

a b c du b a c

125

HENRI SLIWA
ADOLPHE TOMASINO

chimie
problèmes résolus

Terminales C.D.E

ABC MODE D'EMPLOI

DANS CET ABC, VOUS TROUVEREZ

- Les rappels essentiels du cours, les formules et les équations-bilan des réactions chimiques les plus importantes.
- L'exposé des méthodes qui vous serviront à résoudre les problèmes de Chimie.
- De nombreux problèmes résolus; la plupart de ces problèmes sont expliqués en détail; pour un petit nombre d'entre eux, nous nous sommes contentés de vous donner des indications et les réponses.

POUR VOUS REPÉRER

Les problèmes que nous vous proposons sont classés, selon leur difficulté, avec les signes suivants :

**Problème simple, application directe du cours.*

***Problème nécessitant une bonne connaissance du cours et un effort de réflexion.*

****Problème difficile.*

COMMENT UTILISER CET ABC ?

- Ne vous contentez pas d'une lecture rapide des énoncés et des solutions qui vous sont proposés. Considérez ce livre comme un instrument de travail que vous utiliserez à chaque fois qu'un chapitre du programme aura été traité en cours.
- Apprenez les formules, réfléchissez sur les méthodes de résolution.
- Commencez par les problèmes les plus simples et effectuez une recherche personnelle du problème que vous avez choisi. Comparez ensuite votre méthode et vos résultats à ceux qui vous sont proposés dans la solution.

© Éditions Nathan Paris 1989 ISBN 2.09.170092.4

QUELQUES CONSEILS

- Toutes les équations-bilans que vous écrirez doivent être équilibrées. C'est une grosse faute que d'écrire une équation-bilan fausse.
- Pour toute question, il faut toujours rechercher d'abord la formule littérale et faire ensuite l'application numérique.
- Toutes les applications numériques demandées doivent être effectuées. Vous devez donc disposer d'une calculatrice électronique et savoir l'utiliser.
- Un résultat numérique s'exprime avec un petit nombre de chiffres significatifs (trois chiffres significatifs au maximum) et avec une unité. Rappelez-vous qu'un résultat sans unité n'a aucune valeur.

En Chimie, les concentrations s'expriment en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$; il ne faut pas oublier de l'indiquer pour chaque résultat.

Les parties qui ne figurent pas au programme des Terminales C, E sont indiquées par un pointillé rouge en marge; celles qui ne sont pas au programme des Terminales D par un pointillé noir.

Rappels :

- Les concentrations seront toujours données en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$.
- Le pH s'exprime sans unité.

ATTENTION

■ À compter de la session 1991, certaines questions ne peuvent donner lieu à aucun sujet de Baccalauréat. Elles sont marquées par un carré noir.

Elles concernent :

- le chapitre 8 : *Mécanismes réactionnels* (page 118)
- le paragraphe B du chapitre 17 (page 246).

PRODUIT IONIQUE DE L'EAU : pH

*RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES*

A. RAPPELS

1. Concentration

a) Concentration d'un soluté dans une solution

Le soluté est le corps que l'on a dissous dans le solvant. La concentration c du soluté est définie par :

$$c = \frac{n_S}{v}$$

où n_S est la quantité de matière de soluté S (exprimée en moles) qui a été utilisée pour confectionner un volume v (exprimé en litres) de solution. C'est donc la quantité de matière de S qui a été introduite dans 1 ℓ de solution.

Exemples :

- solution de chlorure de sodium de concentration $1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.
- solution d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$...

b) Concentration d'une espèce chimique en solution

La concentration d'une espèce chimique A en solution, notée $[A]$, est définie par le rapport :

$$[A] = \frac{n_A}{v}$$

où n_A est la quantité de matière de l'espèce A présente dans la solution (exprimée en moles) et v le volume de la solution (exprimé en ℓ).

$[A]$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$.

Exemple : dans une solution acide de $\text{pH} = 2$, la concentration des ions H_3O^+ vaut : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

c) Pourquoi distinguer *concentration du soluté* et *concentration des espèces en solution* ?

Parce que l'eau modifie le soluté.

Exemples :

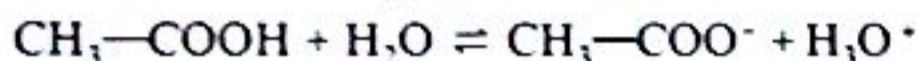
- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ est une solution dans laquelle on a introduit 0,1 mole de chlorure d'hydrogène HCl pour former 1 ℓ de solution. Mais cette solution ne contient plus aucune molécule HCl; ce composé a entièrement réagi avec l'eau :



Si on s'intéresse à la concentration des espèces présentes en solution, on aura donc :

$$[\text{HCl}] = 0 \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] = c$$

- Une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ est une solution dans laquelle on a introduit 0,1 mole d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{—COOH}$ pour constituer 1 ℓ de solution. Mais ce dernier réagit très partiellement avec l'eau selon l'équation-bilan réversible :



Dans cette solution, il n'existe donc pas 0,1 mole de molécules $\text{CH}_3\text{—COOH}$ par litre mais une quantité légèrement inférieure :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] < c$$

Comme la fraction qui a disparu a été transformée en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{—COO}^-$, on peut écrire la relation suivante entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre et la concentration initiale c du soluté :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = c$$

C'est là une relation importante qui traduit la conservation de la matière.

2. Calcul d'une quantité de matière à partir d'une concentration

- Pour le soluté S :

$$n_S = c \cdot v$$

- Pour l'espèce chimique A :

$$n_A = [A] \cdot v$$

Attention aux unités :

- c et $[A]$ sont exprimés en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ et v obligatoirement en litres.

- unités de volume :

$$1 \ell = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^3 \text{ m}\ell$$

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ m}\ell = 10^{-3} \ell$$

B. PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

1. Autoprotolyse de l'eau

C'est la réaction réversible et très limitée :



2. Produit ionique de l'eau : K_e

a) Définition

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

b) Propriété fondamentale

À une température donnée, le produit ionique de l'eau est une constante.

À 25 °C :

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

La valeur du $\text{p}K_e$ est :

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

Remarque importante : cette constante du produit ionique de l'eau est valable non seulement pour l'eau pure, mais pour toute solution aqueuse.

C. pH D'UNE SOLUTION

1. Définition

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

où \log représente le logarithme décimal et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration des ions hydronium dans la solution, exprimée en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$.

2. Détermination de la concentration en ions H_3O^+ à partir du pH

Puisque $\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH}$, on a :

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

Cette formule donne $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$.

Exemple :

À $\text{pH} = 7$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

À $\text{pH} = 1$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Conséquence : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et pH varient en sens inverse.

3. Mesure du pH : précision

Le pH-mètre permet de déterminer le pH à 0,1 unité près. L'utilisation de papier pH, qui comporte un mélange de plusieurs indicateurs colorés (voir chapitre 4, paragraphe C) fournit une valeur du pH à 0,5 ou 1 unité près.

Conséquence : Lors du calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à partir de la valeur du pH, il n'y a pas lieu d'exprimer le résultat avec plus de 2 chiffres significatifs (voir problème n° 1-7). Par ailleurs le résultat sera donné sous forme d'un nombre compris entre 1 et 10 suivi d'une puissance entière de 10.

Exemple :

Quelle est la concentration des ions hydronium dans une solution aqueuse de pH égal à 2,6?

Réponse : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,6} \simeq 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Vous utilisez la touche 10^x de votre calculatrice H.P. ou INV 2nd log (TI62 Galaxy) ou INV log (TI57) ou SHIFT 10^x (Casio 7000G).

D. pH DES SOLUTIONS NEUTRES, ACIDES ET BASIQUES

1. Solutions neutres

Par définition, une solution est neutre lorsque :

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

C'est le cas de l'eau pure dans laquelle les ions H_3O^+ et OH^- sont nécessairement en quantités égales. C'est aussi le cas de solutions contenant des ions qui ne réagissent pas avec l'eau, comme par exemple, une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).

Pour de telles solutions :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (à } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où :

$$\text{pH} = 7$$

2. Solutions acides

Ce sont des solutions pour lesquelles $[H_3O^+] > [OH^-]$; comme $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C), il en résulte :

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où :

$$\text{pH} < 7$$

Exemples : solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-), d'acide éthan-
noïque (CH_3-COOH), etc.

3. Solutions basiques

Ce sont des solutions pour lesquelles $[OH^-] > [H_3O^+]$; il en résulte :

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où :

$$\text{pH} > 7$$

Exemples : solutions d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-) d'ammoniac
(NH_3), etc.

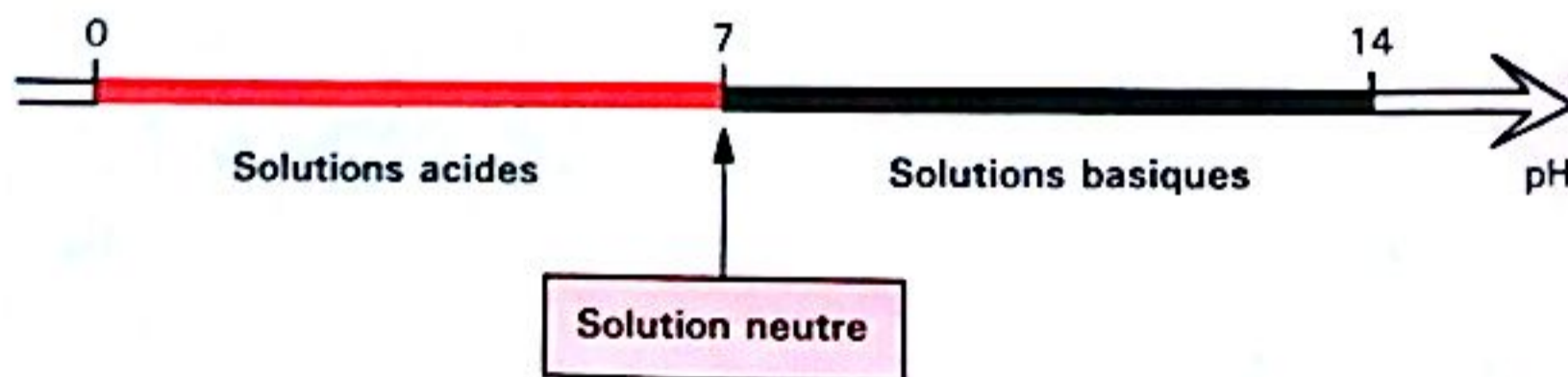
4. pH des solutions aqueuses usuelles

On limite pratiquement l'échelle des pH aux valeurs :

$$\text{pH} = 0 \quad \text{pour} \quad [H_3O^+] = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

et
$$\text{pH} = 14 \quad \text{pour} \quad [OH^-] = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

D'où l'échelle :



Retenez :

- une solution **acide** a un $\text{pH} < 7$ et est d'autant plus acide que son pH est plus petit;
- une solution **basique** a un $\text{pH} > 7$ et est d'autant plus basique que son pH est plus grand.

****Problème n° 1-1. Concentration et quantité de matière.**

Un vin présente un pH égal à 3,5.
 Quelle est la concentration des ions H_3O^+ ?
 Quelle quantité de matière d'ions H_3O^+ un verre de vin de 150 ml contient-il ?

On détermine $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à partir de la valeur du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

puis la quantité d'ions H_3O^+ contenus dans le volume étudié :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot v \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \times 150 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

****Problème n° 1-2. Calcul de pH.**

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique renferme $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ dans un volume de 350 cm³.
 Quel est son pH ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{v} \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{0,35} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

D'où : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (8 \cdot 10^{-3})$

$$\text{pH} \approx 2,1.$$

****Problème n° 1-3. Calcul de pH.**

Une solution d'hydroxyde de sodium renferme 0,018 mol d'ions OH^- dans un volume de 420 cm³.
 Quel est son pH ?

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{v} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{0,42}$$

d'où : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \times 0,42}{1,8 \cdot 10^{-2}} = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,3 \cdot 10^{-13})$$

$$\text{pH} = 12,6.$$

****Problème n° 1-4. Classement de solutions selon l'acidité.**

Une solution aqueuse A contient $2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ dans un volume de 250 cm^3 .

Une solution B présente une concentration d'ions H_3O^+ de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Une solution C possède un pH égal à 2,8.

a) Classer ces 3 solutions selon l'acidité croissante.

b) Déterminer le pH des solutions A et B.

a) Pour la solution A :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_A = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{v} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Pour la solution C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_C = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,8} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Puisque $[\text{H}_3\text{O}^+]_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, ces trois solutions se classent selon l'acidité croissante dans l'ordre :

$$C < B < A$$

b) $\text{pH}_A = -\log(8 \cdot 10^{-3}) \approx 2,1$

$\text{pH}_B = -\log(5 \cdot 10^{-3}) \approx 2,3.$

****Problème n° 1-5. Classement de solutions selon la basicité.**

Une solution A contient $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions OH^- dans 80 cm^3 .

Une solution B présente une concentration d'ions hydroxyde de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Une solution C présente un pH égal à 12,3.

a) Classer ces solutions selon la basicité croissante.

b) Préciser les pH des deux premières solutions.

$$a) [\text{OH}^-]_A = \frac{n_{\text{OH}^-}}{v} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La valeur du pH de la solution C permet de calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{OH}^-]_C = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12,3}} = 10^{-1,7}$$

soit : $[\text{OH}^-]_C \approx 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

Puisque $[\text{OH}^-]_B = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, les trois solutions se classent selon la basicité croissante dans l'ordre :

$$A < B < C$$

$$b) [\text{H}_3\text{O}^+]_A = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-2}} \approx 6,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{pH}_A \approx 12,2.$$

$$\text{De même : } [\text{H}_3\text{O}^+]_B = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-2}} \approx 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{pH}_B \approx 12,3.$$

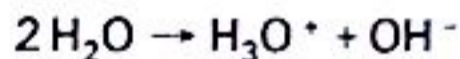
****Problème n° 1-6.** Variation du pH de l'eau pure.

Le produit ionique de l'eau varie avec la température. C'est ainsi qu'à 15 °C, sa valeur est de $4,5 \cdot 10^{-15}$ tandis qu'à 35 °C, elle est de $2,1 \cdot 10^{-14}$. Déterminer le pH de l'eau pure à ces deux températures.

Dans l'eau pure, on a l'égalité :

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

puisque ces ions sont produits en quantités égales selon l'équation-bilan :



Le produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ peut donc s'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$$

Comme $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, on a pour l'eau pure :

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_e} = -\log K_e^{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_e$$

Soit à 15 °C :

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(4,5 \cdot 10^{-15}) \approx 7,2$$

et à 35 °C :

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(2,1 \cdot 10^{-14}) \approx 6,8.$$

Remarque : lorsque l'énoncé ne précise pas la température des solutions étudiées, les opérations sont supposées être réalisées à la température de 25 °C, K_e étant alors égal à 10^{-14} .

***Problème n° 1-7. Influence d'une variation de pH de 0,1 unité.

On dispose de 3 solutions : A, B, C dont les pH ont pour valeur :

$$\text{pH}_A = 2,2; \quad \text{pH}_B = 2,3; \quad \text{pH}_C = 2,4.$$

a) Déterminer la concentration des ions hydronium dans chacune de ces solutions (donner trois chiffres significatifs).

b) La détermination du pH d'une solution aqueuse conduit à la valeur $\text{pH} = 2,3 \pm 0,1$.

Exprimer la concentration des ions H_3O^+ en tenant compte de l'incertitude sur la mesure du pH.

Quelle est l'incertitude relative sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$? Conclure.

a) La relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ permet de calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_A = 10^{-\text{pH}_A} = 10^{-2,2} = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_B = 10^{-\text{pH}_B} = 10^{-2,3} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_C = 10^{-\text{pH}_C} = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

b) La solution étudiée présente un pH tel que :

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

Compte tenu des résultats précédents, on peut écrire que la concentration des ions H_3O^+ est comprise entre les valeurs calculées pour ces pH limites, soit :

$$3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Du fait de l'incertitude importante avec laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est déterminée, il n'y a pas lieu de conserver le 2^e chiffre après la virgule et on peut écrire plus simplement :

$$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

La valeur médiane est $5,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et on peut encore écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,15 \cdot 10^{-3} \pm 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

D'où l'incertitude relative :

$$\frac{1,15 \cdot 10^{-3}}{5,15 \cdot 10^{-3}} \approx 0,22 = 22 \%$$

Elle est importante. C'est pourquoi il n'est pas utile de donner les valeurs des concentrations avec plus de deux chiffres significatifs quand le pH est connu à 0,1 unité près.

2

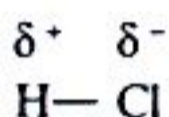
pH DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES FORTS ET DE BASES FORTES

RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES

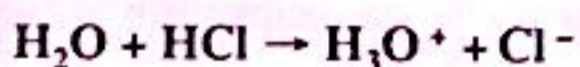
A. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

1. *Ionisation totale du chlorure d'hydrogène en solution aqueuse*

Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz dont la molécule présente une liaison covalente fortement polarisée :



Le chlorure d'hydrogène réagit totalement avec l'eau selon l'équation-bilan :



La solution contient alors un excès d'ions H_3O^+ ; elle est acide : on l'appelle solution d'acide chlorhydrique.

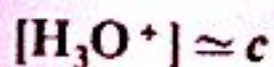
ATTENTION : il n'y pas de molécules HCl dans la solution aqueuse.

2. *Concentration des ions hydronium dans une solution d'acide chlorhydrique*

Lorsqu'on dissout c moles HCl dans 1 litre d'eau, on donne naissance à :

c moles d'ions Cl^- et c moles d'ions H_3O^+ .

Si on néglige les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau, on a :



3. pH des solutions d'acide chlorhydrique

Aux concentrations usuelles ($10^{-6} < c < 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$):

$$\text{pH} = -\log c$$

B. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES FORTS

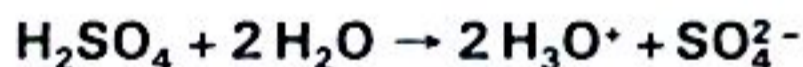
1. Définition

Les monoacides forts sont des corps qui engendrent une mole d'ions H_3O^+ par mole d'acide en réagissant avec l'eau selon une réaction totale.



Exemples : HCl; HBr (bromure d'hydrogène); HI (iodure d'hydrogène); HNO_3 (acide nitrique).

Attention : l'acide sulfurique H_2SO_4 est un **diacide**; sa molécule produit **deux** ions H_3O^+ par molécule :



2. pH des solutions aqueuses de monoacides forts

Pour les monoacides forts de concentration c , on a, aux concentrations usuelles ($10^{-6} < c < 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log c$$

C. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'HYDROXYDE DE SODIUM

1. Dispersion des ions Na^+ et OH^- en solution aqueuse

L'hydroxyde de sodium NaOH est un solide cristallisé formé d'ions Na^+ et OH^- régulièrement répartis sur un réseau cristallin. Lors de la dissolution dans l'eau, l'édifice cristallin s'effondre et les ions sont **dispersés** et **solvatés**.



2. Concentration des ions OH^- dans une solution d'hydroxyde de sodium

Si l'on introduit c moles d'hydroxyde de sodium dans 1 ℓ de solution, on donne naissance à :

c moles d'ions Na^+ et c moles d'ions OH^- .

Si on néglige les ions OH^- apportés par l'autoprotolyse de l'eau, on a :

$$[\text{OH}^-] \approx c$$

3. pH des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium

Aux concentrations usuelles ($10^{-6} < c < 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$) :

$$[\text{OH}^-] = c; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}; \quad \text{pH} = -\log \frac{K_e}{c} = -\log K_e + \log c$$

$$\text{pH} = 14 + \log c$$

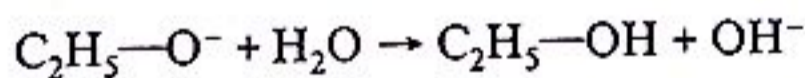
D. SOLUTIONS AQUEUSES DE BASES FORTES

1. Définition

On appelle monobase forte toute substance qui, en solution aqueuse, libère 1 mole d'ions OH^- par mole introduite.

C'est le cas des hydroxydes métalliques de structure ionique comme l'hydroxyde de sodium (ou soude) NaOH et l'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH .

C'est également le cas de l'ion éthanolate que l'on rencontre dans l'éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{—ONa}$ et qui réagit avec l'eau selon la réaction totale :



Attention : les hydroxydes de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sont des **dibases** (elles fournissent 2 moles d'ions OH^- par mole).

2. pH des solutions aqueuses de monobases fortes

Pour les monobases fortes de concentration c , on a, aux concentrations usuelles ($10^{-6} < c < 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$) :

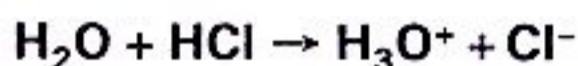
$$\text{pH} = 14 + \log c$$

***Problème n° 2-1.** pH d'une solution d'acide chlorhydrique.

On dissout 840 cm³ de chlorure d'hydrogène gazeux (volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dans la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'un litre de solution.

- a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
 b) Déterminer le pH de la solution obtenue.

a) La réaction avec l'eau est totale :



b) Quantité de matière de HCl introduit dans 1 litre de solution, c'est-à-dire concentration c de la solution :

$$c = \frac{0,84}{22,4} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

(puisque une mole d'un corps gazeux occupe un volume de 22,4 ℓ dans les conditions normales).

L'acide chlorhydrique étant un acide fort, la concentration des ions hydronium dans la solution est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq c$$

d'où : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c$

$$\text{pH} = -\log(3,75 \cdot 10^{-2}) \simeq 1,4.$$

Attention : n'ajoutez pas le volume du gaz (840 cm³) et celui de l'eau (1 ℓ)!

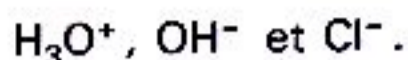
****Problème n° 2-2.** Confection d'une solution de pH donné.

On fait barboter du chlorure d'hydrogène gazeux dans de l'eau distillée ; on complète le volume de la solution obtenue à 250 cm³ par addition d'eau distillée. La mesure du pH de cette solution conduit à : pH = 2,4.

- a) Calculer la concentration des ions présents dans la solution.

b) Déterminer le volume du chlorure d'hydrogène (mesuré dans les conditions normales de température et de pression) qui a été dissous dans la solution.

a) Les ions présents dans la solution sont



La valeur du pH permet de déterminer $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,4} \simeq 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

On obtient $[\text{OH}^-]$ à partir du produit ionique de l'eau :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \simeq \frac{10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-3}} \simeq 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

(On voit que OH^- est une espèce ultra-minoritaire vis-à-vis de H_3O^+ .)

On accède à la concentration en ions Cl^- en écrivant l'équation d'électroneutralité de la solution :

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

soit :

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

D'où puisque les ions OH^- sont ultraminoritaires :

$$[\text{Cl}^-] \simeq [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Et :

$$[\text{Cl}^-] \simeq 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

b) Pour obtenir 1 ℓ de solution où les concentrations des ions Cl^- et H_3O^+ valent $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, il faut dissoudre $4,0 \cdot 10^{-3}$ moles de chlorure d'hydrogène dans 1 ℓ de solution.

Pour en obtenir 250 cm^3 , c'est-à-dire 0,25 ℓ , il faut donc dissoudre :

$$4 \cdot 10^{-3} \times 0,25 = 10^{-3} \text{ mol HCl}.$$

D'où le volume (conditions normales) :

$$22,4 \ell \times 10^{-3} = 2,24 \cdot 10^{-2} \ell \text{ ou } 22,4 \text{ cm}^3.$$

***Problème n° 2-3.** pH d'une solution d'hydroxyde de sodium.

On dissout 1,2 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau de manière à obtenir 600 cm^3 de solution.

a) Calculer la concentration des ions présents.

b) Déterminer le pH de la solution.

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :

$$M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La masse d'hydroxyde de sodium mise en solution représente :

$$\frac{1,2}{40} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mole d'hydroxyde de sodium.}$$

Un litre de solution en renferme donc :

$$\frac{3 \cdot 10^{-2} \times 1000}{600} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole.}$$

Puisque l'hydroxyde de sodium est une base forte :

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La solution renferme également des ions H_3O^+ ; leur concentration se détermine à partir du produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les ions H_3O^+ sont ultra-minoritaires.

$$b) \text{ pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2 \cdot 10^{-13}) \simeq 12,7.$$

****Problème n° 2-4.** Solution d'hydroxyde de potassium de pH déterminé.

a) Quelle masse d'hydroxyde de potassium (KOH) faut-il introduire dans une fiole jaugée de 1 ℓ pour obtenir, après addition d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, une solution de $\text{pH} = 12,4$?

b) On prélève 20 cm^3 de cette solution ; on ajoute à ce prélèvement la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume de 100 cm^3 . Quel est le pH de cette nouvelle solution?

