = 1,76 \text{ min}$ .

**3.1.3.3. Vitesse de disparition des ions  $H_3O^+$**

$$\frac{n_{H_3O^+}}{2} = n_{Mg^{2+}} \Rightarrow V_{H_3O^+} = 2V_{Mg^{2+}}$$

A.N. :  $V = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



Document 1

**3.2. Niveau d'énergie atomique**

**3.2.1. Comparaison entre aspect et longueur d'onde des spectres d'émission et d'absorption.**

Les deux spectres de raies sont complémentaires en aspect et identique en longueur d'onde.

**3.2.2. Description du spectre d'absorption de l'atome**

Le spectre d'absorption a un fond brillant et présente deux raies sombres aux longueur d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$ .

**3.2.3.1. Définition d'une transition électronique**

Passage d'un atome d'un niveau d'énergie à un autre.

**3.2.3.2. Calcul de  $E_2$**

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Leftrightarrow E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow E_2 = E_1 + \frac{hc}{\lambda}$$

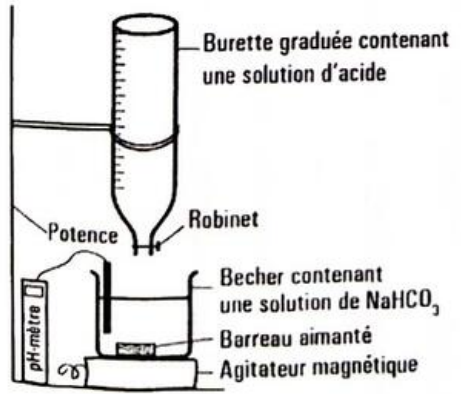
A.N. :  $E_2 = -5,39 \times 1,6 \cdot 10^{-19} + \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{672 \cdot 10^{-9}} = -5,66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

En divisant le résultat par  $1,6 \cdot 10^{-19}$ , on trouve :  $E_2 = -3,54 \text{ eV}$ .

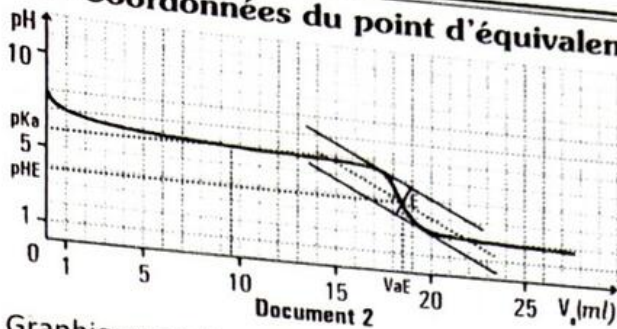
**3.2.3.3.  $zX$  n'est pas l'atome d'hydrogène car pour l'atome d'hydrogène, l'énergie à l'état fondamental ( $n = 1$ ) est  $-13,6 \text{ eV}$  au lieu de  $-5,39 \text{ eV}$ .**

**Exercice 4 :**

**4.1. Schéma annoté du dispositif expérimental.**



### 4.2.1. Coordonnées du point d'équivalence



Graphiquement, on trouve  $V_{aE} = 18,6 \text{ ml}$  ;  $pH_E = 3,8$

4.2.2.  $\text{HCO}_3^-$  est une base faible.

- \* La courbe présente deux point d'inflexion.
- \* Le saut de pH est peu élevé.

### 4.2.3. $pK_a$ de $(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2)$

$$pK_a = pH_{\frac{1}{2}E} \left( V_{\frac{1}{2}E} = \frac{V_{aE}}{2} \right)$$

Graphiquement, on trouve  $pK_a = 6$

### 4.3. Calcul du nombre de mole $n_e$ d'hydrogénocarbonate de sodium pur contenu dans l'échantillon de masse 0,8g.

Soit  $n'_b$  le nombre de mole de  $\text{NaHCO}_3$  contenu dans 20ml de solution à doser.