Masse molaire de l'hydroxyde de potassium :

$$M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) L'hydroxyde de potassium étant une monobase forte fournit une mole d'ion OH^- par mole. La concentration des ions hydroxyde vaut :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12,4}} = 10^{-1,6}$$

$$[\text{OH}^-] \simeq 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Il faut donc dissoudre $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de potassium par litre de solution, soit une masse de :

$$56 \times 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,41 \text{ g.}$$

b) On passe du volume 20 cm^3 au volume 100 cm^3 .
La dilution effectuée conduit donc à diviser la concentration des ions $[\text{OH}^-]$ par $\frac{100}{20} = 5$.

$$\text{On a donc : } [\text{OH}^-] \simeq \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{5} \simeq 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \simeq \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

$$\text{Et : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq -\log (2,0 \cdot 10^{-12}) \simeq 11,7.$$

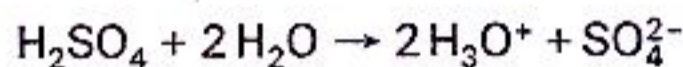
*****Problème n° 2-5. Étude d'un diacide fort.**

a) En considérant l'acide sulfurique H_2SO_4 comme un diacide fort, calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans une solution d'acide sulfurique de $\text{pH} = 3,2$.

b) Quelle masse d'acide sulfurique a-t-elle été nécessaire pour confectionner 1ℓ de cette solution?

Masse molaire de H_2SO_4 : $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) L'acide sulfurique réagit avec l'eau selon la réaction, considéré comme totale :



Les espèces présentes en solution sont, outre les molécules H_2O , les ions H_3O^+ , OH^- et SO_4^{2-}

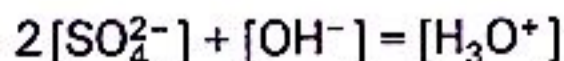
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se détermine à partir de la valeur du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} \simeq 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- $[\text{OH}^-]$ s'obtient à partir du produit ionique de l'eau :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,2}} = 10^{-10,8} \simeq 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- $[\text{SO}_4^{2-}]$ s'obtient à partir de la relation exprimant l'électroneutralité de la solution :



Attention : dans le bilan des charges négatives, il faut écrire $2[\text{SO}_4^{2-}]$ car chaque ion SO_4^{2-} apporte 2 charges négatives.

D'où : $2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$

$$2[\text{SO}_4^{2-}] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

car les ions OH^- sont ultra-minoritaires vis-à-vis des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2} = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Observez l'équation-bilan traduisant l'action de l'acide sulfurique sur l'eau, elle vous montre qu'une molécule H_2SO_4 produit 1 ion sulfate SO_4^{2-} et 2 ions hydronium H_3O^+ .

b) Pour obtenir une solution telle que $[\text{SO}_4^{2-}] = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, il faut dissoudre dans 1 ℓ de solution $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ H_2SO_4 , soit une masse :

$$m = 98 \times 3,15 \cdot 10^{-4} \approx 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ g ou } 31 \text{ mg.}$$

*****Problème n° 2-6. Étude d'une dibase forte.**

L'eau de chaux est une solution saturée d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui se comporte comme une dibase forte.

Sachant que la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau est de 1,48 g par litre à 25 °C, calculer le pH de l'eau de chaux.

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\text{H} : 1 ; \text{O} : 16 ; \text{Ca} : 40$$

La masse molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vaut :

$$M = 40 + (16 + 1) \cdot 2 = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Une solution saturée est donc préparée à partir de :

$$c = \frac{1,48}{74} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$$

pour 1 ℓ de solution.

En solution : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Il en résulte que la concentration des ions hydroxyde est double de c :

$$[\text{OH}^-] = 2c = 2 \times 2 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{Et : } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2,5 \cdot 10^{-13}) \approx 12,6$$

3

LES COUPLES ACIDE/BASE

RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES

A. LE COUPLE ACIDE ÉTHANOÏQUE/ION ÉTHANOATE

1. Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

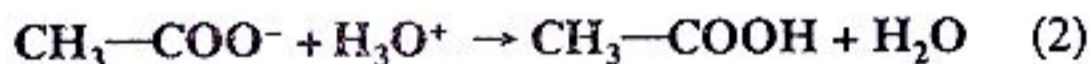
C'est une réaction réversible; elle engendre des ions éthanoate $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ et hydronium H_3O^+ :



L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{—COOH}$ est un acide faible.

2. Réaction des ions éthanoate avec les ions hydronium

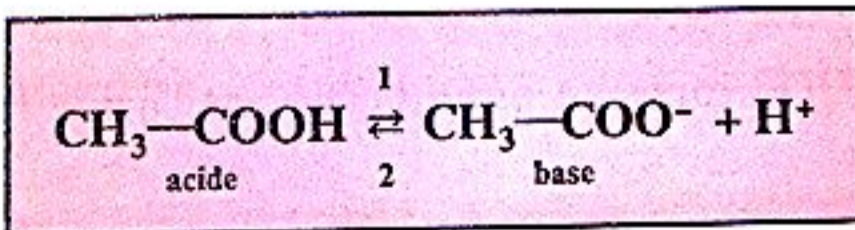
C'est la réaction inverse de la précédente; elle est quasi totale :



$\text{CH}_3\text{—COO}^-$ réagit avec les ions H_3O^+ (d'une solution d'acide chlorhydrique, par exemple) donc l'ion éthanoate $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ est une base.

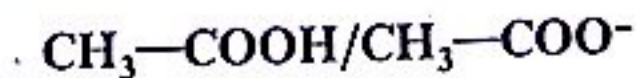
3. Le couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$

• On peut écrire :

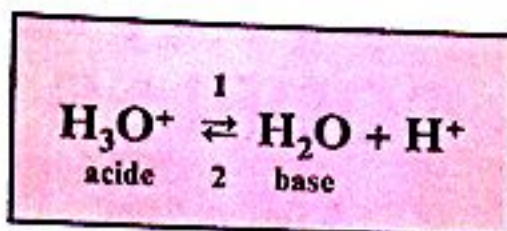


— Dans le sens 1, $\text{CH}_3\text{—COOH}$ est capable de céder un proton H^+ ; celui-ci est capté par l'eau dans l'équation-bilan (1). $\text{CH}_3\text{—COOH}$ est un acide.

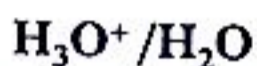
— Dans le sens 2, $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ peut fixer un proton H^+ ; ce dernier est fourni par l'ion H_3O^+ dans l'équation-bilan (2). $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ est une base.
On a un couple acide/base :



- Autre couple mis en évidence ci-dessus :
On peut écrire :

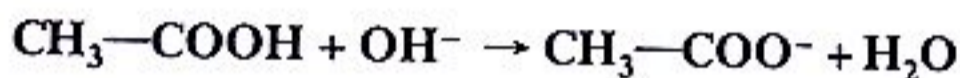


- H_3O^+ est un acide puisqu'il peut céder un proton (dans le sens 1).
- L'eau H_2O qui peut fixer un proton (dans le sens 2) est une base.
D'où un premier couple acide/base où l'eau intervient comme base :

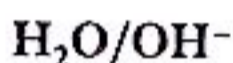


4. Réaction de l'acide éthanoïque avec les ions hydroxyde OH^-

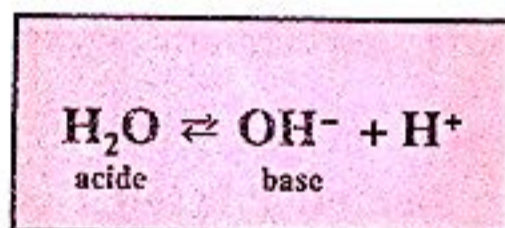
Une solution d'acide éthanoïque réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium selon une réaction quasi totale :



L'acide $\text{CH}_3\text{—COOH}$ cède un proton à OH^- qui est donc une base; on retrouve le couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$ et un nouveau couple où l'eau intervient comme acide :



correspondant à l'écriture :



5. Réaction entre les ions éthanoate et l'eau

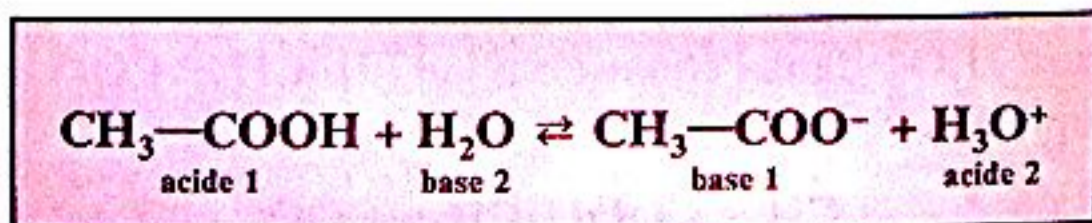
C'est la réaction réversible :



La base $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ capte un proton cédé par l'acide H_2O .

6. Les équations de conservation

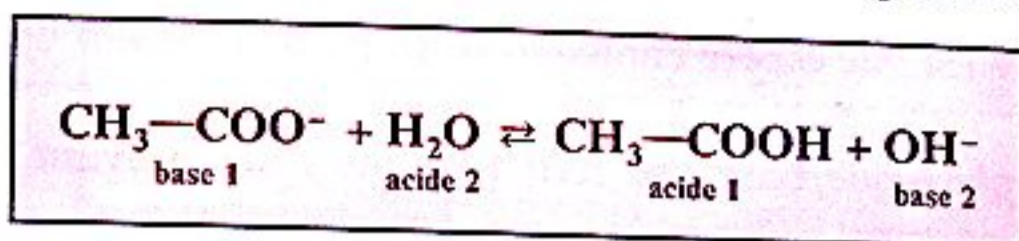
- La mise en solution aqueuse d'acide éthanoïque se traduit par une réaction réversible d'équation-bilan :



Si c est la concentration de la solution d'acide éthanóique, la conservation de la matière s'écrit :

$$c = [\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-]$$

• La mise en solution aqueuse d'éthanoate de sodium est une réaction réversible d'ions éthanoate $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ avec l'eau d'équation-bilan :



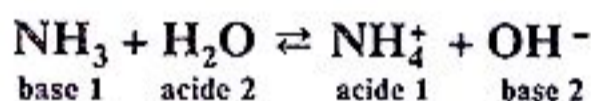
Soit c la concentration de la solution d'éthanoate de sodium, la conservation de la matière s'écrit encore :

$$c = [\text{CH}_3\text{—COO}^-] + [\text{CH}_3\text{—COOH}]$$

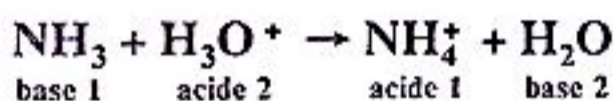
B. LE COUPLE ION AMMONIUM/AMMONIAC

• NH_3 est une base :

— Réaction réversible avec l'eau :

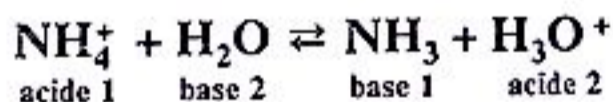


— Réaction quasi totale avec les ions H_3O^+ :

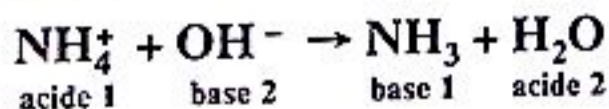


• NH_4^+ est un acide :

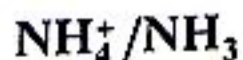
— Réaction réversible avec l'eau :



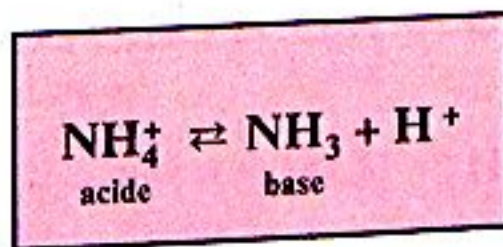
— Réaction quasi totale avec les ions OH^- :



• Ces équations-bilan mettent en évidence le couple :



correspondant à l'écriture :



C. GÉNÉRALISATION : THÉORIE DE BRONSTED

1. Définitions

- Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .
- Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

Pour le couple Acide/Base (on écrit toujours l'Acide avant la Base), on a donc formellement :

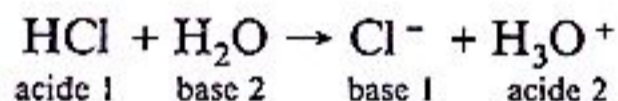


L'acide et la base sont dits conjugués.

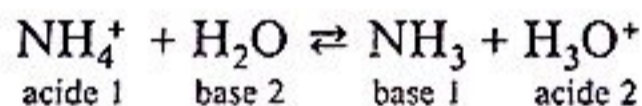
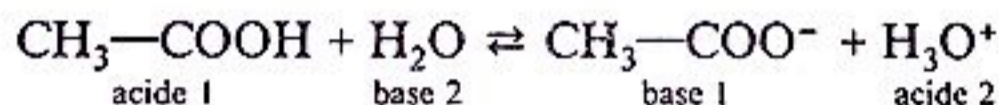
2. Réaction des acides avec l'eau

L'eau réagit comme une base; couple H_3O^+/H_2O .

- Acide fort : la réaction est totale :



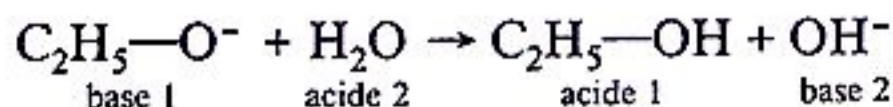
- Acide faible : la réaction est réversible :



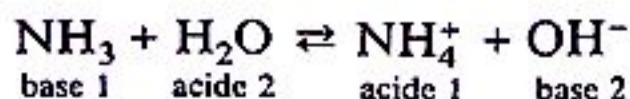
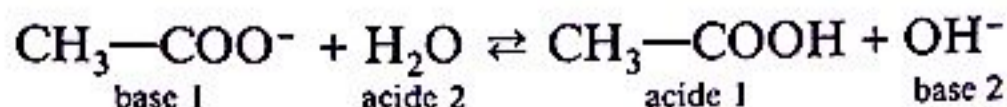
3. Réaction des bases avec l'eau

L'eau réagit comme un acide : couple H_2O/OH^- .

- Base forte : la réaction est totale :



- Base faible : la réaction est réversible :



4. Autres couples acide/base

Acide	Base	Couple
acide éthanoïque	ion éthanoate	$\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$
ion ammonium	ammoniac	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
ion hydronium	eau	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
eau	ion hydroxyde	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$
acide méthanoïque	ion méthanoate	$\text{H—COOH}/\text{H—COO}^-$
acide chloro-éthanoïque	ion chloro-éthanoate	$\text{CH}_2\text{Cl—COOH}/\text{CH}_2\text{Cl—COO}^-$
ion méthylammonium	méthylamine	$\text{CH}_3\text{—NH}_3^+/\text{CH}_3\text{—NH}_2$
ion diméthylammonium	diméthylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}$
ion triméthylammonium	triméthylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{N}$
ion éthylammonium	éthylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$
ion diéthylammonium	diéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
ion triéthylammonium	triéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

D. CONSTANCE D'ACIDITÉ K_a D'UN COUPLE ACIDE/BASE

1. Définition de K_a

Pour le couple Acide/Base :

$$K_a = \frac{[\text{Base}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]}$$

K_a ne dépend que de la température.

Exemples :

- Couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COOH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]} \simeq 1,6 \cdot 10^{-5}$$

- Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \simeq 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Il n'existe de K_a que pour les couples acide faible/base faible.

2. Définition du $\text{p}K_a$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

K_a et $\text{p}K_a$ varient en sens inverse.

Exemples :

- Couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$:

$$K_a \simeq 1,6 \cdot 10^{-5}; \text{p}K_a = -\log K_a \simeq 4,8$$

- Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K_a \simeq 6,3 \cdot 10^{-10}; \text{p}K_a = -\log K_a \simeq 9,2$$

Opération inverse : connaissant le $\text{p}K_a$ d'un couple, déterminer K_a :

$$\text{p}K_a = -\log K_a; \log K_a = -\text{p}K_a$$

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

Exemple : couple $\text{H—COOH}/\text{H—COO}^-$:

$$\text{p}K_a \simeq 3,8; K_a = 10^{-3,8} \simeq 1,6 \cdot 10^{-4}$$

3. Domaines de prédominance selon le pH

$$K_a = \frac{[\text{Base}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]} \quad \text{entraîne} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

- Si $\text{pH} = \text{p}K_a$: $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} = 0$ et $[\text{Base}] = [\text{Acide}]$.

Les deux formes coexistent en quantités égales.

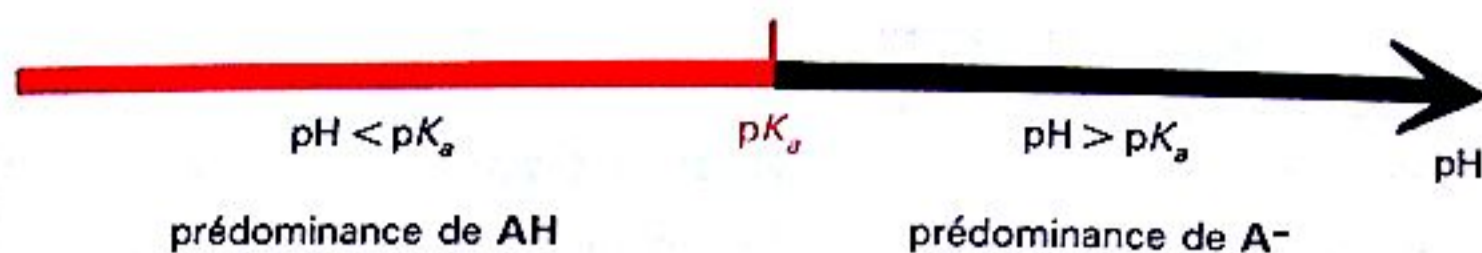
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a$: $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < 0$ et $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < 1$.

La forme Acide est prédominante.

- Si $\text{pH} > \text{p}K_a$: $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} > 0$ et $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} > 1$.

La forme Base est prédominante.

Le schéma ci-dessous résume les résultats et doit être compris et connu.



Problèmes résolus

****Problème n° 3-1.** Solution d'acide éthanoïque.

On dissout 3 g d'acide éthanoïque dans de l'eau pure de manière à obtenir 500 cm³ de solution. La mesure du pH de cette solution conduit à la valeur pH = 2,9.

a) Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible ; écrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.

b) Déterminer la concentration des diverses espèces présentes dans la solution.

c) Calculer la valeur de la constante d'acidité du couple acide/base étudié. En déduire son pK_a.

Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) De la valeur du pH, on déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} \approx 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

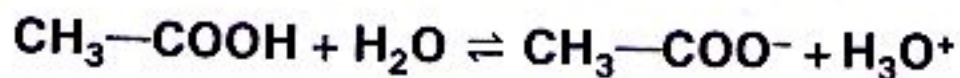
Or 3 g d'acide éthanoïque représentent $\frac{3}{60} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Cette quantité a été dissoute dans 500 cm³ soit 0,5 ℓ de solution ; la concentration de l'acide éthanoïque est donc :

$$c = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{0,5} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Si l'acide étudié était fort, il aurait fourni 10⁻¹ mol d'ions H₃O⁺ par litre de solution.

Puisqu'il n'en fournit que 1,26 · 10⁻³ mol par litre, l'acide éthanoïque est faible ; sa réaction avec l'eau s'écrit :



b) Les espèces présentes en solution, sont (outre les molécules d'eau) :

- les molécules $\text{CH}_3\text{—COOH}$;
- les ions H_3O^+ , OH^- et $\text{CH}_3\text{—COO}^-$.

• Nous avons déjà déterminé : $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

• Nous calculons $[\text{OH}^-]$ à partir du produit ionique de l'eau :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,9}} = 10^{-11,1} \simeq 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

OH^- est une espèce ultra-minoritaire.

• Exprimons l'électroneutralité de la solution :

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

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

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-] \simeq [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• La conservation de la matière conduit à :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = c$$

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] \simeq 10^{-1} - 1,26 \cdot 10^{-3} \simeq 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

c) $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$

$$K_a = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3}) \cdot (1,26 \cdot 10^{-3})}{9,87 \cdot 10^{-2}} \simeq 1,60 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,60 \cdot 10^{-5}) \simeq 4,8.$$

*****Problème n° 3-2.** Mélange de solutions d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate.

À 300 cm^3 d'une solution contenant $2,46 \text{ g}$ d'éthanoate de sodium, on ajoute 100 cm^3 d'une solution d'acide éthanoïque réalisée en dissolvant 6 g d'acide éthanoïque dans 1ℓ de solution.

La mesure du pH de la solution résultante conduit à la valeur $\text{pH} = 5,3$.

a) Calculer la concentration des différentes espèces présentes dans cette solution.

b) Évaluer la valeur du rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$; en déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

Aurait-on commis une erreur appréciable si le rapport $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$ avait été calculé à partir des concentrations initiales des espèces mises en solution ?

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Na : 23.

a) Déterminons les quantités de matière d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium mises en solution.

La masse molaire de $\text{CH}_3\text{—COOH}$ étant $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 6 g d'acide éthanoïque représentent 0,1 mol ; 100 cm^3 de solution apportent donc 10^{-2} mol d'acide éthanoïque.

Cette quantité est dispersée dans un volume total de

$$100 + 300 = 400 \text{ cm}^3 \text{ ou } 0,4 \text{ l.}$$

La concentration de la solution en acide éthanoïque vaut :

$$c_1 = \frac{n}{v} = \frac{10^{-2}}{0,4} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

donc, initialement : $[\text{CH}_3\text{—COOH}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

À partir de la masse molaire de $\text{CH}_3\text{—COONa}$ ($M = 82 \text{ g}$), on détermine de même que 2,46 g représentent $\frac{2,46}{82} = 3 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanoate de sodium ; cette quantité étant dispersée dans un volume de 0,4 l, la concentration de la solution en éthanoate de sodium est :

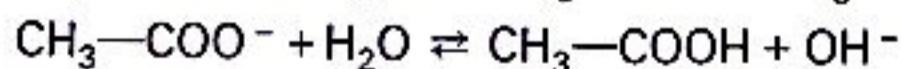
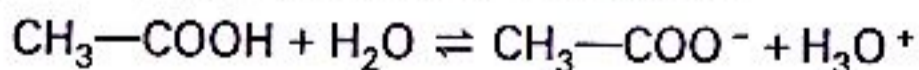
$$c_2 = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{0,4} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Bien entendu, l'éthanoate de sodium est totalement sous forme d'ions éthanoate et Na^+ , de sorte que l'on a :

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

La solution renferme, outre les molécules d'eau, les ions H_3O^+ , OH^- , Na^+ et $\text{CH}_3\text{—COO}^-$, ainsi que des molécules $\text{CH}_3\text{—COOH}$. Ces deux dernières espèces donnent lieu aux réactions :



susceptibles de modifier les concentrations initiales.

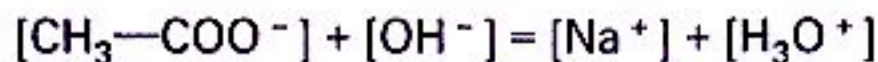
• Déterminons les concentrations à l'équilibre :

— la valeur du pH nous conduit à

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,3} \simeq 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{d'où : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,3}} = 10^{-8,7} = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

— l'équation d'électroneutralité s'écrit ici :



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

Or l'ion Na^+ étant un ion indifférent (il ne réagit ni sur OH^- , ni sur H_3O^+ , ni sur H_2O), on a :

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Devant cette valeur, on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et a fortiori $[\text{OH}^-] \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

D'où : $[\text{CH}_3\text{—COO}^-] \simeq [\text{Na}^+] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

— la conservation de la matière nous conduit à :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-] &= [\text{CH}_3\text{—COOH}]_0 + [\text{CH}_3\text{—COO}^-]_0 \\ &= 2,5 \cdot 10^{-2} + 7,5 \cdot 10^{-2} \\ &= 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \end{aligned}$$

d'où $[\text{CH}_3\text{—COOH}] = 10^{-1} - [\text{CH}_3\text{—COO}^-]$

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] = 10^{-1} - 7,5 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

b) On détermine :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 3$$

D'où la valeur de la constante d'acidité du couple acide éthanoïque / ion éthanoate :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]} = 5 \cdot 10^{-6} \times 3 = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log (1,5 \cdot 10^{-5}) \simeq 4,8.$$

Si le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$ avait été calculé à partir des concentrations initiales, on aurait obtenu, là encore, une valeur égale à 3. Tout se passe comme si l'acide éthanoïque et les ions éthanoate introduits n'avaient pas réagi avec l'eau.

*****Problème n° 3-3.** Effet de la dilution sur l'ionisation d'un acide faible.

On considère la solution S_1 obtenue en dissolvant 0,1 mol d'un acide AH dans l'eau de manière à obtenir 1 ℓ de solution.

À un prélèvement de 100 cm^3 de cette solution on ajoute 900 cm^3 d'eau pure. On obtient la solution S_2 .

Par ailleurs, on place 10 cm^3 de la solution S_1 dans une fiole jaugée de 1 l et on complète jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée; soit S_3 la solution obtenue. La mesure au pH-mètre du pH de ces trois solutions a conduit aux valeurs suivantes :

Solution	S_1	S_2	S_3
pH	2,9	3,4	3,9

- Déterminer la concentration de l'acide AH dans chacune de ces 3 solutions. Que peut-on conclure des valeurs du pH observé?
- Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S_2 .
- On peut définir le degré d'ionisation α de l'acide AH par le rapport du nombre de moles d'acide ionisé au nombre de moles d'acide AH mis en solution. Calculer α pour les trois solutions S_1 , S_2 et S_3 . Interpréter qualitativement la variation observée.

a) Pour la solution S_1 , on a : $c_1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.
Le nombre de moles de AH, n_2 , introduit dans 1 l de la solution S_2 était compris dans 100 cm^3 de la solution S_1 :

$$n_2 = c_1 \cdot v_1 = 10^{-1} \times 0,1 = 10^{-2} \text{ mol}$$

d'où : $c_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

De même le nombre de moles de AH, n_3 , introduit dans 1 l de la solution S_3 était compris dans 10 cm^3 (10^{-2} l) de la solution S_1 soit :

$$n_3 = c_1 \cdot v'_1 = 10^{-1} \times 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où : $c_3 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Si l'acide AH était fort, le pH des solutions S_1 , S_2 , S_3 serait respectivement 1, 2, 3. Or il est sensiblement supérieur; on peut donc affirmer que AH est un **acide faible**.

b) Le pH de la solution S_2 permet de calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} \simeq 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où l'on tire :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,4}} = 10^{-10,6} \simeq 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

- L'électroneutralité de la solution s'écrit :

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

d'où

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

soit : $[A^-] \simeq [H_3O^+]$ puisque $[OH^-]$ est ultra-minoritaire devant $[H_3O^+]$

ou :

$$[A^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

- La conservation de la matière s'écrit :

$$[AH]_0 = [AH] + [A^-] = c_2$$

$$[AH] = c_2 - [A^-]$$

$$[AH] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

c) Les résultats précédents permettent de calculer α pour la solution S_2

$$\alpha_2 = \frac{[A^-]}{[AH]_0} = \frac{[A^-]}{c_2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} = 4 \%$$

Il convient de déterminer la valeur de $[A^-]$ pour les 2 autres solutions. $[A^-]$ s'obtient à partir de la relation d'électroneutralité de la solution :

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

Mais pour les 3 solutions acides étudiées, les ions OH^- sont ultra-minoritaires et leur concentration peut être négligée devant celle des ions H_3O^+ :

$$[A^-] \simeq [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[A^-]_1 = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[A^-]_3 = 10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

On en déduit :

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]_1}{c_1} \simeq \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \%$$

$$\alpha_3 = \frac{[A^-]_3}{c_3} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-1} = 13 \%$$

On peut présenter ces résultats sous la forme du tableau :

Solution	S_1	S_2	S_3
concentration	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
α	1,3 %	4 %	13 %

Ces résultats montrent que la réaction de l'acide avec l'eau est d'autant plus avancée que la dilution est plus grande.

****Problème n° 3-4. Solution d'éthanoate de sodium.**

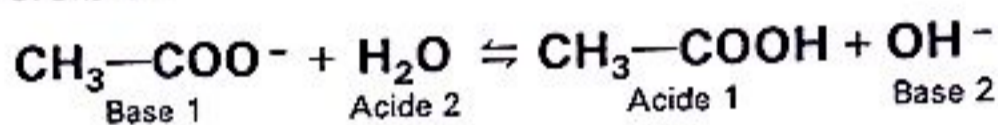
Le pH d'une solution d'éthanoate de sodium déterminé au pH-mètre, est 8,4.

a) Écrire l'équation de la réaction des ions éthanoate avec l'eau. Montrer que celle-ci fait intervenir deux couples acide/base que l'on précisera.

b) Interpréter qualitativement le fait que la solution est basique.

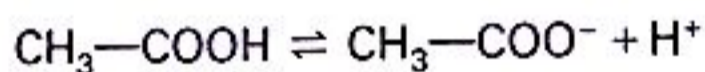
c) Déterminer la concentration des différentes espèces présentes en solution.

a) Les ions éthanoate $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ réagissent avec l'eau selon la réaction réversible :

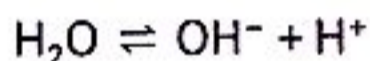


Celle-ci fait intervenir les 2 couples acide/base :

— **acide éthanoïque/anion éthanoate** reliés par le schéma :



— **eau/ion hydroxyde** correspondant au schéma :



On observe donc un transfert de proton de l'acide H_2O à la base $\text{CH}_3\text{—COO}^-$.

b) La réaction précédente produit des ions OH^- qui deviennent excédentaires par rapport aux ions H_3O^+ résultant de l'autoprotolyse de l'eau. La solution est donc basique.

c) • $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ puisque Na^+ ne réagit pas.

• $[\text{H}_3\text{O}^+]$ s'obtient à partir de la valeur du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,4} \simeq 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• $[\text{OH}^-]$ se calcule à partir du produit ionique de l'eau :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8,4}} = 10^{-5,6} \simeq 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• La relation exprimant l'électroneutralité de la solution permet de calculer $[\text{CH}_3\text{—COO}^-]$:

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

soit

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-] \simeq [\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

car $[\text{OH}^-]$ et a fortiori $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont négligeables devant $10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

• La relation exprimant la conservation de la matière permet d'accéder à $[\text{CH}_3\text{—COOH}]$:

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{Na}^+] = c$$

d'où $[\text{CH}_3\text{—COOH}] = [\text{CH}_3\text{—COO}^-]_0 - [\text{CH}_3\text{—COO}^-]$

Dans cette relation, remplaçons $[\text{CH}_3\text{—COO}^-]$ par sa valeur tirée de l'équation d'électroneutralité :

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

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq [\text{OH}^-]$$

soit : $[\text{CH}_3\text{—COOH}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

(puisque l'on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ devant $[\text{OH}^-]$).

****Problème n° 3-5. Solution d'ammoniac.**

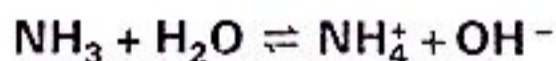
Une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ présente un pH égal à 10,9.

a) Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau. Préciser les couples acide/base qui interviennent.

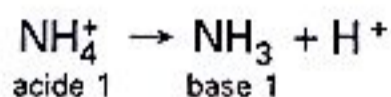
b) Calculer la concentration des diverses espèces présentes en solution.

c) Déterminer la valeur de la constante d'acidité du couple auquel l'ammoniac appartient; en déduire le $\text{p}K_a$ correspondant.

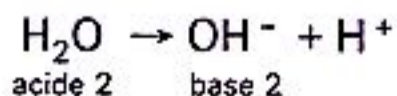
a) L'ammoniac NH_3 réagit avec l'eau selon la réaction réversible :



Il s'agit d'une réaction dans laquelle l'eau transfère un proton à la molécule NH_3 pour former l'ion NH_4^+ . Cette réaction fait donc intervenir le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ relié par le schéma :



elle met également en jeu le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ correspondant au schéma :



dans lequel l'eau se comporte comme un acide.

b) Les différentes espèces présentes en solution sont, outre les molécules d'eau, les ions H_3O^+ , OH^- et NH_4^+ ainsi que les molécules NH_3 .

- $[H_3O^+]$ se calcule à partir de la valeur du pH :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,9} \simeq 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- $[OH^-]$ s'obtient à partir du produit ionique de l'eau :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,9}} = 10^{-3,1} \simeq 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- L'électroneutralité nous fournit :

$$\begin{aligned} [NH_4^+] + [H_3O^+] &= [OH^-] \\ [NH_4^+] &= [OH^-] - [H_3O^+] \\ [NH_4^+] &\simeq [OH^-] \end{aligned}$$

ou :

puisque l'on peut négliger la concentration des ions ultra-minoritaires H_3O^+ devant celle des ions $[OH^-]$.

On a donc :

$$[NH_4^+] \simeq 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- Exprimons la conservation de la matière; appliquée à l'élément azote :

$$[NH_3] + [NH_4^+] = c$$

$$[NH_3] = c - [NH_4^+]$$

$$[NH_3] = 4 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-4} \simeq 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

- c) La constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 s'écrit :

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

d'où

$$K_a = \frac{(3,9 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,3 \cdot 10^{-11})}{7,9 \cdot 10^{-4}} \simeq 6,4 \cdot 10^{-10}$$

D'où :

$$pK_a = -\log(6,4 \cdot 10^{-10}) \simeq 9,2.$$

****Problème n° 3-6.** Solution de chlorure d'ammonium.

On dissout 5,35 g de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans de l'eau pure de manière à obtenir 1 ℓ de solution. La mesure du pH de cette solution conduit à la valeur $pH = 5,1$.

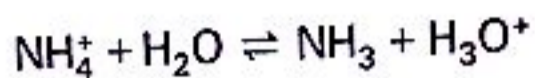
a) Justifier qualitativement le fait que la solution obtenue présente un pH acide.

b) Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution.

c) Calculer la constante d'acidité du couple acide/base étudié ; en déduire la valeur du pK_a correspondant.

Masse molaire de NH_4Cl : $53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Le chlorure d'ammonium produit, en solution, des ions Cl^- (indifférents) et des ions NH_4^+ . Ces derniers réagissent avec l'eau selon la réaction réversible.



Il s'agit d'une réaction de transfert de protons, dans laquelle NH_4^+ fournit un proton à la molécule d'eau, conduisant à NH_3 (base conjuguée de l'acide NH_4^+) et à H_3O^+ (acide conjugué de H_2O). Il en résulte un excès d'ion H_3O^+ par rapport à l'eau pure. La solution est acide.

b) On détermine :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,1} \simeq 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,1}} = 10^{-8,9} \simeq 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La quantité de matière d'ions Cl^- introduits est $0,1 \text{ mol}$. Donc : $[Cl^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. L'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

$$[NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$= 10^{-1} + 1,3 \cdot 10^{-9} - 7,9 \cdot 10^{-6}$$

D'où : $[NH_4^+] \simeq 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

La conservation de la matière conduit à :

$$[NH_3] + [NH_4^+] = [NH_4^+]_0$$

$$[NH_4^+]_0 = [Cl^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[NH_3] = [NH_4^+]_0 - [NH_4^+]$$

Remplaçons $[NH_4^+]$ par son expression fournie par l'équation d'électroneutralité :

$$[NH_3] = [NH_4^+]_0 - [Cl^-] + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$= 10^{-1} - 10^{-1} + 7,9 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-9}$$

$$[NH_3] \simeq 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

$$c) K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}; K_a = \frac{(7,9 \cdot 10^{-6})^2}{10^{-1}} \simeq 6,2 \cdot 10^{-10}$$

$$pK_a = -\log K_a \simeq -\log (6,2 \cdot 10^{-10}) \simeq 9,2.$$

*****Problème n° 3-7. Détermination expérimentale du pK_a**

On dispose de deux solutions :

- solution A d'acide méthanoïque H-COOH de concentration $c_A = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$;
- solution B de méthanoate de sodium H-COONa de concentration $c_B = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

On réalise plusieurs mélanges de $v_A \text{ cm}^3$ de solution A et $v_B \text{ cm}^3$ de solution B et pour chacun d'eux on mesure le pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$v_A \text{ (cm}^3\text{)}$	30	25	22	18	15	10
$v_B \text{ (cm}^3\text{)}$	10	15	18	22	25	30
pH	3,3	3,5	3,7	3,8	4,0	4,3

1° Calculer les concentrations des espèces présentes dans le 1^{er} mélange ($v_A = 30 \text{ cm}^3$, $v_B = 10 \text{ cm}^3$).

Montrer que les rapports $\frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]}$ et $\frac{c_B \cdot v_B}{c_A \cdot v_A}$ peuvent être considérés comme égaux.

2° Justifier que la conclusion précédente est valable a fortiori pour tous les autres mélanges. Tracer la courbe de variation du pH en fonction de : $\log \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]}$.

Échelles : $\begin{cases} 1 \text{ cm pour } 0,05 \text{ unité de } \log \\ 1 \text{ cm pour } 0,5 \text{ unité de pH.} \end{cases}$

En déduire que le pH peut s'écrire sous la forme :

$$\text{pH} = a \log \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} + b$$

À partir de la courbe, trouver les valeurs de a et b .
En déduire les valeurs du pK_a et de la constante d'acidité K_a du couple acide/base étudié.

1° Les espèces présentes dans

il faut déterminer les nouvelles concentrations des corps introduits dans le 1^{er} mélange. On a pour l'acide méthanoïque :

$$c'_A = \frac{n_A}{V} = \frac{c_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-1} \times 3 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

et pour le méthanoate de sodium :

$$c'_B = \frac{n_B}{V} = \frac{c_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-1} \times 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

D'où : $[\text{H-COO}^-]_0 = [\text{Na}^+] = c'_B = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

La valeur du pH permet de déterminer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,3} \simeq 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Compte tenu du produit ionique de l'eau, on en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,3}} \simeq 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Les ions OH^- sont ultra-minoritaires et leur concentration peut être négligée.

La relation d'électroneutralité s'écrit :

$$\begin{aligned} [\text{H-COO}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H-COO}^-] &\simeq [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = c'_B + [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= 2,5 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-4} \\ [\text{H-COO}^-] &\simeq 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \end{aligned}$$

La conservation de l'élément carbone permet d'écrire :

$$\begin{aligned} [\text{H-COOH}] + [\text{H-COO}^-] &= c'_A + c'_B \\ [\text{H-COOH}] &= c'_A + c'_B - [\text{H-COO}^-] \\ [\text{H-COO}^-] &= c'_B + [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H-COOH}] &= c'_A - [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H-COOH}] &= 7,5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} \\ &\simeq 7,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \end{aligned}$$

En revenant aux expressions littérales, le rapport $\frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]}$ s'écrit :

$$\frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} = \frac{c'_B + [\text{H}_3\text{O}^+]}{c'_A - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

avec : $c'_B = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; $c'_A = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

On peut donc négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aussi bien au numérateur qu'au dénominateur et écrire :

$$\frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} \simeq \frac{c'_B}{c'_A} = \frac{c_B \cdot V_B}{c_A \cdot V_A}$$

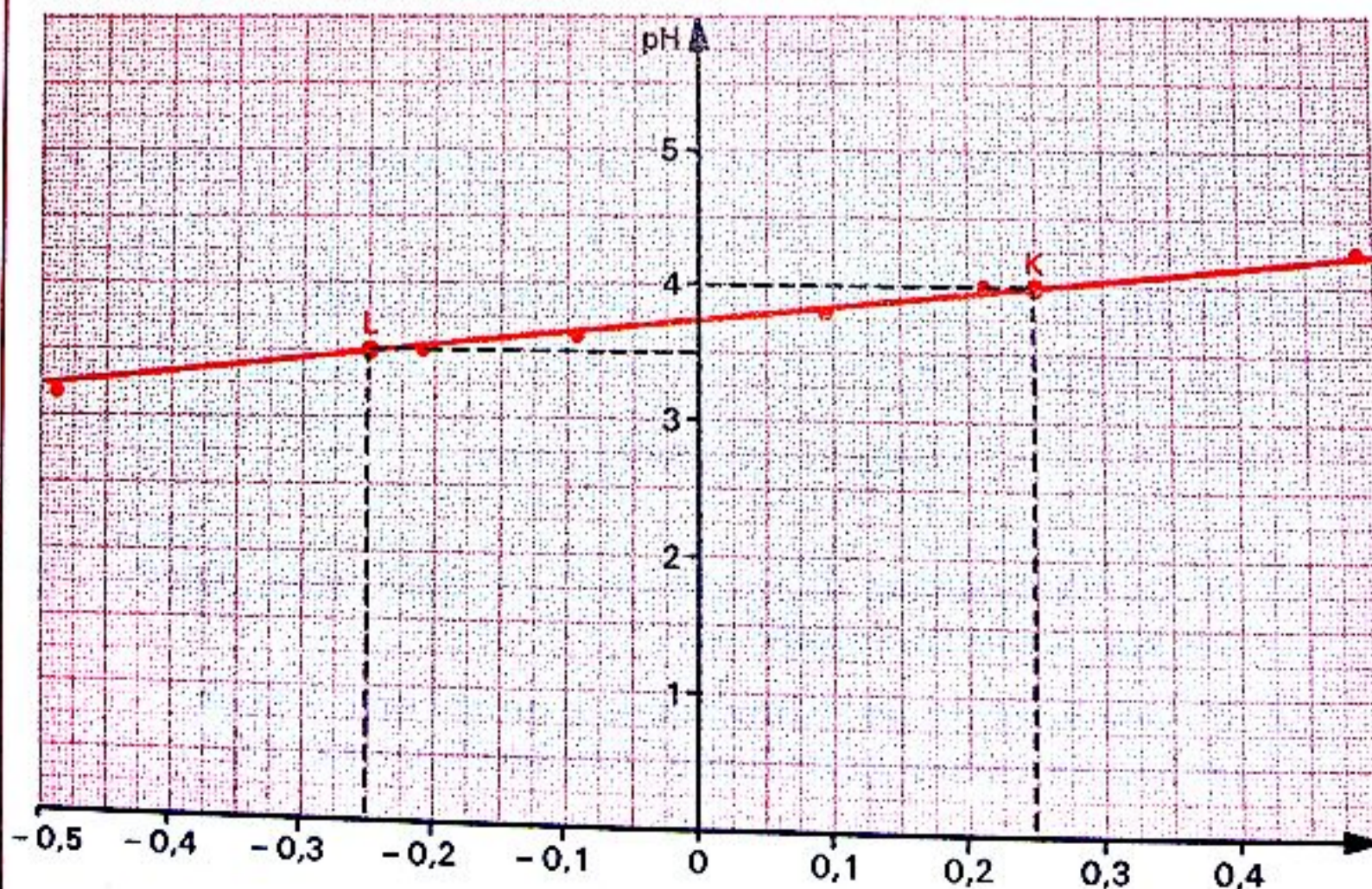
2° Pour les mélanges suivants, le pH est croissant donc $[H_3O^+]$ diminue ; on peut donc a fortiori le négliger devant c'_B et c'_A qui demeurent supérieures ou égales à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. On peut alors établir le tableau des valeurs :

$$\log \frac{[H-COO^-]}{[H-COOH]} = \log \frac{c_B \cdot V_B}{c_A \cdot V_A} = \log \frac{V_B}{V_A}$$

puisque $c_A = c_B$.

$V_A \text{ (cm}^3\text{)}$	30	25	22	18	15	10
$V_B \text{ (cm}^3\text{)}$	10	15	18	22	25	30
$\frac{V_B}{V_A}$	$\frac{1}{3}$	0,6	0,818	1,22	1,66	3
$\log \frac{V_B}{V_A}$	-0,48	-0,22	-0,087	0,087	0,22	0,48
pH	3,3	3,5	3,7	3,8	4	4,3

D'où le graphe de la figure 1, représentant la variation du pH en fonction de $\log \frac{[H-COO^-]}{[H-COOH]}$.



On constate que l'ensemble des points se placent sur une droite dont l'équation est :

$$\text{pH} = a \log \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} + b$$

a est le coefficient directeur et b l'ordonnée à l'origine.

Déterminons a à partir de 2 points pris sur la droite par exemple les points $K(0,25; 4,0)$ et $L(-0,25; 3,5)$:

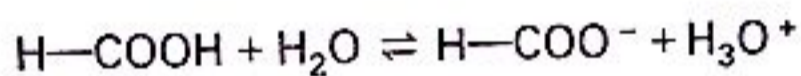
$$a = \frac{y_K - y_L}{x_K - x_L} = \frac{4,0 - 3,5}{0,25 - (-0,25)} = 1$$

On lit, sur le graphe, l'ordonnée à l'origine : $b = 3,75$.

On a ainsi établi expérimentalement la relation

$$\text{pH} = \log \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} + 3,75$$

Dans les solutions étudiées coexistent un acide (H-COOH) et sa base conjuguée (H-COO^-). Ils donnent lieu à l'équilibre chimique suivant :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'acidité du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$:

$$K_a = \frac{[\text{H-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-COOH}]}$$

Cette relation peut être mise sous la forme :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]}$$

La comparaison avec l'expression établie précédemment conduit à :

$$\text{p}K_a = 3,75$$

d'où l'on déduit : $K_a = 10^{-\text{p}K_a} \simeq 1,78 \cdot 10^{-4}$.

****Problème n° 3-8.** *Solution de diéthylamine.*

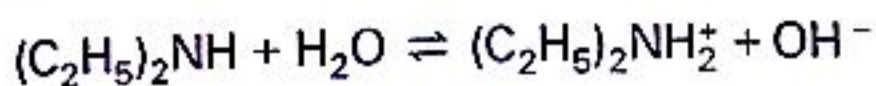
1° La diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ est une base faible. Quel est son acide conjugué ?

2° Une solution de diéthylamine a un pH égal à 10,8. Le $\text{p}K_a$ du couple acide/base correspondant est 11,1.

Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire la concentration de la solution de diéthylamine.

1° L'acide conjugué de la diéthylamine est l'ion diéthylammonium : $(C_2H_5)_2NH_2^+$.

2° La diéthylamine donne lieu à l'équilibre :



Les espèces chimiques présentes dans la solution sont, en plus des molécules d'eau, les molécules $(C_2H_5)_2NH$ et les ions $(C_2H_5)_2NH_2^+$, H_3O^+ et OH^- .

• La valeur du pH nous donne :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,8} \approx 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• D'où :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-3,2} \approx 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• La condition de neutralité électrique impose :

$$[H_3O^+] + [(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-]$$

Comme on est en milieu basique, on peut négliger la concentration des ions H_3O^+ ultra-minoritaires devant celles des autres ions, d'où :

$$[(C_2H_5)_2NH_2^+] \approx [OH^-] \approx 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• La constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{[(C_2H_5)_2NH][H_3O^+]}{[(C_2H_5)_2NH_2^+]}$$

d'où

$$[(C_2H_5)_2NH] = \frac{K_a [(C_2H_5)_2NH_2^+]}{[H_3O^+]}$$

or

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-11,1}$$

$$[(C_2H_5)_2NH] = \frac{10^{-11,1} \times 6,3 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-11}}$$

$$[(C_2H_5)_2NH] = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

• La conservation de la matière nous donne, en désignant par c la concentration de la solution de diéthylamine :

$$c = [(C_2H_5)_2NH] + [(C_2H_5)_2NH_2^+]$$

soit

$$c = 3,1 \cdot 10^{-4} + 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$c \approx 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE-BASE

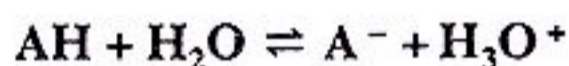
RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

A. FORCE RELATIVE DES ACIDES ET DES BASES

Le solvant est l'eau; nous allons classer les couples dans l'eau.