A l'équivalence,  $n'_b = n_a$  or  $n'_b = C_a V_{aE}$

On a :  $n'_b = C_a V_{aE}$  ; A.N. :  $n'_b = 0,1 \times 18,6 \cdot 10^{-3} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Dans 100ml de solution, le nombre de mole de  $\text{NaHCO}_3$  est  $n_e = 5n'_b$

A.N. :  $n_e = 5 \times 1,86 \cdot 10^{-3} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

### Déduction du degré de pureté

Soit  $m_e$  la masse de  $\text{NaHCO}_3$  contenue dans l'échantillon de masse 0,8g.

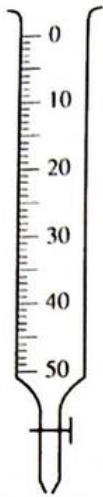
$$m_e = n_e \times M = 5n'_b \times M$$

Pour un échantillon de 100g, la masse est :  $m = \frac{100 \times n_e \times M}{0,8}$

Le degré de pureté est donc  $d = \frac{m}{100} = \frac{n_e \times M}{0,8}$

$$d = \frac{n_e \times M}{0,8} ; \text{A.N. : } d = \frac{9,3 \cdot 10^{-3} \times 84}{0,8} = 0,976$$

Soit  $d = 0,976$  ou 97,6%.



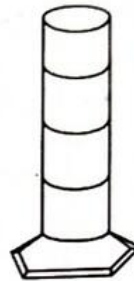
Burette



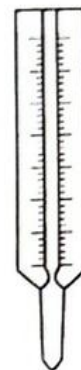
Pipette



Tube à essais



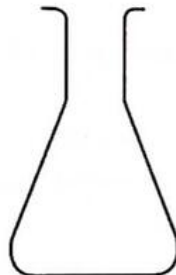
Eprouvette



Thermomètre



Bécher



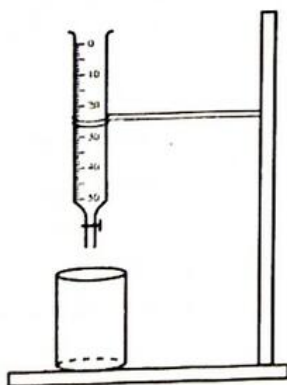
Erlenmeyer



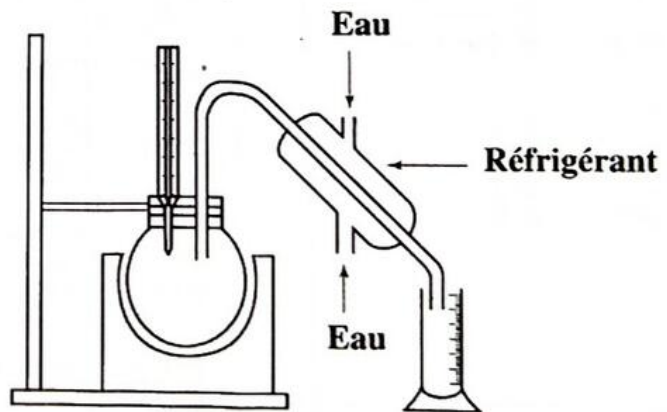
Pissette



Fiolle



Montage pour un dosage



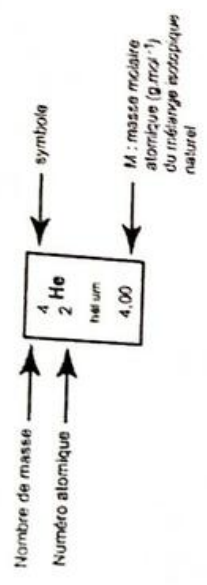
Montage pour distillation

QUELQUES INSTRUMENTS ET MONTAGES DANS UN LABORATOIRE DE CHIMIE

# TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE

Principaux groupes

III	IV	V	VI	VII	VIII
11 B 10,8 boron	14 N 14,0 azote	16 O 16,0 oxygène	19 F 19,0 fluor	35 Cl 35,5 chlore	40 Ar 39,9 argon
27 Al 27,0 aluminium	31 P 31,0 phosphore	32 S 32,1 soufre	55 Br 80,0 brome	79 I 126,9 iode	84 Kr 83,8 krypton
59 Co 58,9 cobalt	63 Cu 63,5 cuivre	65 Zn 65,4 zinc	78 Pt 195,1 platine	80 Hg 200,6 mercure	82 Pb 207,2 plomb