1. Force relative des acides faibles

Un acide faible fournit une quantité limitée d'ions H_3O^+ en solution aqueuse car sa réaction avec l'eau est réversible :



La constante d'acidité du couple AH/A^- s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Un acide est d'autant plus « fort » qu'il fournit davantage d'ions H_3O^+ à une concentration donnée. Si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus grand, $[\text{A}^-]$ l'est également (puisque l'ionisation de AH fournit un ion A^- pour un ion H_3O^+) et $[\text{AH}]$ qui représente la concentration en acide à l'équilibre est alors plus faible. Plus un acide est « fort », plus le numérateur de l'expression donnant K_a est élevé et plus le dénominateur est faible; K_a est donc plus grand.

Comme $\text{p}K_a = -\log K_a$ varie en sens inverse de K_a , on peut conclure :

- Un acide faible est d'autant plus « fort » que la constante K_a du couple auquel il appartient est plus grande.
- Un acide faible est d'autant plus « fort » que le $\text{p}K_a$ du couple auquel il appartient est plus petit.

Exemples :

● Acide méthanoïque/ion méthanoate : $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$

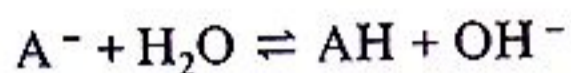
Acide éthanoïque/ion éthanoate : $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

L'acide méthanoïque est un acide « plus fort » que l'acide éthanoïque.

- Acide éthanoïque/ion éthanoate : $pK_a = 4,8$
 - Acide chloroéthanoïque/ion chloroéthanoate : $pK_a = 2,9$.
- L'acide chloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ est un acide « plus fort » que l'acide éthanoïque.

2. Force relative des bases faibles

Elles réagissent avec l'eau selon la réaction réversible :



La base A^- est d'autant plus « forte » qu'à concentration donnée, elle fournit davantage d'ions OH^- ; corrélativement $[\text{AH}]$ est alors plus élevé et $[\text{A}^-]$ plus faible, de même que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (qui varie en sens inverse de $[\text{OH}^-]$). La constante K_a est alors plus faible (car son numérateur est plus petit et son dénominateur plus élevé) et le pK_a plus grand.

Une base faible est d'autant plus « forte » que la constante d'acidité du couple acide/base auquel elle appartient est plus faible ou que le pK_a du couple est plus grand.

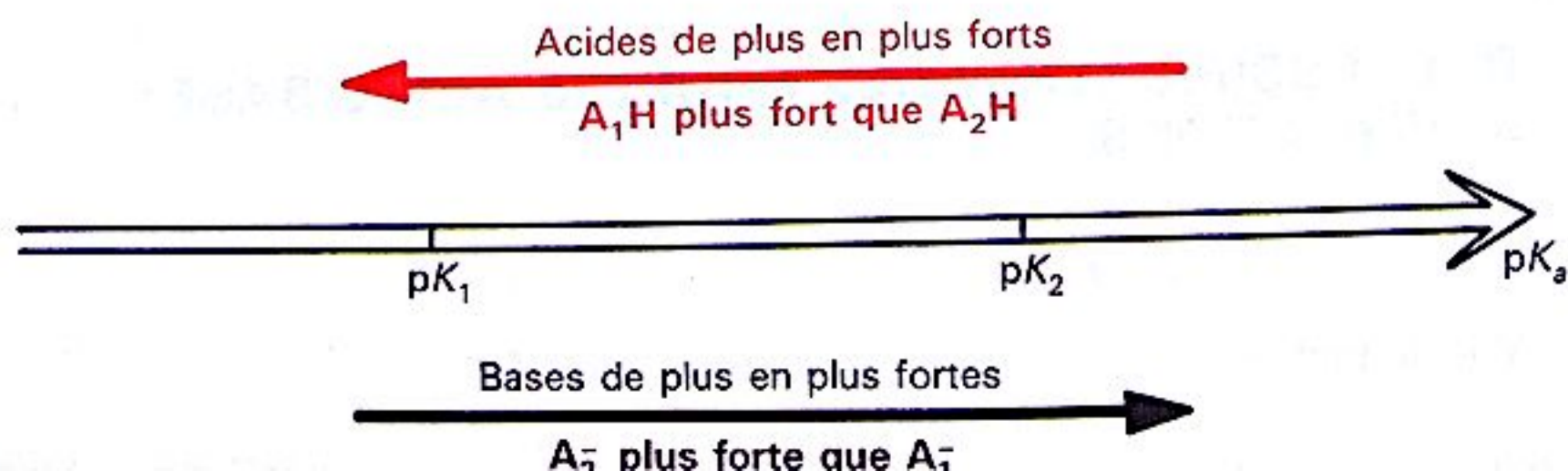
En d'autres termes :

Une base est d'autant plus « forte » que son acide conjugué est plus faible.

Exemples :

- Couple ion ammonium/ammoniac : $pK_a = 9,2$
 - Couple ion éthylammonium/éthylamine : $pK_a = 10,8$.
- L'éthylamine est une base plus forte que l'ammoniac.

Retenez le schéma suivant pour les couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ tels que $pK_1 < pK_2$.



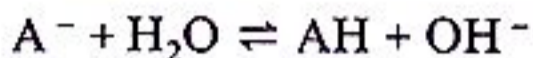
● Acide éthanoïque/ion éthanoate : $pK_a = 4,8$

Acide chloroéthanoïque/ion chloroéthanoate : $pK_a = 2,9$.

L'acide chloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ est un acide « plus fort » que l'acide éthanoïque.

2. Force relative des bases faibles

Elles réagissent avec l'eau selon la réaction réversible :



La base A^- est d'autant plus « forte » qu'à concentration donnée, elle fournit davantage d'ions OH^- ; corrélativement $[\text{AH}]$ est alors plus élevé et $[\text{A}^-]$ plus faible, de même que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (qui varie en sens inverse de $[\text{OH}^-]$). La constante K_a est alors plus faible (car son numérateur est plus petit et son dénominateur plus élevé) et le pK_a plus grand.

Une base faible est d'autant plus « forte » que la constante d'acidité du couple acide/base auquel elle appartient est plus faible ou que le pK_a du couple est plus grand.

En d'autres termes :

Une base est d'autant plus « forte » que son acide conjugué est plus faible.

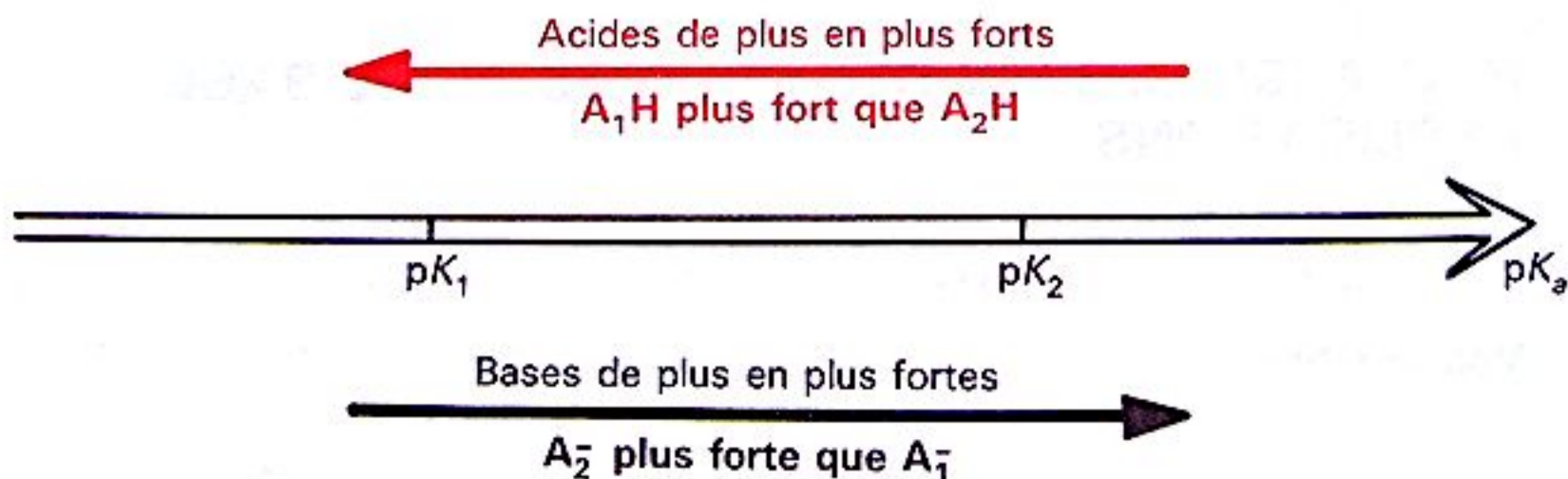
Exemples :

● Couple ion ammonium/ammoniac : $pK_a = 9,2$

Couple ion éthylammonium/éthylamine : $pK_a = 10,8$.

L'éthylamine est une base plus forte que l'ammoniac.

Retenez le schéma suivant pour les couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ tels que $pK_1 < pK_2$.



3. Cas particulier des acides forts et des bases fortes

a) Les acides forts

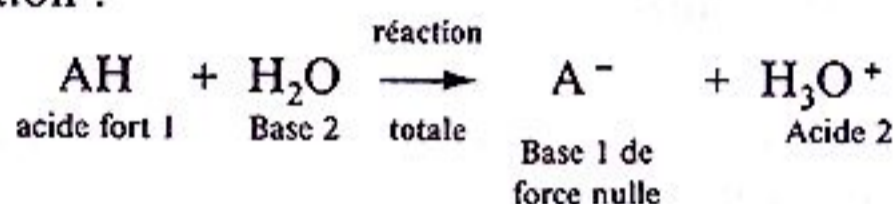
Comme ils réagissent avec l'eau selon une réaction totale, on ne peut pas définir, pour les acides forts, de constante K_a .

Conséquences :

- Dans l'eau, tous les acides forts sont également forts.

Remarque : on dit encore que l'eau nivelle la force des acides forts.

- La base conjuguée d'un acide fort est une base de force nulle : elle est sans action sur l'eau. En effet elle n'a aucune tendance à fixer un proton puisque la réaction :



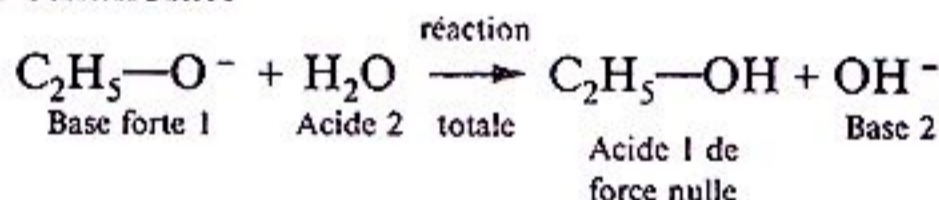
est totalement déplacée vers la droite.

- Une solution d'acide fort ne renferme (exception faite de l'eau) qu'un seul acide : l'ion hydronium H_3O^+ .

b) Les bases fortes

Elles réagissent avec l'eau selon une réaction totale.

Exemple : l'ion éthanolate



Conséquences :

- Toutes les bases fortes sont également fortes dans l'eau.
- L'acide conjugué d'une base forte est sans action sur l'eau ; c'est un acide de force nulle dans l'eau.
- Une solution de base forte ne renferme (exception faite de l'eau) qu'une seule base : l'ion hydroxyde OH^- .

B. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE/BASE ; APPLICATIONS

1. Couples acide/base classés selon leur pK_a

Voir le tableau des principaux couples à la page 45.

Acide		pK _a	Base	
nom	formule		formule	nom
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	2,2	H ₂ PO ₄ ⁻	ion dihydrogénophosphate
Acide chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	2,9	CH ₂ ClCOO ⁻	ion chloroéthanoate
Fluorure d'hydrogène	HF	3,2	F ⁻	ion fluorure
Acide méthanoïque	H—COOH	3,8	H—COO ⁻	ion méthanoate
Acide benzoïque	C ₆ H ₅ —COOH	4,2	C ₆ H ₅ —COO ⁻	ion benzoate
Acide éthanoïque	CH ₃ —COOH	4,8	CH ₃ —COO ⁻	ion éthanoate
ion dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	7,2	HPO ₄ ²⁻	ion hydrogénophosphate
ion ammonium	NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃	ammoniac
cyanure d'hydrogène	HCN	9,3	CN ⁻	ion cyanure
ion triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	9,8	(CH ₃) ₃ N	triméthylamine
ion triéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	10,6	(C ₂ H ₅) ₃ N	triéthylamine
ion méthylammonium	CH ₃ —NH ₃ ⁺	10,6	CH ₃ —NH ₂	méthylamine
ion diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	10,7	(CH ₃) ₂ NH	diméthylamine
ion éthylammonium	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	10,8	C ₂ H ₅ NH ₂	éthylamine
ion diéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	11	(C ₂ H ₅) ₂ NH	diéthylamine
ion hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻	12,3	PO ₄ ³⁻	ion phosphate

↑
Acides de plus en plus forts

↓
Bases de plus en plus fortes

2. Application aux domaines de prédominance

Nous avons vu au chapitre 3 que lorsque :

$$\text{pH} = \text{p}K_a \Rightarrow [\text{Base}] = [\text{Acide}]$$

$$\text{pH} < \text{p}K_a \Rightarrow \begin{cases} \text{prédominance de la} \\ \text{forme acide} \end{cases}$$

$$\text{pH} > \text{p}K_a \Rightarrow \begin{cases} \text{prédominance de la} \\ \text{forme basique} \end{cases}$$

Pratiquement, on peut retenir que si le pH diffère du $\text{p}K_a$ de plus de une unité, la forme prédominante devient pratiquement la seule forme existante.

C. INDICATEURS COLORÉS

1. Définition et exemples

Les indicateurs colorés sont des substances dont la couleur dépend du pH du milieu où elles sont placées; le changement de couleur se produit dans un domaine de pH appelé zone de virage (fig. 1).

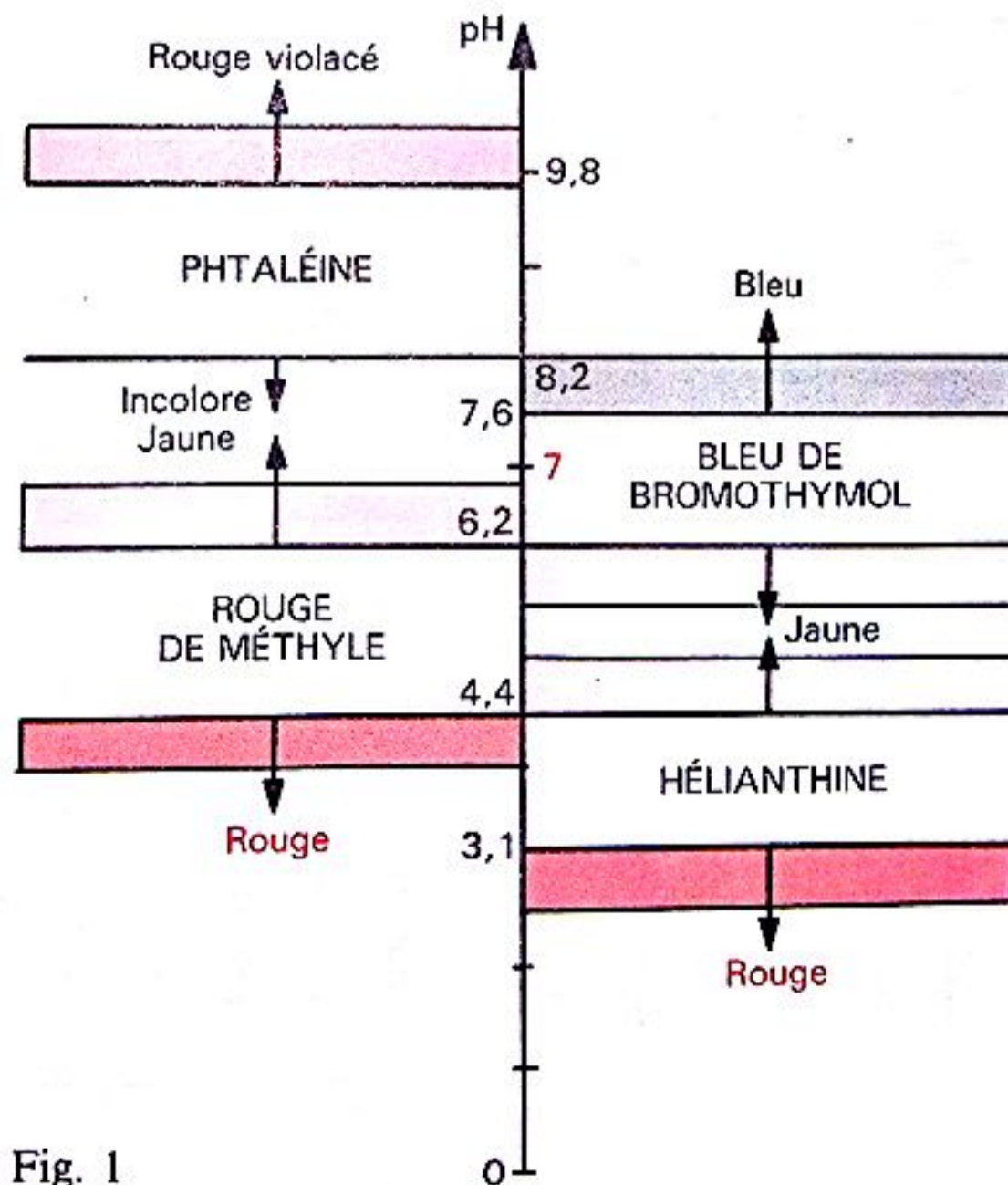


Fig. 1

2. Mode d'action d'un indicateur coloré

- On peut assimiler un indicateur coloré à un acide faible InH réagissant avec l'eau :

$$\text{InH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Le couple InH/In^- est caractérisé par la valeur de son $\text{p}K_a$ noté $\text{p}K_i$; la forme acide InH et la forme basique In^- présentent des teintes différentes.

Pour l'hélianthine, la forme acide est rouge tandis que la forme basique est jaune. Le $\text{p}K_i$ du couple correspondant est égal à 3,7.

- À $\text{pH} > 4,5$ (donc supérieur à $\text{p}K_i$), la solution est jaune car la forme basique In^- est largement prédominante et sa couleur l'emporte.
- À $\text{pH} < 3$ (donc inférieur à $\text{p}K_i$), la solution est rouge car la forme acide InH est fortement majoritaire et communique sa couleur à la solution.
- La teinte sensible de l'indicateur correspond à l'égalité des populations en formes acide et basique, soit : $[\text{InH}] = [\text{In}^-]$ c'est-à-dire pour $\text{pH} = \text{p}K_i$, puisque $\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$.
- La forme acide impose sa couleur si $[\text{InH}]$ est très supérieur à $[\text{In}^-]$; pratiquement cela se produit pour $[\text{InH}] \geq 10[\text{In}^-]$; ce qui entraîne :

$$\text{pH} \leq \text{p}K_i + \log \frac{1}{10} = \text{p}K_i - 1$$

- De même, la forme basique In^- impose sa couleur si :

$$[\text{In}^-] \geq 10[\text{InH}]$$

$$\text{soit : } \text{pH} \geq \text{p}K_i + \log 10 = \text{p}K_i + 1$$

Ces résultats sont résumés par le schéma de la figure 2 : la zone de virage a alors une « largeur » de 2 unités de pH .

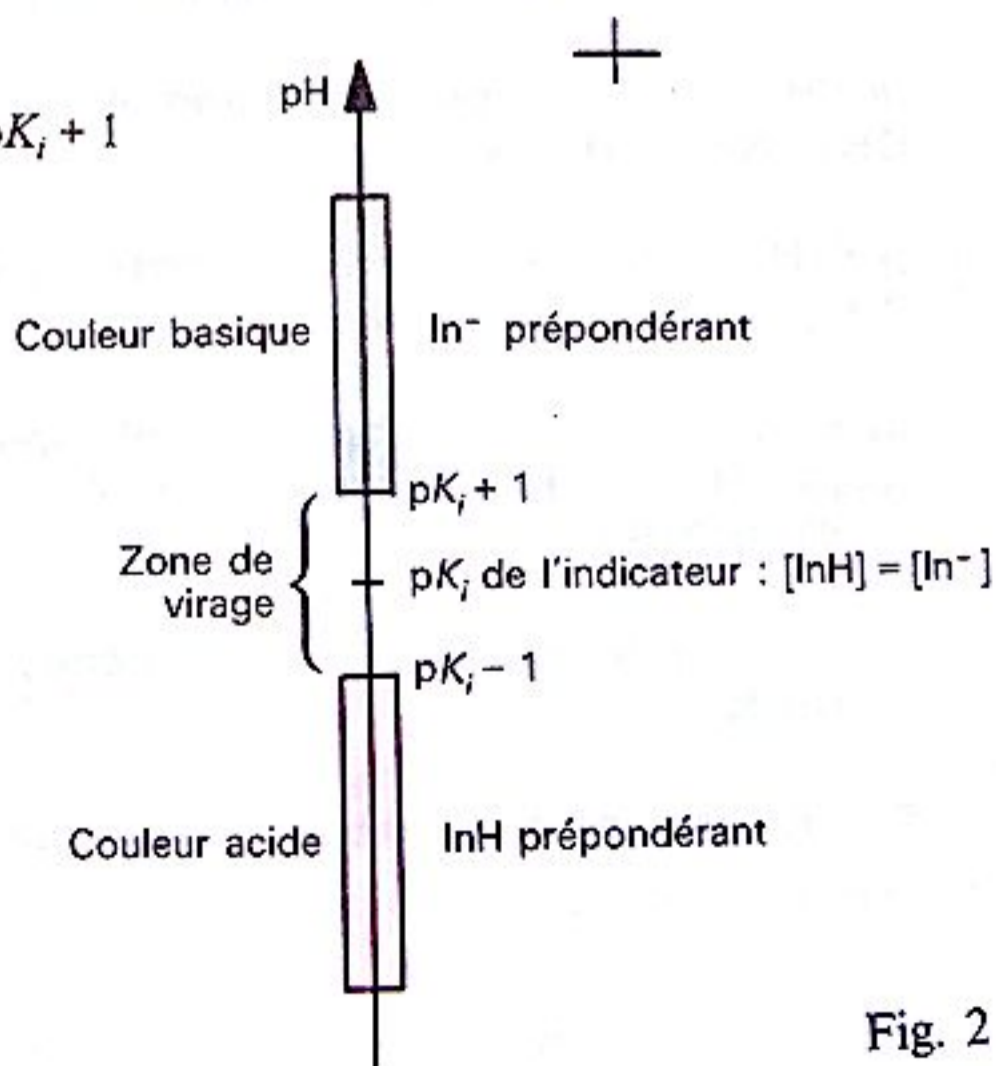


Fig. 2

3. **Emploi des indicateurs colorés**

- à la détermination approchée du pH;
- à la détermination de l'équivalence au cours d'une réaction acide-base (voir chapitre 5).

Problèmes résolus

*Problème n° 4-1. Couples acide/base.

On considère les espèces chimiques suivantes :

- a) F^- b) $CH_3-NH_3^+$ c) $C_6H_5-COO^-$
d) $H_2PO_4^-$ e) HCN f) CO_3^{2-}

Nommer ces différentes espèces. Indiquer à quels couples acide/base elles appartiennent en précisant si elles constituent l'acide ou la base du couple considéré.

a) F^- est l'ion fluorure ; c'est la base du couple HF/F^- .

b) $CH_3-NH_3^+$ est l'ion méthylammonium ; c'est l'acide du couple $CH_3-NH_3^+/CH_3-NH_2$.

c) $C_6H_5-COO^-$ est l'ion benzoate ; c'est la base du couple $C_6H_5-COOH/C_6H_5-COO^-$.

d) $H_2PO_4^-$ est l'ion dihydrogénophosphate ; c'est la base du couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, mais c'est également l'acide du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

e) HCN est le cyanure d'hydrogène ; c'est l'acide du couple HCN/CN^- .

f) CO_3^{2-} est l'ion carbonate ; c'est la base du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} .

****Problème n° 4-2. Force des acides et des bases.**

a) Lorsque l'on remplace progressivement les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'acide éthanoïque par des atomes de chlore, on obtient successivement les acides chloroéthanoïque, dichloroéthanoïque et trichloroéthanoïque.

La détermination du pK_a des couples $R-COOH/R-COO^-$ a conduit aux valeurs suivantes :

$$R = CH_3 : pK_0 = 4,8$$

$$R = CH_2Cl : pK_1 = 2,9$$

$$R = CHCl_2 : pK_2 = 1,3$$

$$R = CCl_3 : pK_3 = 0,7.$$

Classer les différents acides de ces couples selon leur force décroissante. Que peut-on conclure ?

b) Lorsque l'on remplace progressivement les atomes d'hydrogène de l'ammoniac par un groupe méthyle, on obtient successivement la méthylamine, la diméthylamine et la triméthylamine.

La détermination du pK_a des couples dans lesquels les composés précédents constituent la base a conduit aux valeurs suivantes :

$$NH_3 : pK_0 = 9,2$$

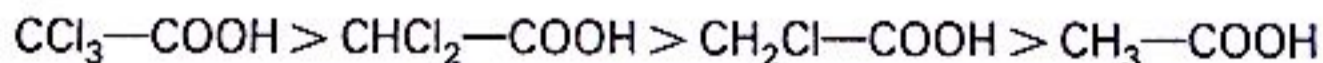
$$CH_3-NH_2 : pK_1 = 10,6$$

$$(CH_3)_2NH : pK_2 = 10,7$$

$$(CH_3)_3N : pK_3 = 9,8.$$

Classer ces différentes bases selon leur force décroissante. Peut-on tirer une conclusion comparable à celle de la question a.

a) Plus le pK_a du couple considéré est faible et plus l'acide est fort. Ces acides se classent donc selon leur force décroissante dans l'ordre suivant :



On peut conclure que le remplacement par des atomes de chlore, des atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'acide éthanoïque accroît l'acidité de ce dernier et que cet effet est cumulatif : l'acide trichloroéthanoïque étant le plus fort.

b) Plus le pK_a du couple considéré est élevé, plus l'acide du couple est faible et plus la base est forte.

Les bases étudiées se classent donc selon leur force décroissante dans l'ordre suivant :



Dans ce second cas, on constate que le remplacement des atomes d'hydrogène de NH_3 par des groupes méthyle accroît la basicité car ces amines sont des bases plus fortes que l'ammoniac; mais contrairement au cas a), cet effet n'est pas cumulatif puisque la triméthylamine n'est pas le composé le plus basique.

****Problème n° 4-3. Détermination d'un $\text{p}K_a$.**

1° On réalise une solution d'acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$ de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; elle présente un pH égal à 3,1.

a) Évaluer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. Comparer les populations correspondantes.

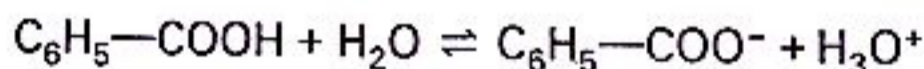
b) Déterminer la constante d'acidité K_a du couple étudié (I) ainsi que la valeur du $\text{p}K_a$ correspondant.

2° On considère le couple (II) : cyanure d'hydrogène (HCN)/ion cyanure (CN^-), dont le $\text{p}K_a$ est égal à 9,4.

Quel est des deux couples celui qui possède :

- l'acide le plus fort?
- la base la plus forte?

1° a) L'acide benzoïque réagit avec l'eau :



• La valeur du pH nous permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

On en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \simeq \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-4}} \simeq 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

• La neutralité électrique de la solution conduit à :

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

soit

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

$$\simeq 7,9 \cdot 10^{-4} - 1,26 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-] \simeq 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

- La conservation de la matière impose :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-] = c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où $[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}] = 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}] \simeq 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La comparaison de ces concentrations montre que si l'on excepte les molécules d'eau, de loin les plus nombreuses, la population **majoritaire** est constituée par les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$; les ions H_3O^+ et les ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-$ **minoritaires** sont 11,5 fois moins nombreux. Quant aux ions OH^- , ils sont **ultra-minoritaires**.

b) La constante d'acidité du couple acide benzoïque/ion benzoate est :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}]} = \frac{(7,9 \cdot 10^{-4})^2}{9,2 \cdot 10^{-3}} \simeq 6,8 \cdot 10^{-5}.$$

D'où la valeur du $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(6,8 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{p}K_a \simeq 4,17.$$

2° L'acide le plus fort est celui dont le $\text{p}K_a$ est le plus faible ; l'**acide benzoïque est un acide plus fort que le cyanure d'hydrogène**. La base conjuguée la plus forte est celle qui correspond à l'acide le plus faible : l'**ion cyanure est une base plus forte que l'ion benzoate**.

Propriété de la Bibliothèque
du Lycée scientifique d'Excellence de Diourbel

RÉACTIONS ACIDE/BASE

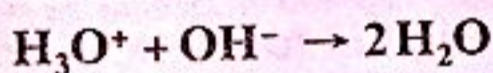
COURBES DE VARIATION DU pH

*RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES*

A. RÉACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

1. *Équation-bilan de la réaction*

La réaction acide/base qui se produit est la réaction des ions H_3O^+ fournis par l'acide avec les ions OH^- apportés par la base pour donner des molécules d'eau selon la réaction quasi totale;



C'est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau.

2. *Équivalence acido-basique*

• Définition

L'équivalence acido-basique est réalisée lorsque la quantité de matière d'ions H_3O^+ apportés par l'acide fort est égale à la quantité de matière d'ions OH^- fournis par la base forte.

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

• Propriété

À l'équivalence acido-basique, le pH d'un mélange d'acide fort et de base forte est égal à 7.

• Relation entre les concentrations c et les volumes v des solutions

L'acide apporte : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_a \cdot v_a$ (v_a en litres).

La base apporte : $n_{\text{OH}^-} = c_b \cdot v_b$ (v_b en litres).

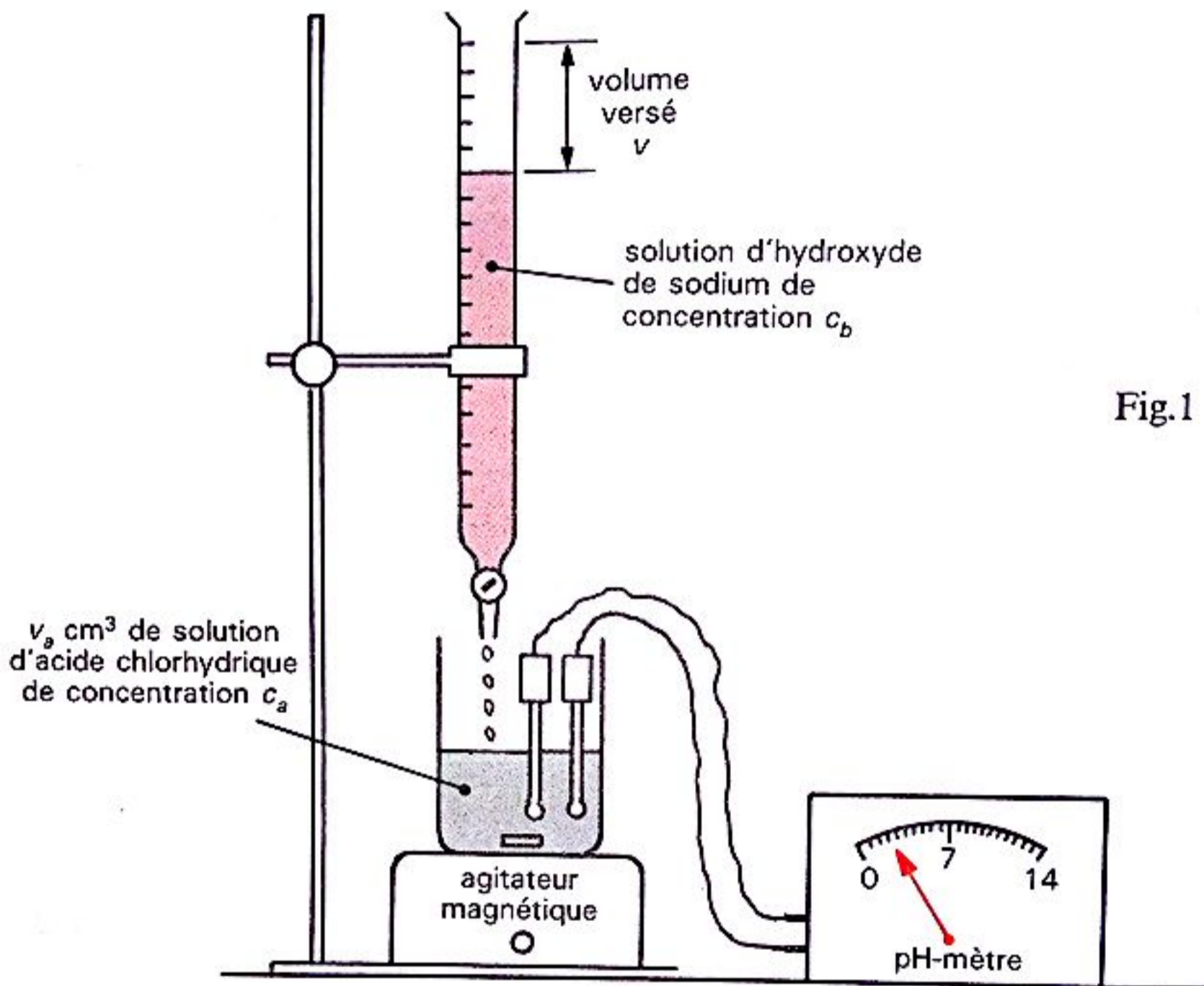
A l'équivalence :

$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$$

Attention : cette relation est valable pour un monoacide reagissant avec une monobase.

3. Variation du pH lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide fort

a) Dispositif expérimental (fig. 1).



À un volume $v_a = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

On trace le graphe $\text{pH} = f(v)$ où v est le volume de solution basique versée (fig. 2).

b) Caractéristiques de la courbe $\text{pH} = f(v)$

- C'est une courbe croissante (on part ici d'un pH acide pour atteindre un pH basique).
- Au début de l'addition : la variation de pH est très lente.

- A l'équivalence : on observe un brusque et important saut de pH ; l'équivalence a lieu à pH 7 pour $v = v_E = 20 \text{ cm}^3$.

- Au-delà de l'équivalence, le pH croît de plus en plus lentement.

Remarque : l'amplitude du saut de pH à l'équivalence diminue lorsque les solutions sont plus diluées.

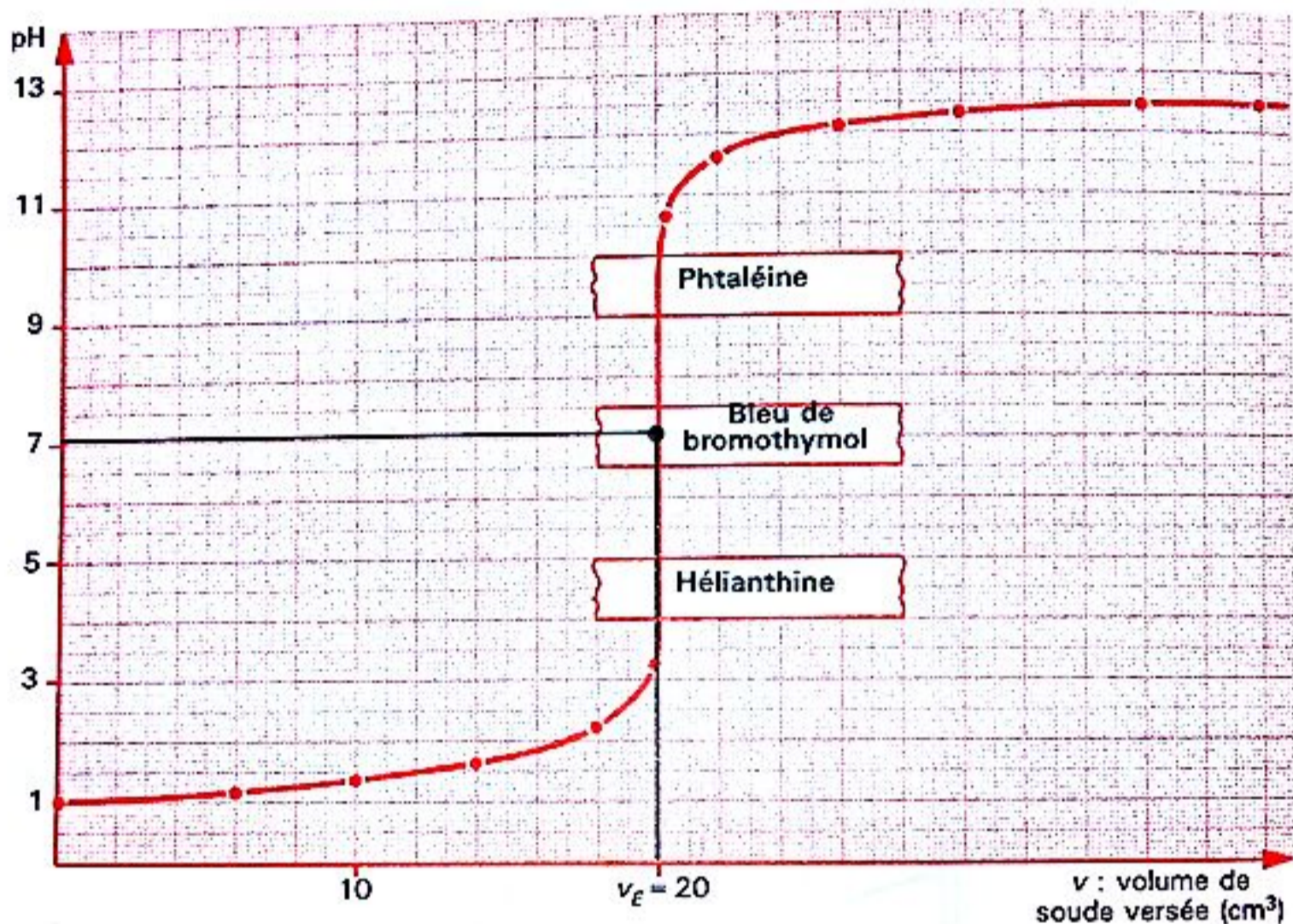


Fig. 2

4. Application au dosage d'une solution d'acide fort ou de base forte

On dose un volume déterminé v_a de la solution acide de concentration c_a inconnue au moyen d'une solution de base forte de concentration c_b connue. Soit v_E le volume de la solution basique nécessaire pour obtenir l'équivalence ; on calcule alors :

$$c_a = \frac{c_b \cdot v_E}{v_a}$$

Comment déterminer expérimentalement le point d'équivalence ?

a) Par pH-métrie :

On réalise le montage de la figure 1 et on trace la courbe $\text{pH} = f(v)$ de la figure 2.

Le point d'équivalence est situé à $\text{pH} = 7$. On lit donc l'abscisse v_E du point d'ordonnée $\text{pH} = 7$.

b) Au moyen d'un indicateur coloré :

La zone de virage de l'indicateur choisi doit encadrer le pH du point d'équivalence (ici $\text{pH} = 7$).

Le bleu de bromothymol (jaune à $\text{pH} < 6,2$ et bleu à $\text{pH} > 7,6$) est le plus approprié. Mais étant donné l'amplitude de la variation de pH, l'hélianthine (rouge à $\text{pH} < 3,1$ et jaune à $\text{pH} > 4,4$) ou la phtaléine (incoloré à $\text{pH} < 8,2$ et rouge violacée à $\text{pH} > 9,8$) conviennent également dès lors que les solutions intervenant dans le dosage ne sont pas trop diluées (voir problème n° 5-4).

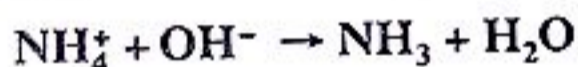
B. RÉACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

1. Équation-bilan de la réaction

Considérons l'action, sur un acide faible AH, d'une base forte comme l'hydroxyde de sodium. Au cours de la réaction, les ions OH^- apportés par la base transforment l'acide AH en sa base conjuguée A^- selon une réaction pratiquement totale :



Exemples : $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{—COO}^- + \text{H}_2\text{O}$



2. Équivalence acido-basique

a) Définition

L'équivalence acido-basique se produit lorsque la quantité de matière d'ions OH^- apportés par la base forte est égale à la quantité de matière d'acide mis en solution. On a alors : $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{AH}}$

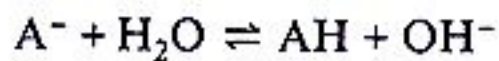
$$c_b \cdot v_b = c_a \cdot v_a$$

b) Propriété

À l'équivalence acido-basique, un mélange d'acide faible et de base forte présente un pH basique.

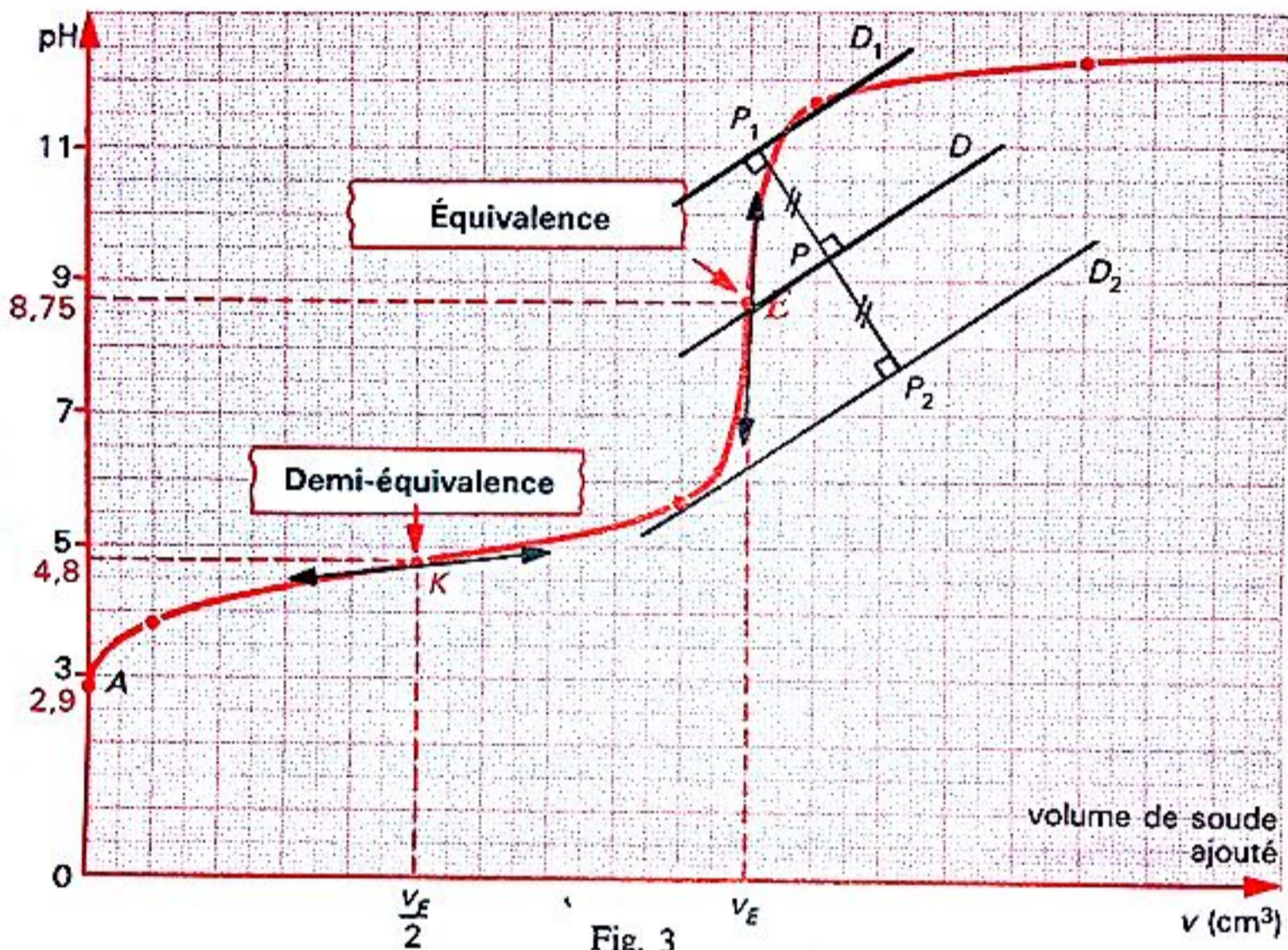
En effet, l'équation-bilan de la réaction montre qu'à l'équivalence, on a une solution d'ions A^- . Or A^- est une base ; sa solution a un $\text{pH} > 7$ du fait de la

réaction de ces ions A^- avec l'eau, qui, bien que très partielle, produit des ions OH^- selon :



3. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide faible

a) Étude d'un exemple :



Le graphe de la figure 3 reproduit la variation du pH observée lorsqu'on additionne progressivement un volume v d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ à un volume $v_a = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_a = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

b) Allure de la courbe

- La courbe est croissante : on part d'un pH acide et on atteint des pH basiques.
- Au tout début de l'addition, on observe une variation de pH plus rapide que dans le cas de la réaction acide fort + base forte.
- Puis on observe une faible variation du pH dans un domaine relativement étendu de part et d'autre du point K dit de demi-équivalence où la courbe présente une tangente d'inflexion de faible pente.

- Au voisinage de l'équivalence E , on observe un brusque saut de pH (mais dont l'amplitude est plus faible que dans le cas d'un acide fort réagissant sur une base forte).

- À l'équivalence : $v_E = 20 \text{ cm}^3$, le pH est basique (8,75).

- Au-delà de l'équivalence, le pH croît lentement.

c) Points remarquables

- Le point d'équivalence E : situé à pH basique et à l'abscisse : $v_E = \frac{c_a \cdot v_a}{c_b}$.

Dans le cas étudié, le pH est celui d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, soit $\text{pH} \approx 8,75$ (vous remarquerez que la concentration a été divisée par 2 du fait de l'addition d'un égal volume de solution basique).

- Le point de demi-équivalence K ($v = v_E/2$)

— La demi-équivalence est obtenue quand on a ajouté la moitié du volume de la base nécessaire pour atteindre l'équivalence.

On a donc transformé la moitié de l'acide initial AH en sa base conjuguée A^- . On a donc en ce point $[AH] = [A^-]$

Retenez :

À la demi-équivalence, l'acide faible à doser et sa base conjuguée coexistent à concentrations égales.

— D'après la relation définissant la constante d'acidité du couple AH/ A^- :

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

on voit qu'à la demi-équivalence :

$$K_a = [H_3O^+] \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a}$$

- Les mélanges correspondant à la demi-équivalence constituent des solutions tampon et permettent la détermination du $\text{p}K_a$ du couple concerné.

4. Application au dosage d'un acide faible

On opère comme dans le cas d'un acide fort (voir figure 1).

L'équivalence acido-basique se détermine soit :

a) par pH-métrie :

On trace la courbe $\text{pH} = f(v)$, v étant le volume de la solution de base forte ajoutée. Mais, comment obtenir le point d'équivalence E ?

Conseil pratique :

Déterminez le point d'équivalence E par la méthode des tangentes (voir figure 3). Pour cela, menez, en un point quelconque de la courbe situé au-delà du saut de pH, une première tangente D_1 à la courbe; puis tracez une deuxième tangente D_2 parallèle à D_1 en un point situé avant le saut de pH. Construisez alors la droite D équidistante de D_1 et D_2 qui passe donc par le milieu P du segment P_1P_2 de la perpendiculaire commune aux deux tangentes. L'intersection de D avec la courbe fournit le point d'équivalence E .

b) au moyen d'un indicateur coloré :

Attention : la zone de virage de l'indicateur coloré choisi doit se situer à pH basique, en encadrant au mieux le pH du point d'équivalence. De plus, la zone de virage doit intercepter la courbe de pH dans un domaine où celle-ci est encore proche de la verticale. Observez la figure 4.