Période	Principaux groupes	
	I	II
1	1 H hydrogène 1,01	
2	3 Li lithium 6,94	4 Be beryllium 9,01
3	11 Na sodium 23,0	12 Mg magnésium 24,3
4	19 K potassium 39,1	20 Ca calcium 40,1
5	37 Rb rubidium 85,5	38 Sr strontium 87,6
6	55 Cs césium 132,9	56 Ba barium 137,3
7	87 Fr francium 223	88 Ra radium 226,1

139 La lanthane 138,9	140 Ce cérium 140,1	141 Pr praseodyme 140,9	144 Nd néodyme 144,2	152 Sm samarium 150,4	153 Eu europium 152,0	158 Gd gadolinium 157,3	162 Dy dysprosium 162,5	163 Ho holmium 164,9	165 Er erbium 167,3	175 Lu lutetium 175,0
227 Ac actinium 227	231 Th thorium 232,0	231 Pa protactinium 231	239 U uranium 238,0	239 Pu plutonium 242	243 Am americium 243	247 Cm curium 247	249 Bk berkélium 249	254 Es einsteinium 254	255 Fm fermium 255	257 Lw lawrencium 257

Lanthanides

Actinides

# TABLE DE MATIERES

## PREMIERE PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 : Les alcools .....	5
CHAPITRE 2 : Aldéhydes et cétones .....	22
CHAPITRE 3 : Les acides carboxyliques .....	36
CHAPITRE 4 : Les amines .....	55
CHAPITRE 5 : Acides $\alpha$ -aminés .....	65
CHAPITRE 6 : Notions de stéréochimie .....	74

## DEUXIEME PARTIE : ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

CHAPITRE 7 : Généralité sur les acides et bases en solution aqueuse .....	85
CHAPITRE 8 : Force d'un acide et d'une base. Notion de couple acide/base .....	98
CHAPITRE 9 : Réactions/bases-Application aux dosages .....	117

## TROISIEME PARTIE : CHIMIE GENERALE

CHAPITRE 10 : Notion de cinétique chimique .....	139
CHAPITRE 11: Niveaux d'énergie des atomes .....	159

## ANNEXES

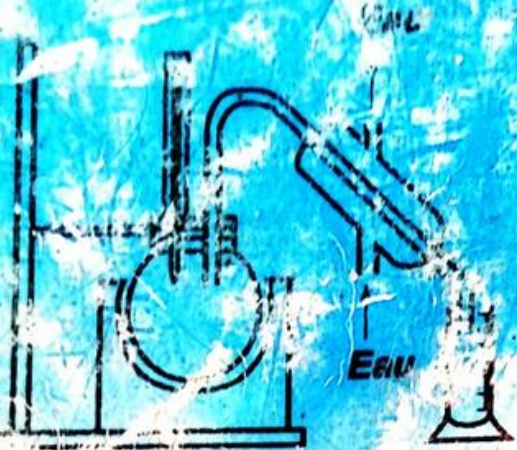
LEXIQUE .....	169
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2012 .....	172
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2013 .....	181
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2014 .....	187
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2015 .....	192
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2016 .....	199
BACCALAUREAT C & D – SESSION 2017 .....	215
QUELQUES INSTRUMENTS DE LABORATOIRE DE CHIMIE .....	223
TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS .....	224

N.B. : toute reproduction totale ou même partielle de ce manuel est interdite. Les contrevenants s'exposent à des poursuites judiciaires (loi de 1957).





Handwritten notes:  $(95 \text{ g/kg} + mV + mAd) / V = 110$   
 $(50 \text{ g/kg} - mAd) / mV = 40$



Montage pour distillation



Burette