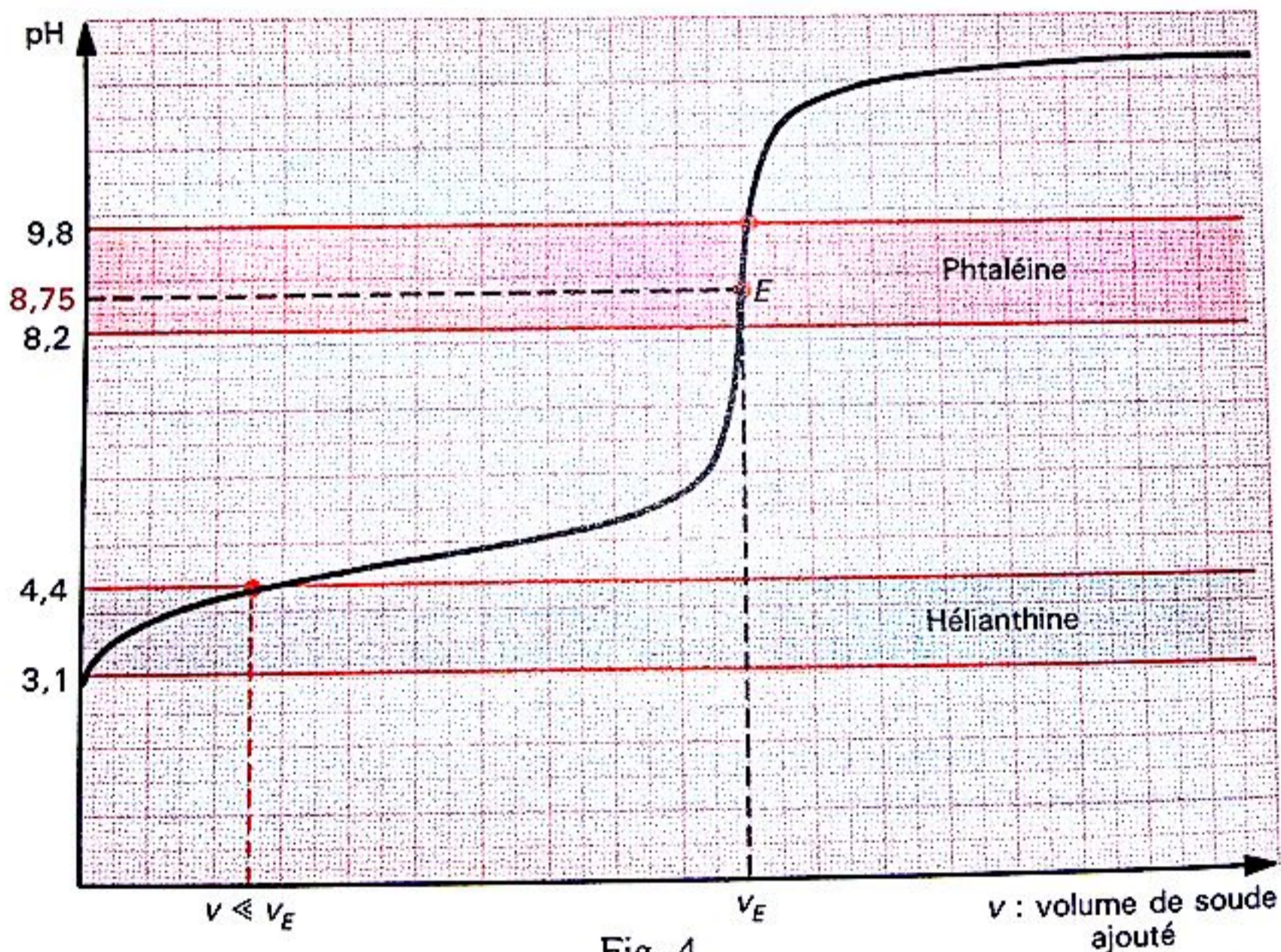


Fig. 4

Conclusion : la phthaléine est l'indicateur coloré usuel qu'il faut pour déterminer l'équivalence lors du dosage d'un acide faible par une base forte. L'hélianthine qui vire à pH acide est à exclure : elle vire avant que la demi-équivalence ne soit atteinte!

5. Application à la détermination du pK_a

Il suffit de mesurer le pH à la demi-équivalence puisqu'alors :

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

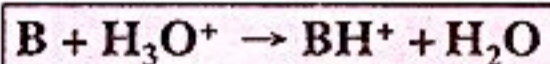
Pour réaliser un mélange correspondant à la demi-équivalence, on peut aussi mélanger au sein d'un volume d'eau quelconque :

- soit n moles de l'acide faible AH et $n/2$ moles d'une monobase forte (comme l'hydroxyde de sodium);
- soit n moles de l'acide faible AH et n moles du solide ionique ANa (ou AK).

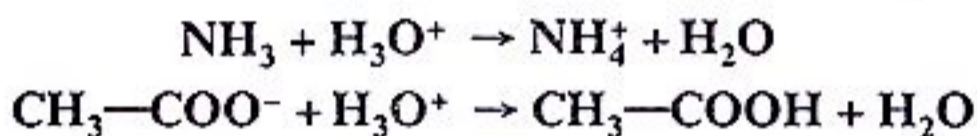
C. RÉACTION ENTRE UNE BASE FAIBLE ET UN ACIDE FORT

1. Équation-bilan de la réaction

Les ions H_3O^+ apportés par l'acide transforment la base B en son acide conjugués BH^+ selon une réaction pratiquement totale.



Exemples :



2. Équivalence acido-basique

a) Définition

L'équivalence acido-basique est atteinte lorsque la quantité de matière d'ions H_3O^+ apportés par l'acide fort est égale à la quantité de matière de la base faible initialement mise en solution.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_a \cdot v_a \quad \text{et} \quad n_B = c_b \cdot v_b$$

L'équivalence acido-basique a donc lieu lorsque :

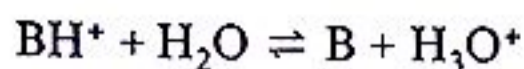
$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$$

b) Propriété

A l'équivalence acido-basique, un mélange d'acide fort et de base faible présente un pH acide.

Justification :

L'équation-bilan de la réaction nous montre que l'acide faible BH^+ (par exemple NH_4^+) se forme; cet acide confère donc à la solution un pH acide du fait de sa réaction très partielle avec l'eau :



3. Variation du pH au cours de l'addition d'une solution d'acide fort à une solution de base faible

a) Étude d'un exemple

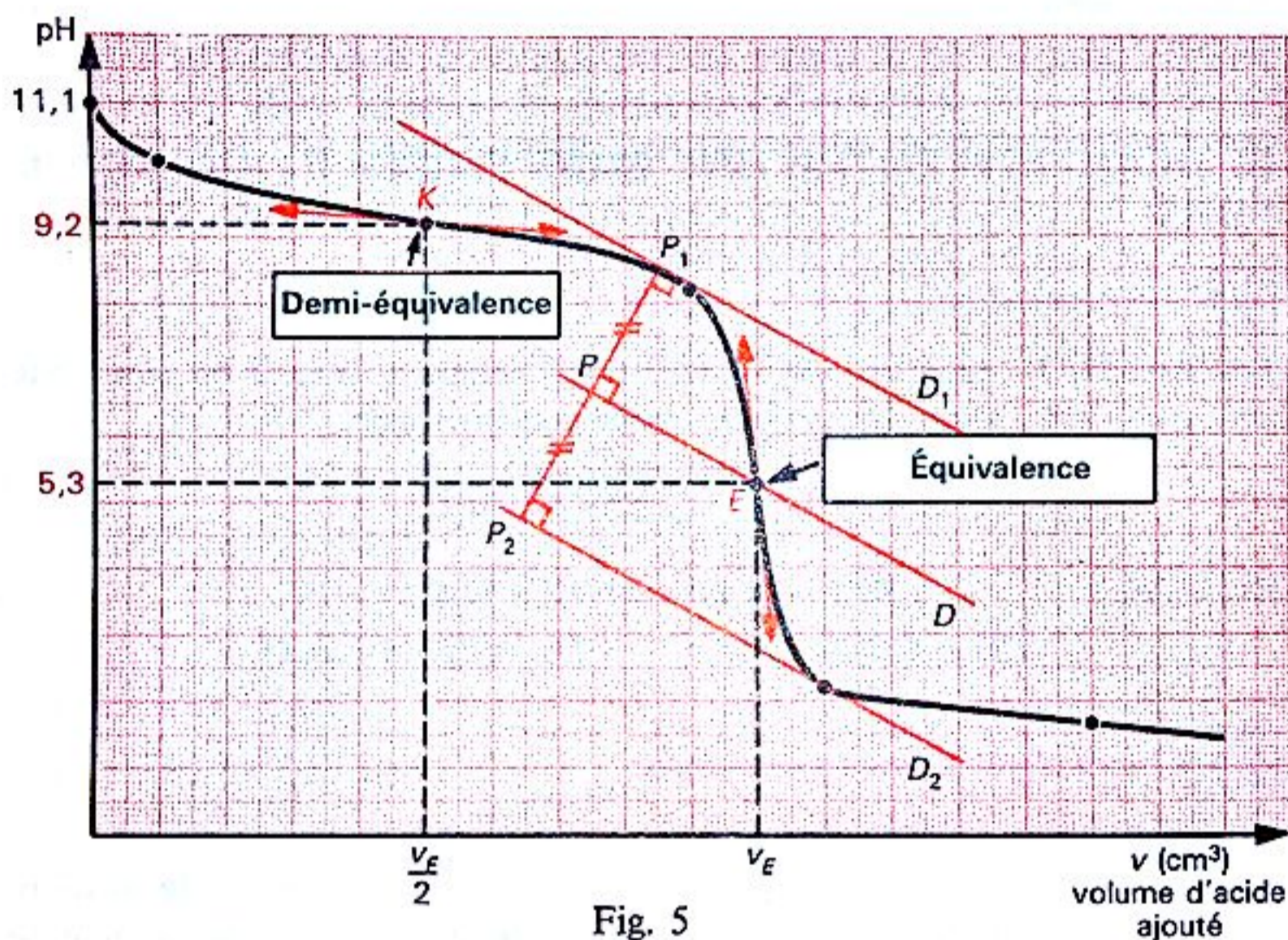


Fig. 5

Le graphe de la figure 5 reproduit la variation du pH observée lorsqu'on additionne progressivement un volume v d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ à un volume $v_b = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'ammoniac de concentration initiale $c_b = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

b) Allure de la courbe

- La courbe est descendante : on part d'un pH basique et on atteint des pH acides.
- Au tout début de l'addition, on observe une variation assez rapide de pH.

- Puis on observe une faible variation du pH dans un domaine relativement étendu de part et d'autre du point K de demi-équivalence où la courbe présente une tangente d'inflexion de faible pente.
- Au voisinage de l'équivalence E , on observe une brusque chute de pH.
- À l'équivalence E : $v_E = 20 \text{ cm}^3$; le pH est acide (5,3).
- Au delà de l'équivalence le pH décroît lentement.

c) Points remarquables

- Le point d'équivalence E situé à pH acide et à l'abscisse :

$$v_E = \frac{c_b \cdot v_b}{c_a}$$

Dans le cas étudié, c'est le pH d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ (pH = 5,3).

- Le point de demi-équivalence K correspondant à l'abscisse $v_E/2$; on a donc transformé la moitié de la base B initialement présente en son acide conjugué BH^+ . On a donc en ce point :

$$[B] = [BH^+]$$

- Retenez :

À la demi-équivalence, la base faible à doser et son acide conjugué coexistent à concentrations égales.

- D'après la relation définissant la constante d'acidité du couple BH^+/B :

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

À la demi-équivalence, puisque $[B] = [BH^+]$, on a :

$$K_a = [H_3O^+] \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a}$$

- Les mélanges correspondant à la demi-équivalence permettent la détermination du $\text{p}K_a$ du couple concerné et la réalisation de solutions tampon.

4. Application au dosage d'une base faible

On opère comme précédemment, ici la base est dans le bécher et l'acide dans la burette.

L'équivalence se détermine soit :

a) par pH-métrie

On trace la courbe $\text{pH} = f(v)$ et on détermine le point d'équivalence E par la méthode des tangentes (voir figure 5).

b) au moyen d'un indicateur coloré

Attention : la zone de virage de l'indicateur utilisé doit se situer à pH acide, en encadrant au mieux le pH du point d'équivalence E .

Observez la figure 6.

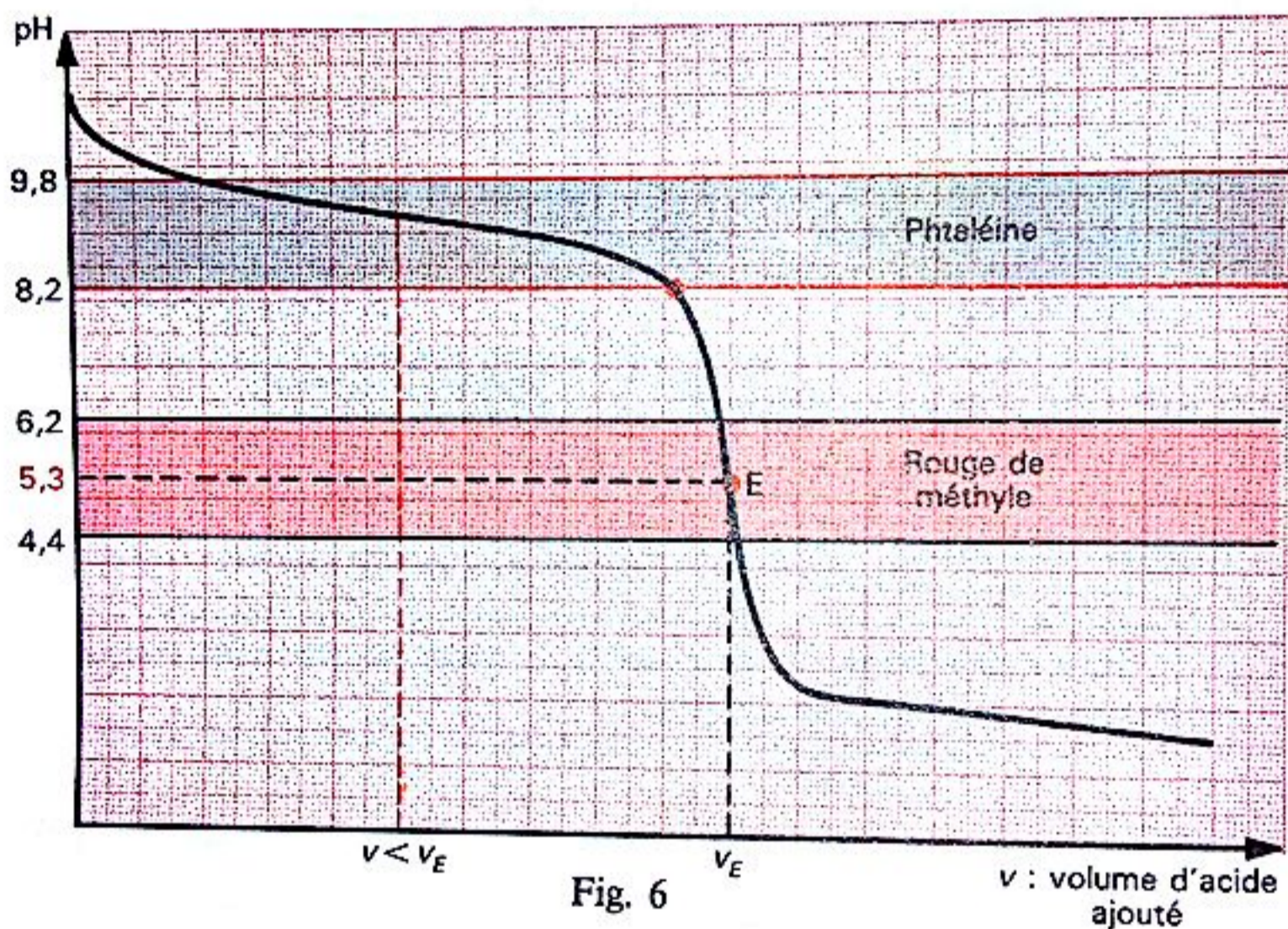


Fig. 6

Conclusion : le rouge de méthyle (zone de virage pour $4,4 < \text{pH} < 6,2$) est l'indicateur usuel qu'il faut utiliser lors du dosage d'une base faible par un acide fort; la phtaléine qui vire à pH basique est à proscrire (voir figure 6).

5. Application à la détermination du $\text{p}K_A$

Il suffit de mesurer le pH à la demi-équivalence puisqu'alors : $\text{pH} = \text{p}K_A$. Pour réaliser un mélange correspondant à la demi-équivalence, on peut aussi mélanger au sein d'un volume d'eau quelconque :

- soit n moles de la base faible B et $n/2$ moles d'un monoacide fort (comme l'acide chlorhydrique);
- soit n moles de la base faible B et n moles du solide ionique BHCl .

D. EFFET TAMPON

1. Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH est très peu sensible à la dilution et varie peu lors de l'addition de quantités modérées d'un acide fort ou d'une base forte.

2. Réalisation

Une solution tampon s'obtient en mélangeant un acide faible et sa base conjuguée de façon à obtenir des concentrations voisines.

L'efficacité du tampon réalisé est maximale lorsque les concentrations des deux espèces du couple sont égales, c'est-à-dire lorsque l'on a :

— soit $[AH] = [A^-]$: pour le couple AH/A^- ;

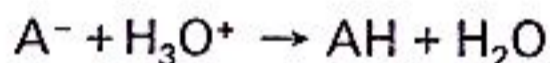
— soit $[BH^+] = [B]$: pour le couple BH^+/B .

Dans ces conditions :

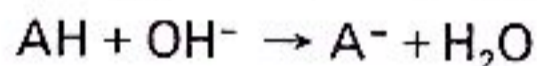
$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

Remarque : pourquoi le pH varie-t-il très peu lors de l'addition d'un acide ou d'une base à une solution tampon ?

Lorsqu'on ajoute un acide, les ions H_3O^+ qu'il fournit disparaissent en réagissant avec la base présente :



Si on ajoute une base, c'est l'acide conjugué qui intervient pour consommer les ions OH^- apportés par la base :



On voit donc que l'efficacité du tampon réalisé sera d'autant plus grande que les concentrations en acide et base conjugués sont plus importantes.

3. Importance pratique des solutions tampon

- Réalisation de solutions étalonnées pour la pH-métrie.
- Utilisation de milieux tamponnés en chimie analytique.
- Très grande importance dans le domaine du monde vivant : la plupart des milieux biologiques sont des milieux tampon de pH pratiquement constant.

Exemple : le pH du sang veineux humain se maintient à la valeur $\text{pH} = 7,40$ grâce à la participation de plusieurs systèmes tampon parmi lesquels on peut citer le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ de $\text{p}K_a = 7,2$.

***Problème n° 5-1.** Dosage acide fort-base forte.

On prépare une solution titrée de potasse en dissolvant 4,2 g d'hydroxyde de potassium KOH dans une fiole jaugée de 1 ℓ.

À l'aide d'une burette graduée, on ajoute goutte à goutte cette solution dans un bécher contenant 20 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique additionnée de quelques gouttes d'un indicateur coloré approprié. Le virage de ce dernier se produit après addition de 18 cm³ de la solution de potasse.

En déduire la concentration de la solution d'acide chlorhydrique; calculer son pH. Quel indicateur coloré vous paraît le plus approprié pour déterminer la fin du dosage?

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On applique la formule fondamentale des dosages :

$$c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$$

$$c_a = \frac{c_b \cdot V_b}{V_a}$$

Déterminons c_b ; le volume considéré est 1 ℓ :

$$c_b = \frac{4,2}{56} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où
$$c_a = \frac{7,5 \cdot 10^{-2} \times 18}{20} = 6,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La solution d'acide chlorhydrique contient $6,75 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ par litre; son pH est donc :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(6,75 \cdot 10^{-2}) \approx 1,2.$$

Lors du dosage d'un acide fort par une base forte, l'équivalence se produit à $\text{pH} = 7$; il faut donc choisir un indicateur dont la zone de virage encadre cette valeur : le **bleu de bromothymol** qui vire entre $\text{pH} = 6,2$ et $\text{pH} = 7,6$ est parfaitement adapté mais l'hélianthine et la phtaléine donnent également un résultat convenable.

****Problème n° 5-2. Réaction acide fort-base forte.**

On dispose de deux solutions :

- la solution A est une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$;
- la solution B est une solution de soude qui a été obtenue en dissolvant $1,6 \text{ g}$ d'hydroxyde de sodium dans un volume de 500 cm^3 .

a) À 60 cm^3 de la solution A, on ajoute 100 cm^3 de la solution B. Le mélange obtenu est-il à l'équivalence? Sans faire de calcul de pH, prévoir qualitativement si ce mélange est acide ou basique.

b) Quel volume de quelle solution convient-il d'ajouter à ce mélange pour être à l'équivalence? Quel est alors le pH de la solution résultante? Quelle est la concentration des différentes espèces en solution?

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :

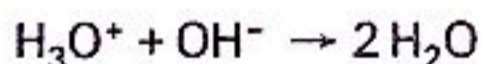
$$M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La solution A est une solution d'acide fort qui contient donc $c_A = 0,2 \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ par ℓ .

La solution B est une solution de base forte ; sa concentration est :

$$c_B = \frac{1,6}{40} \times \frac{1}{0,5} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Lorsqu'on mélange ces deux solutions on observe la réaction :



Déterminons la quantité de matière d'ions H_3O^+ apportés par la solution A :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_A \cdot v_A = 0,2 \times 60 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

De même la quantité de matière d'ions OH^- apportés par la solution B est :

$$n_{\text{OH}^-} = c_B \cdot v_B = 8 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On voit donc que les ions OH^- apportés par la base sont en défaut : ils seront intégralement consommés et il restera dans le mélange résultant une quantité de matière d'ions H_3O^+ égale à :

$$1,2 \cdot 10^{-2} - 0,8 \cdot 10^{-2} = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le mélange n'est donc pas à l'équivalence et il est acide.

b) Pour obtenir l'équivalence acido-basique, il faut ajouter un volume V'_B de la solution basique B tel qu'il apporte $0,4 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions OH^- pour réagir sur les ions H_3O^+ restant dans le mélange. On a donc :

$$n_{\text{OH}^-} = c_B \cdot v'_B; \quad v'_B = \frac{n_{\text{OH}^-}}{c_B} = \frac{0,4 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-2} \ell$$

soit : $v'_B = 50 \text{ cm}^3$.

Le pH de la solution résultante est alors égal à 7 puisque l'on sera à l'équivalence acido-basique d'une réaction acide fort + base forte.

Les espèces présentes en solution sont, outre les molécules d'eau, les ions H_3O^+ et OH^- ainsi que les ions Na^+ et Cl^- .

Comme $\text{pH} = 7$, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Quant aux ions Na^+ et Cl^- , ils sont également en concentrations égales comme le montre l'équation traduisant l'électroneutralité de la solution

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

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

Ce résultat pouvait par ailleurs se déduire du fait qu'à l'équivalence l'acide et la base avaient apporté des quantités égales d'ions d'accompagnement (puisque l'hydroxyde de sodium fournit un ion Na^+ pour un ion OH^- et l'acide chlorhydrique un ion Cl^- pour un ion H_3O^+).

Déterminons, par exemple : $[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{v}$.

n_{Cl^-} est la quantité de matière d'ions Cl^- apportés par 60 cm^3 de la solution A (donc égal à $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ calculé précédemment), soit :

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

Quant au volume v , il est passé de 60 cm^3 à :

$$60 + 100 + 50 = 210 \text{ cm}^3$$

soit : $0,21 \ell$ du fait des additions successives de la solution B . On a donc

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{0,21} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

***Problème n° 5-3. Équivalence acide fort/base forte.**

a) À l'aide d'une burette délivrant 20 gouttes par cm^3 , on ajoute une goutte d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ à 100 cm^3 d'eau. Quelle est la concentration des ions H_3O^+ dans la solution obtenue? Quel est son pH?

b) À l'aide de la même burette, on ajoute successivement à la solution précédente une, puis deux, puis trois gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Déterminer la concentration des ions H_3O^+ dans la solution obtenue et le pH après chacune de ces additions. À quelle partie de la courbe $\text{pH} = f(v)$ traduisant l'évolution du pH d'une solution d'acide chlorhydrique lors de l'addition d'un volume v de solution d'hydroxyde de sodium, correspondent les expériences réalisées.

a) Le volume d'une goutte est $v = \frac{1}{20} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ soit $5 \cdot 10^{-5} \ell$.

Une goutte contient $5 \cdot 10^{-5} \times 0,2 = 10^{-5}$ mole d'acide chlorhydrique qui est placée en solution dans un volume de 100 cm^3 . Un litre de cette solution en contiendra 10 fois plus, d'où

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

et

$$\text{pH} = 4$$

b) • Une goutte de solution de soude contient :

$$5 \cdot 10^{-5} \times 0,1 = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole d'ions OH}^-$$

qui réagit sur un nombre égal de mole d'ions H_3O^+ . Il en résulte, après addition d'une goutte, un excès d'ions H_3O^+ de :

$$10^{-5} - 0,5 \cdot 10^{-5} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

dans le volume de 100 cm^3 , ce qui correspond à une concentration

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

et

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

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

• L'addition de 2 gouttes de la solution de soude introduit $2 \times 0,5 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$ mole d'ions OH^- qui réagissent exactement avec la totalité des ions H_3O^+ apportés par l'acide. On a alors, comme dans l'eau pure :

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

• L'addition de 3 gouttes de la solution de soude correspond à un excès de $0,5 \cdot 10^{-5}$ mole d'ions OH^- dans un volume de 100 cm^3 . Il en résulte une concentration des ions OH^- :

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

d'où

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

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

d'où $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-10}$
 $\text{pH} = 9,7$

- Ces expériences traduisent la brusque variation de pH (ici de 4,3 à 9,7) qui s'observe de part et d'autre du point d'équivalence lors de la réaction d'un acide fort sur une base forte.

****Problème n° 5-4.** Réaction acide fort-base forte; indicateur coloré.

Dans une fiole jaugée de 500 cm³, on place 20 cm³ d'un monoacide fort de concentration inconnue et on complète jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée. La solution obtenue est dosée par une solution de soude de concentration 0,2 mol · ℓ⁻¹; le dosage suivi au pH-mètre a fourni les résultats suivants :

(cm ³)	Volume de soude ajoutée					
		2	4	6	8	9
pH	2,5	2,6	2,8	3,1	3,4	4,4

(cm ³)	Volume de soude ajoutée					
		10	10,1	11	12	14
pH	7,0	9,6	10,6	10,9	11,2	11,4

- 1° Tracer la courbe donnant le pH en fonction du volume de soude ajoutée.
- 2° Calculer la concentration de la solution acide initiale.
- 3° Déterminer, graphiquement et par le calcul, le pH de la solution acide après dilution.
- 4° Calculer le pH du mélange résultant de l'addition de 10 cm³ d'une solution de soude de concentration 0,5 mol · ℓ⁻¹ à 20 cm³ de la solution acide initiale.
- 5° Au lieu de suivre le dosage au moyen d'un pH-mètre, on utilise un indicateur coloré, l'hélianthine, dont le début du virage se produit pour un pH voisin de 3,3.

Quelle erreur relative commet-on sur le dosage, si on arrête l'addition de soude dès le début du virage de l'hélianthine?

1° Les valeurs fournies par le tableau permettent de tracer le graphe $\text{pH} = f(v)$, représenté par la figure 7.

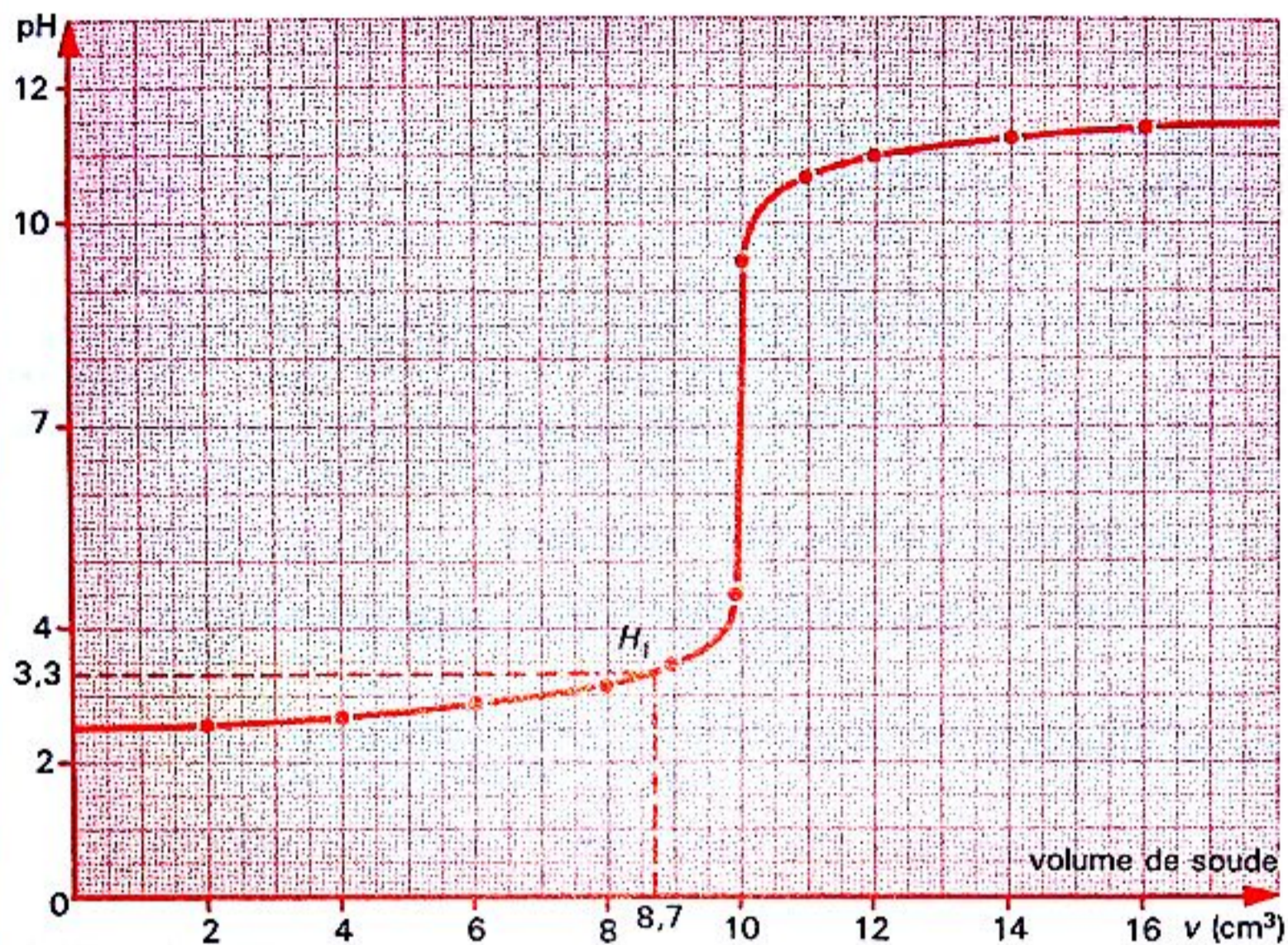


Fig. 7

2° Il s'agit du dosage d'un acide fort par une base forte : le point d'équivalence se situe donc à $\text{pH} = 7$, lequel correspond à un volume de soude ajoutée $v_b = 10 \text{ cm}^3$. La relation fondamentale des dosages :

$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$$

nous donne : $c_a = \frac{c_b \times v_b}{v_a} = \frac{0,2 \times 10}{500} = \frac{2}{500} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

La solution diluée présente une concentration de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Or elle provient de la dilution de 20 cm^3 de la solution initiale dans un volume de 500 cm^3 . On a donc :

$$c_0 \cdot v_0 = c_a \cdot v_a$$

d'où la concentration c_0 de la solution acide initiale :

$$c_0 = \frac{c_a \cdot v_a}{v_0} = 4 \cdot 10^{-3} \times \frac{500}{20} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

3° • Solution graphique : on prolonge la courbe en deçà de $v = 2$ et on obtient une valeur du pH voisine de **2,4** pour $v = 0$. L'opération porte le nom d'extrapolation (fig. 7).

• **Détermination par le calcul :** la concentration de la solution vaut $c_a = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; on en tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4 \cdot 10^{-3}) \simeq 2,4.$$

4° 10 cm^3 d'une solution de soude de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ contiennent $0,5 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$ mole d'ions OH^- alors que 20 cm^3 de la solution acide initiale renferment $10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}$ mole d'ions H_3O^+ . Lors du mélange de ces 2 solutions, les ions H_3O^+ vont se combiner à un égal nombre d'ions OH^- ; il restera alors en solution $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3}$ mole d'ions OH^- dans un volume de $10 + 20 = 30 \text{ cm}^3$.

La concentration des ions OH^- sera donc :

$$[\text{OH}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

ce qui conduit à : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

d'où **pH = 13.**

5° Le graphe précédemment tracé permet de déterminer la valeur du volume de la solution de soude qu'il faut ajouter pour observer le début du virage de l'hélianthine; on lit alors $v = 8,7 \text{ cm}^3$ pour $\text{pH} = 3,3$ (point H_1 du graphe). Cette valeur correspond à un défaut de $1,3 \text{ cm}^3$ par rapport aux 10 cm^3 de la solution de soude nécessaire pour atteindre le point d'équivalence; il en résulterait donc une erreur relative d'environ 13 % si on arrêta le dosage dès le début du virage de l'hélianthine.

****Problème n° 5-5.** Dosage d'une solution d'acide éthanoïque.

Dans un bécher contenant 20 cm^3 d'une solution d'acide éthanoïque, on verse à la burette une solution de soude de concentration égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; on suit les variations de pH dont les mesures sont rassemblées dans le tableau page suivante.

Volume v de soude en cm^3	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,9	4,0	4,3	4,4	4,7	4,8	5	5,2
Volume v de soude en cm^3	15	16	18	19	19,5	20	21	23
pH	5,3	5,4	5,8	6,3	7,2	10	11,3	11,8

1° Écrire l'équation de la réaction chimique intervenant dans la variation de pH. L'interpréter.

2° Représenter graphiquement $\text{pH} = f(v)$; v étant le volume de la solution de soude.

3° En déduire :

a) la concentration de la solution d'acide éthanoïque étudiée ;

b) le $\text{p}K_a$ et la constante d'acidité du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

4° Pour $v = 15 \text{ cm}^3$, faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le bécher et calculer leur concentration.

1° La réaction acide/base qui intervient dans la variation du pH a pour équation :



Il s'agit d'un transfert de proton entre l'acide du couple acide éthanoïque/ion éthanoate et la base du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

2° Les valeurs du tableau permettent de tracer le graphe représenté à la figure 8, caractéristique du dosage d'un acide faible par une base forte. La brusque variation de pH constatée après addition d'environ 20 cm^3 de la solution de soude marque la fin du dosage. Le **point d'équivalence** peut être déterminé de façon plus précise au moyen de la méthode des tangentes parallèles. De part et d'autre de la zone d'équivalence, traçons 2 droites parallèles D_1 et D_2 , tangentes à la courbe ; la droite D équidistante de ces deux tangentes coupe alors la courbe de pH au point d'équivalence E , d'abscisse $v_E = 19,7 \text{ cm}^3$.

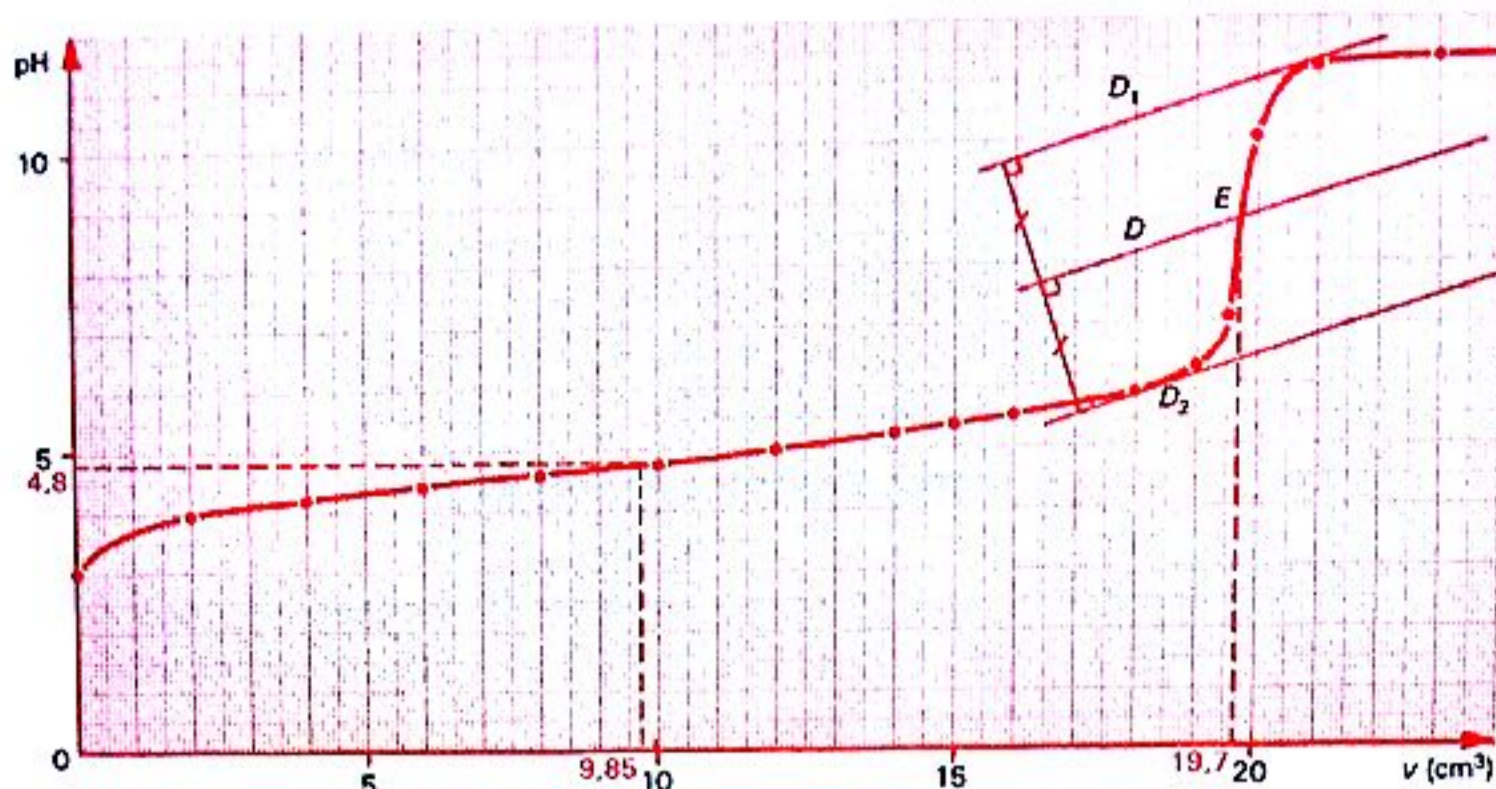


Fig. 8

3° a) Dans le cas du dosage d'un monoacide par une monobase, la formule générale reliant les concentrations et les volumes mis en jeu à l'équivalence :

$$c_a v_a = c_b v_b$$

nous conduit à :

$$c_a = \frac{c_b \cdot v_b}{v_a} = \frac{10^{-1} \times 19,7}{20} = 9,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

La concentration de la solution d'acide éthanoïque dosée est :

$$c_a = 9,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

b) On sait qu'à la demi-équivalence, lorsque l'un des deux partenaires est soit un acide faible, soit une base faible, le pH de la solution est égal au pK_a du couple mis en jeu. La détermination graphique du pH correspondant à un volume $\frac{v_E}{2} = 9,85 \text{ cm}^3$ nous conduit à la valeur $pK_a \approx 4,8$.

4° Pour $v = 15 \text{ cm}^3$, la solution présente un $\text{pH} = 5,3$.

On en déduit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,3}$

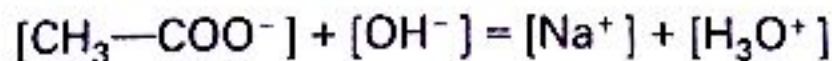
soit : $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

d'où $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-6}} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

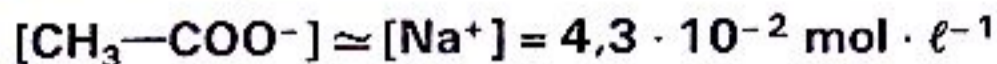
Les ions Na^+ étant apportés par la solution de soude, on a :

$$[\text{Na}^+] = \frac{c_b \cdot v}{v_a + v} = \frac{10^{-1} \times 15}{20 + 15} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

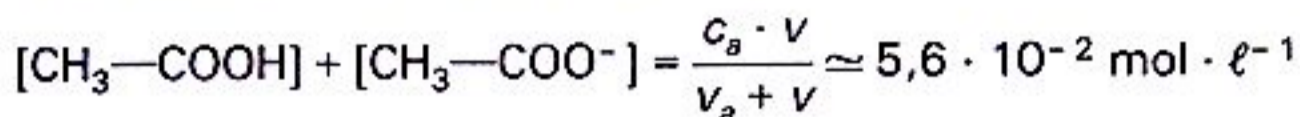
La neutralité électrique de la solution nous conduit à



Dans cette expression les ions OH^- sont ultra-minoritaires et les ions H_3O^+ minoritaires devant Na^+ ($5 \cdot 10^{-6}$ peut être négligé devant $4,3 \cdot 10^{-2}$) de sorte que



Enfin la conservation de la matière nous conduit à :



d'où : $[\text{CH}_3\text{—COOH}] \simeq 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

*****Problème n° 5-6.** *Solution d'acide éthanoïque, d'éthanoate de sodium et d'un mélange acide éthanoïque + hydroxyde de sodium.*

1° On dissout 3,75 g d'acide éthanoïque dans de l'eau pure pour obtenir 1 ℓ de solution S_1 dont le pH est 3,0.

a) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S_1 .

b) Déterminer la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

2° Une solution S_2 d'éthanoate de sodium de concentration $c_2 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ a un pH égal à 8,9.

a) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S_2 .

b) Vérifier la valeur du $\text{p}K_a$ trouvée précédemment.

3° À 10 cm^3 de la solution S_1 , on ajoute $v \text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. La solution S_3 ainsi obtenue a un pH égal au $\text{p}K_a$ du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

a) Calculer le volume v .

b) Déterminer la concentration en acide éthanoïque et en ion éthanoate dans le mélange.

c) Quelle est la particularité de la solution S_3 ?

On donne : $M(\text{CH}_3\text{—COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1° Pour résoudre cette question reportez-vous au problème n° 3-1.

Vous déterminerez :

a) La concentration c_1 de l'acide éthanoïque mis en solution (volume 1 l) :

$$c_1 = \frac{3,75}{60} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1};$$

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] = 6,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

b) Valeur de $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]} = 1,62 \cdot 10^{-5}$

D'où : $\text{p}K_a = -\log(1,62 \cdot 10^{-5}) = 4,79 \simeq 4,8.$

2° Pour résoudre cette question inspirez-vous du problème n° 3-5. Vous déterminerez :

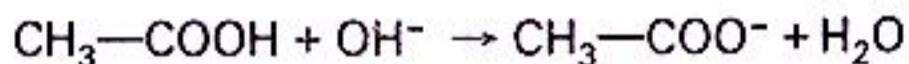
a) $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; \quad [\text{OH}^-] \simeq 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; \quad [\text{CH}_3\text{—COO}^-] \simeq 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] \simeq 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

b) On calcule : $K_a = 1,59 \cdot 10^{-5}$ d'où $\text{p}K_a \simeq 4,8.$

3° a) L'hydroxyde de sodium réagit avec l'acide éthanoïque par ses ions OH^- :



On est en présence du couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$; le pH de la solution est régi par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$$

Si $\text{pH} = \text{p}K_a$: $[\text{CH}_3\text{—COO}^-] = [\text{CH}_3\text{—COOH}]$

On est donc à la **demi-équivalence**. Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé v est égal à la moitié du volume v_b nécessaire pour obtenir l'équivalence. Ce dernier est tel que :

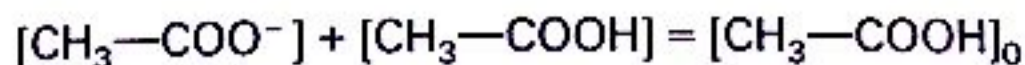
$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$$

$$v_b = \frac{c_a \cdot v_a}{c_b} = \frac{6,25 \cdot 10^{-2} \times 10}{10^{-1}} = 6,25 \text{ cm}^3$$

On en déduit : $v = \frac{v_b}{2} = 3,12 \text{ cm}^3.$

b) Les concentrations en ions éthanoate et en acide éthanoïque sont égales et représentent chacune la moitié de la concentration ini-

tiale de l'acide éthanoïque conformément à la relation exprimant la conservation de la matière :



Attention : pour déterminer $[\text{CH}_3\text{—COOH}]_0$, il faut tenir compte de la variation du volume qui est passé de 10 à 13,12 cm³.

On a donc :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}]_0 = \frac{c_1 \cdot v_1}{v_1 + v} = \frac{6,25 \cdot 10^{-2} \times 10}{13,12} \simeq 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = [\text{CH}_3\text{—COOH}] \simeq 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

c) La solution S₃ qui contient un acide faible et sa base conjuguée à des concentrations égales est une **solution tampon**. L'addition en quantité modérée d'acide ou de base quelconque ne fait varier que faiblement son pH.

Celui-ci, égal au pK_a du couple acide éthanoïque/ion éthanoate, est de plus insensible à la dilution.

****Problème n° 5-7. Étude de l'effet tampon.**

En dissolvant 0,05 mole d'acide éthanoïque et 0,05 mole d'éthanoate de sodium par litre de solution, on obtient une solution A présentant un pH égal à 4,75 valeur du pK_a du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

1° Quelles sont les concentrations des espèces chimiques en solution ?

2° En diluant 10 fois la solution A, on obtient une solution A'. Quel sera le pH de cette solution A' ?

3° On obtient une solution B en ajoutant, sans variation sensible de volume, 0,01 mole de soude à un litre de la solution A. Expliquer pourquoi le pH de la solution B est très voisin de celui de la solution A.

4° Quelle serait la variation de pH résultant de l'addition de 0,10 mole de soude à 1 litre d'eau pure ? En déduire l'intérêt de la solution A ; quel qualificatif lui attribue-t-on ?

1° Les espèces présentes dans la solution A sont, outre les ions H₃O⁺ et OH⁻, les ions Na⁺ et CH₃—COO⁻ et les molécules CH₃—COOH.

D'après la relation : $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$, on voit que si pH = pK_a,

cela signifie que $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc que $[\text{CH}_3\text{—COO}^-]$ est égale à $[\text{CH}_3\text{—COOH}]$.

Comme, d'après la conservation de la matière, on a :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] + [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

on en déduit :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] = [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Par ailleurs : $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

La valeur du pH permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,75}$$

soit : $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

$$\text{D'où : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

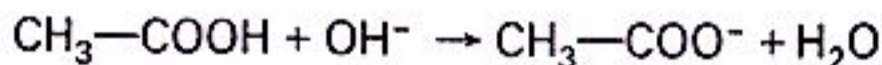
Ces résultats montrent que les ions Na^+ et $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ ainsi que les molécules $\text{CH}_3\text{—COOH}$ constituent les **espèces majoritaires**; les ions H_3O^+ sont **minoritaires** et les ions OH^- **ultra-minoritaires**.

2° En l'absence de tout déplacement d'équilibre, l'effet de la dilution effectuée est de diviser par 10 les concentrations des espèces présentes. Si la solution ne contenait que de l'acide éthanóïque, la dilution aurait entraîné un déplacement de son équilibre d'ionisation; mais la dilution affecte de la même façon la protonation des ions éthanóate apportés par l'éthanóate de sodium; de sorte que le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}$ demeure pratiquement égal à 1. On a donc encore

$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ c'est-à-dire $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Le pH de la solution n'est pas affecté par la dilution réalisée.

3° En consommant les ions H_3O^+ , les ions OH^- apportés par la soude vont déplacer l'équilibre d'ionisation de l'acide éthanóïque. Il revient au même de dire que les ions OH^- vont réagir avec l'acide éthanóïque selon la réaction pratiquement totale



Déterminons les nouvelles concentrations à la suite de cette réaction :

$$[\text{CH}_3\text{—COOH}] = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{et } [\text{CH}_3\text{—COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} + 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

De la relation donnant la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$, on tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}$$

$$\text{d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{4 \cdot 10^{-2}}{6 \cdot 10^{-2}} = \frac{2}{3} K_a$$

On a donc :
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{2}{3}$$

soit :
$$\text{pH} = 4,75 + 0,18 = 4,93.$$

On vérifie que le pH varie très peu lors de l'addition de soude ; ceci résulte du fait que l'acide éthanoïque utilise son « acidité potentielle » pour consommer les ions OH^- apportés par la soude.

4° L'addition de 0,01 mole de soude à 1 litre d'eau pure conduit à une solution de soude de concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ dans laquelle $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Le pH d'une telle solution est de 12. La variation de pH observée : $12 - 7 = 5$ unités de pH est beaucoup plus élevée que dans le cas précédent ($4,93 - 4,75 = 0,18$). La solution B possède la propriété de s'opposer aux variations de pH résultant soit d'addition d'acide ou de base, soit de la dilution ; il s'agit d'une solution tampon.

*****Problème n° 5-8. Réalisation d'une solution tampon.**

1° On dissout 0,1 mol d'acide méthanoïque dans de l'eau pure de manière à obtenir 1 ℓ de solution S.

a) Écrire la réaction acido-basique intervenant entre l'acide méthanoïque $\text{H}-\text{COOH}$ et l'eau.

b) Le pH de la solution obtenue est de 2,4 ; calculer les concentrations des espèces chimiques dissoutes dans cette solution.

c) En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple acide méthanoïque/ion méthanoate ; calculer le $\text{p}K_a$ de ce couple.

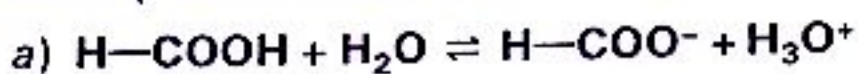
2° a) Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,25 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ faut-il verser dans 100 ml de la solution S pour obtenir une solution de pH égal à 3,8 ?

b) Quelle propriété possède la solution obtenue ?

c) On veut obtenir une solution ayant même volume que la précédente et de même pH, en mélangeant un certain volume de solution S avec une solution de méthanoate de sodium de concentration égale à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Quel volume de chaque solution doit-on utiliser ?

1° Pour résoudre cette question inspirez-vous du problème n° 3-1.

Les réponses sont les suivantes :



b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

$$[\text{H-COO}^-] \simeq 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1};$$

$$[\text{H-COOH}] \simeq 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

c) $K_a = 1,66 \cdot 10^{-4}$; $\text{p}K_a = 3,78 \simeq 3,8$.

2° a) Pour obtenir, par addition d'une base forte à une solution d'acide faible, une solution dont le pH est égal au $\text{p}K_a$ du couple mis en jeu, il faut se placer à la **demi-équivalence**.

Déterminons le volume v_b de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir l'équivalence; il est tel que :

$$c_a v_a = c_b v_b$$
$$v_b = \frac{c_a v_a}{c_b} = \frac{10^{-1} \times 100}{0,25} = 40 \text{ cm}^3.$$

La demi-équivalence s'obtient donc après addition d'un volume de la solution d'hydroxyde de sodium égal à :

$$v = \frac{v_b}{2} = 20 \text{ cm}^3.$$

b) La solution obtenue est une **solution tampon**; son pH égal au $\text{p}K_a$ du couple $\text{H-COOH}/\text{H-COO}^-$ n'est pas sensible à la dilution, et varie peu lors de l'addition de quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

c) Le volume total de la solution tampon précédemment obtenue est de 120 cm^3 . On désire mélanger $x \text{ cm}^3$ de la solution S avec $y \text{ cm}^3$ d'une solution de méthanoate de sodium de manière à obtenir 120 cm^3 d'une solution de $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,8$. Cette dernière condition sera réalisée dès lors que le nombre de moles d'ions méthanoate apportés par la seconde solution :

$$0,2 \times y \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

sera égal au nombre de moles d'acide méthanoïque apportées par la solution S' soit :

$$0,1 \times x \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

x et y doivent satisfaire simultanément à :

$$0,2y = 0,1x \quad \text{et} \quad x + y = 120 \text{ cm}^3$$

dont les solutions sont :

$$x = 80 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad y = 40 \text{ cm}^3$$

Il faut donc mélanger 80 cm^3 de la solution S avec 40 cm^3 de la solution de méthanoate de sodium.

****Problème n° 5-9. Dosage pH-métrique de l'acide benzoïque.**

On se propose de doser une solution d'acide benzoïque à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

À un volume $v_a = 20 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide benzoïque, on ajoute progressivement la solution de soude et on mesure le pH du mélange obtenu en fonction du volume v de solution de soude ajouté. On obtient les résultats suivants :

v (cm^3)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,7	3,4	3,7	4,0	4,2	4,4	4,7	5,1

v (cm^3)	15	15,5	16	16,5	17	18	20	22
pH	5,4	5,7	8,4	11,1	11,4	11,7	12,0	12,2

1° Préciser comment a été mesuré le volume v_a de la solution d'acide benzoïque ; indiquer l'opération préalable qui permet d'effectuer des mesures correctes de pH.

2° Tracer le graphe représentant le pH en fonction du volume v de solution de soude.

Préciser ce qu'est le point d'équivalence. Déterminer ce point en expliquant par quelle méthode il a été obtenu. Déterminer la concentration de la solution d'acide benzoïque utilisée et déduire graphiquement le pK_a du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-$.

3° On considère la solution obtenue en mélangeant 20 cm^3 de solution d'acide benzoïque et 10 cm^3 de la solution de soude. Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans ce mélange.

1° Le volume v_a de la solution d'acide benzoïque à doser doit être mesuré avec précision ; on utilise pour ce faire une **pipette jaugée** de 20 mL . Il faut étalonner le pH-mètre.

2° Les données de l'énoncé permettent de tracer le graphe de la figure 9.

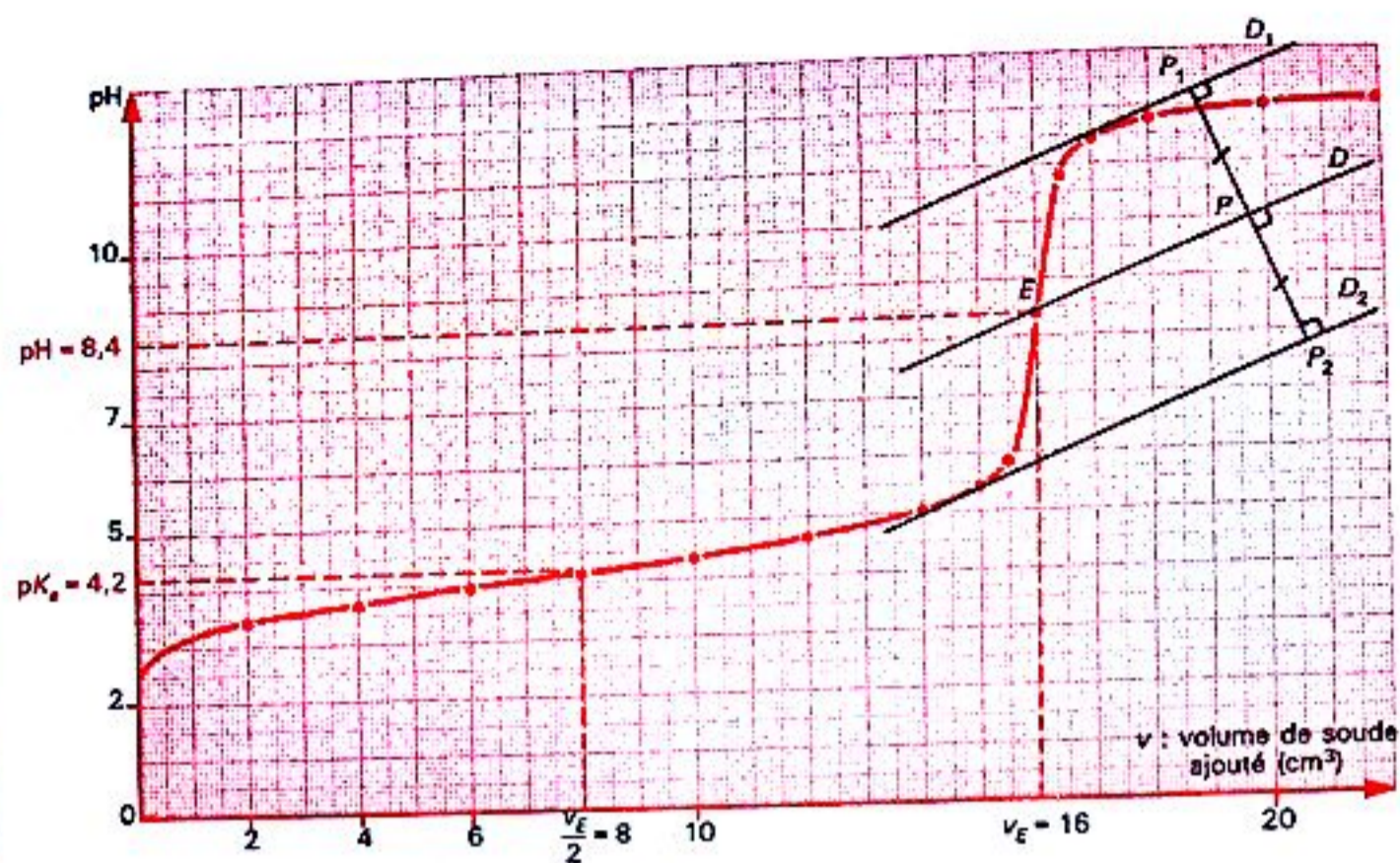
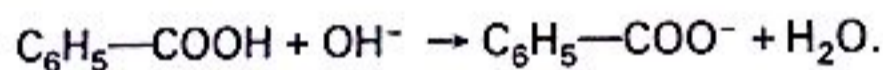


Fig. 9

Le point d'équivalence correspond au brusque saut de pH traduisant la fin de la réaction :



À l'équivalence, on a la formule fondamentale des dosages :

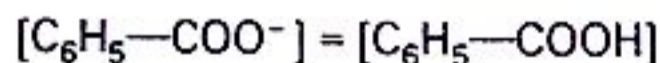
$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_E$$

On détermine le point d'équivalence graphiquement par la méthode des tangentes parallèles.

On lit alors : $v_E = 16 \text{ cm}^3$.

$$\text{D'où : } c_a = \frac{c_b \cdot v_E}{v_a} = \frac{0,1 \times 16}{20} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Pour déterminer le $\text{p}K_a$, il suffit de mesurer le pH à la demi-équivalence. En effet, lorsque la moitié de l'acide initial a réagi, on a :



Et : $\text{pH} = \text{p}K_a$

À la demi-équivalence : $v = \frac{v_E}{2} = 8 \text{ cm}^3$.

On lit alors sur la courbe (ou sur le tableau de données de l'énoncé) : $\text{pH} = 4,2$. On a donc :

$$\text{p}K_a = 4,2.$$

3° Les espèces chimiques présentes dans la solution sont, outre les molécules d'eau, les ions H_3O^+ et OH^- , Na^+ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-$ ainsi que les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$.

Au point d'abscisse $v = 10 \text{ cm}^3$, la courbe nous indique : $\text{pH} = 4,4$, d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,4} \simeq 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

On en déduit :

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

Par ailleurs :

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,1 \times 10}{20 + 10} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Attention : ne pas oublier l'effet de dilution !

L'électroneutralité de la solution impose :

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

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

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La conservation de la matière nous donne :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}]_0$$

avec

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}]_0 = \frac{8 \cdot 10^{-2} \times 20}{20 + 10} = 5,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

d'où :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}] \approx 5,33 \cdot 10^{-2} - 3,33 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

****Problème n° 5-10.** Dosage d'une solution de méthylamine.

On prélève 10 cm³ d'une solution commerciale de méthylamine CH₃—NH₂, que l'on dilue avec de l'eau jusqu'à obtenir un volume total de 100 cm³.

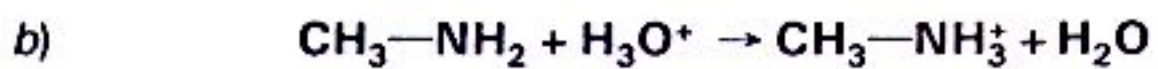
20 cm³ de cette dernière solution sont introduits dans un bécher avec quelques gouttes d'un indicateur coloré parfaitement approprié au dosage : le rouge de bromophénol qui est jaune pour pH < 5,5 et rouge pour pH > 6,5. Le virage a lieu quand on a ajouté 15 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 10⁻¹ mol · ℓ⁻¹.

a) Préciser quel est l'acide conjugué de la méthylamine ; en donner sa formule chimique.

b) Donner l'équation-bilan de la réaction qui se produit au cours du dosage et préciser l'évolution de la couleur prise par l'indicateur lors du virage.

c) Déterminer la concentration en méthylamine de la solution commerciale.

a) L'acide conjugué d'une base s'obtient en ajoutant un proton H^+ à la formule de la base ; l'acide conjugué de la monométhylamine CH_3-NH_2 est donc l'ion méthylammonium $CH_3-NH_3^+$.



Au cours du dosage, le pH initialement basique devient acide puisque le point d'équivalence lors du dosage d'une base faible par un acide fort se situe à pH acide. L'indicateur coloré virera du rouge au jaune lorsque le pH diminuera de la valeur 6,5 à la valeur 5,5.

c) A l'équivalence : $c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$.
D'où :

$$c_b = \frac{c_a \cdot v_a}{v_b} = \frac{10^{-1} \times 15}{20} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les 100 cm^3 de solution diluée contenaient donc :

$$7,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de méthylamine.}$$

Cette quantité était contenue dans 10 m^3 de la solution commerciale ; la concentration de cette dernière est donc :

$$c = 7,5 \cdot 10^{-3} \times \frac{1000}{10} = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

****Problème n° 5-11.** Dosage pH-métrique d'une solution aqueuse d'éthylamine.

Dans 30 cm^3 d'une solution aqueuse d'éthylamine $C_2H_5-NH_2$, de concentration $c_b = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, on verse lentement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. À l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume v de solution acide versée. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

v (cm^3)	0	5	9	15	16	17
pH	11,8	11,1	10,8	10,1	9,9	9,5
v (cm^3)	18	19	20	21	25	30
pH	6,1	2,7	2,4	2,2	1,9	1,7

1° Tracer la courbe de variation du pH en fonction de v .

Déterminer graphiquement le point d'équivalence; vérifier que le résultat obtenu est conforme aux données de l'énoncé.

2° En déduire le pH au point de demi-équivalence.

3° Calculer les concentrations des différentes espèces au point de demi-équivalence.

4° Définir et calculer la constante d'acidité K_a du couple $C_2H_5-NH_3^+/C_2H_5-NH_2$ et son pK_a .

1° La courbe de variation du pH en fonction de v est représenté à la figure 10. Par la méthode des tangentes parallèles, on détermine le point d'équivalence E dont les coordonnées sont :

$$v_E = 18 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad \text{pH} = 6,1.$$

On peut vérifier ce résultat par le calcul; en effet v_E doit satisfaire à la relation :

$$c_a \cdot v_E = c_b \cdot v_b$$

$$v_E = \frac{c_b \cdot v_b}{c_a} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \times 30}{10^{-1}} = 18 \text{ cm}^3.$$

C'est bien ce qu'on observe sur la courbe.

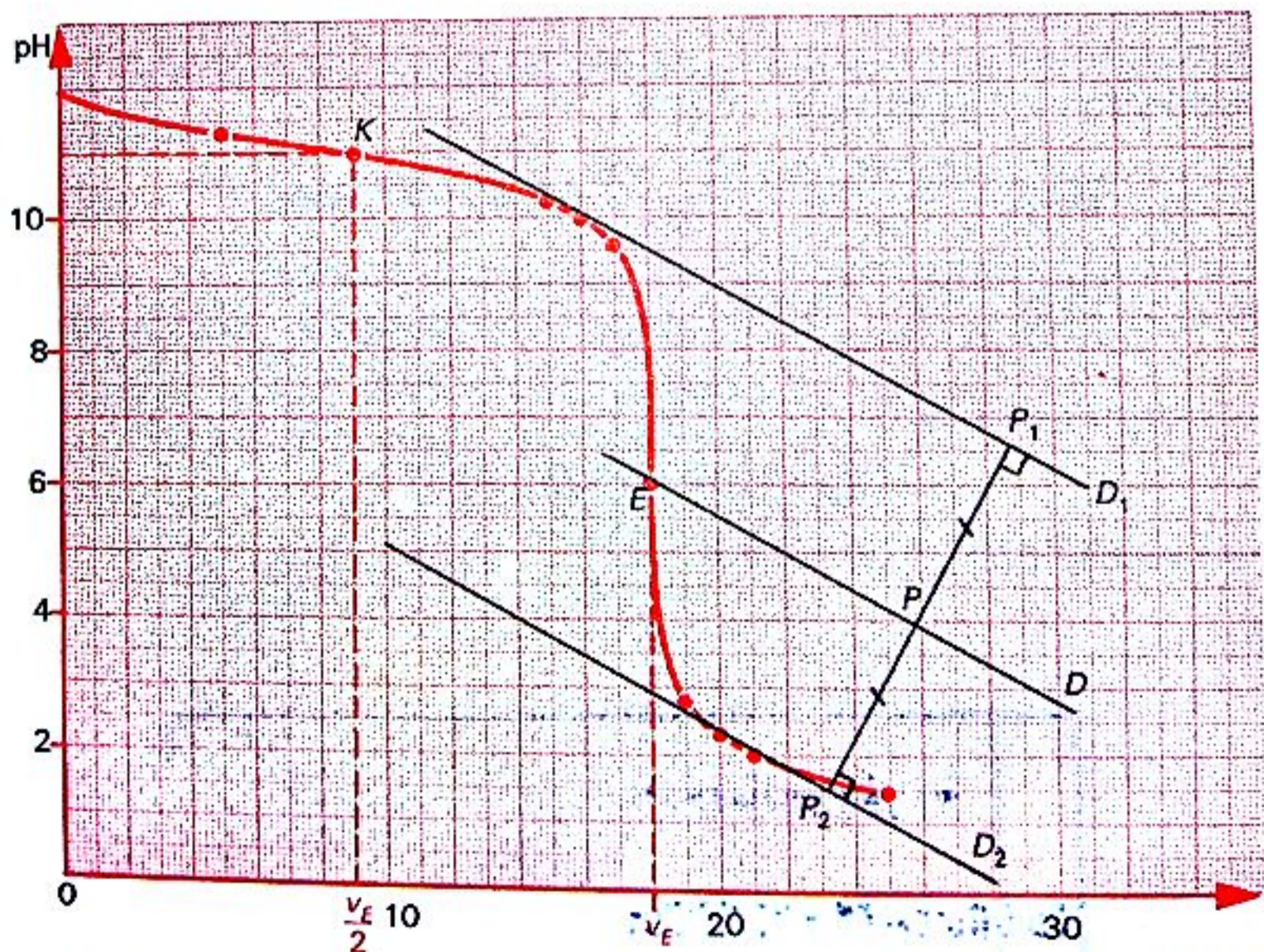


Fig. 10

les volumes d'acide

2° À la demi-équivalence (point K) :

$$v = \frac{V_E}{2} = 9 \text{ cm}^3$$

Le pH correspondant est : **pH = 10,8.**

3° À la demi-équivalence, on a ajouté 9 cm^3 de la solution acide ; le volume total de la solution est donc :

$$v' = v_b + \frac{V_E}{2} = 39 \text{ cm}^3.$$

Écrivons qu'à la demi-équivalence, on a l'égalité des concentrations de la base faible et de son acide conjugué et que la quantité de base alors présente est égale à la moitié de la quantité initiale, soit :

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_3^+] &= [\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2] = \frac{0,5 \times c_b \cdot v_b}{v'} \\ &= \frac{0,5 \times 6 \cdot 10^{-2} \times 30}{39} \end{aligned}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_3^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Par ailleurs la valeur du pH = 10,8 permet de calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,8} \simeq 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,8}} \simeq 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

La concentration en ions Cl^- se calcule à partir du volume d'acide chlorhydrique ajouté $v_E/2 = 9 \text{ cm}^3$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_a \times v_E/2}{v'} = \frac{10^{-1} \times 9}{39} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

$$4^\circ K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_3^+]}$$

À la demi-équivalence :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 1,6 \cdot 10^{-11}$$

Il en résulte : **pK_a = pH ≈ 10,8.**

Propriété de
du Lycée scientifique

VITESSE DE FORMATION OU DE DISPARITION D'UN CORPS

RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

A. LE FACTEUR TEMPS EN CHIMIE

1. Notion de vitesse

a) Réactions rapides :

La transformation des réactifs (constituant le premier membre de l'équation-bilan) en produits (apparaissant au second membre de l'équation-bilan) s'effectue très rapidement (en une fraction de seconde).

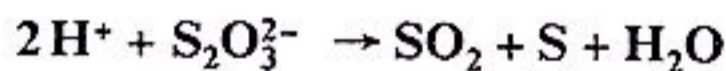
Exemples : réaction entre acides et bases, réaction de précipitation (AgCl ou BaSO₄...), explosions...

b) Réactions lentes :

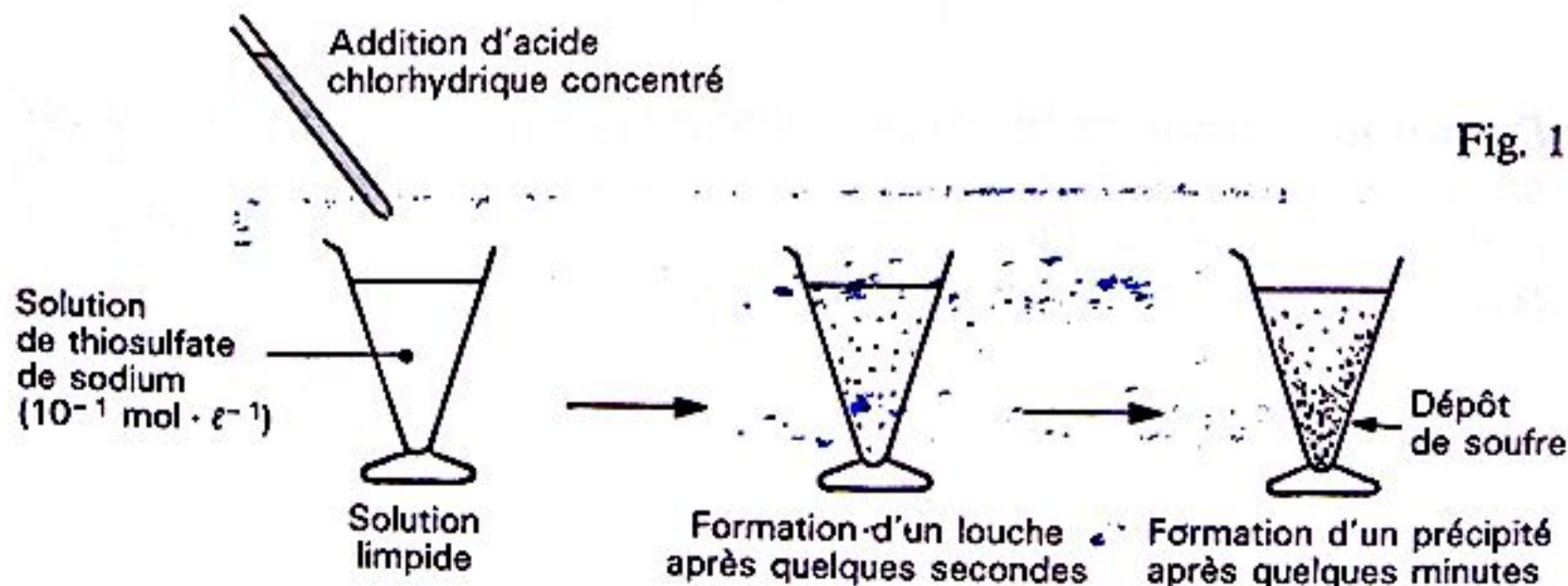
La transformation des réactifs en produits demande un intervalle de temps allant de quelques secondes à plusieurs heures. Dans le cas de réactions très lentes, plusieurs jours ou plusieurs années... sont nécessaires à l'achèvement de la réaction.

Exemples

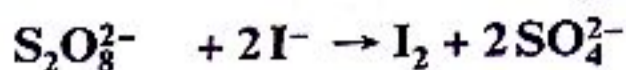
- action d'une solution d'acide chlorhydrique sur une solution de thiosulfate de sodium : dismutation du soufre (fig. 1) :



ion
thiosulfate



- action d'une solution de peroxydisulfate de potassium sur une solution d'iodure de potassium (fig. 2) :



ion
peroxydisulfate

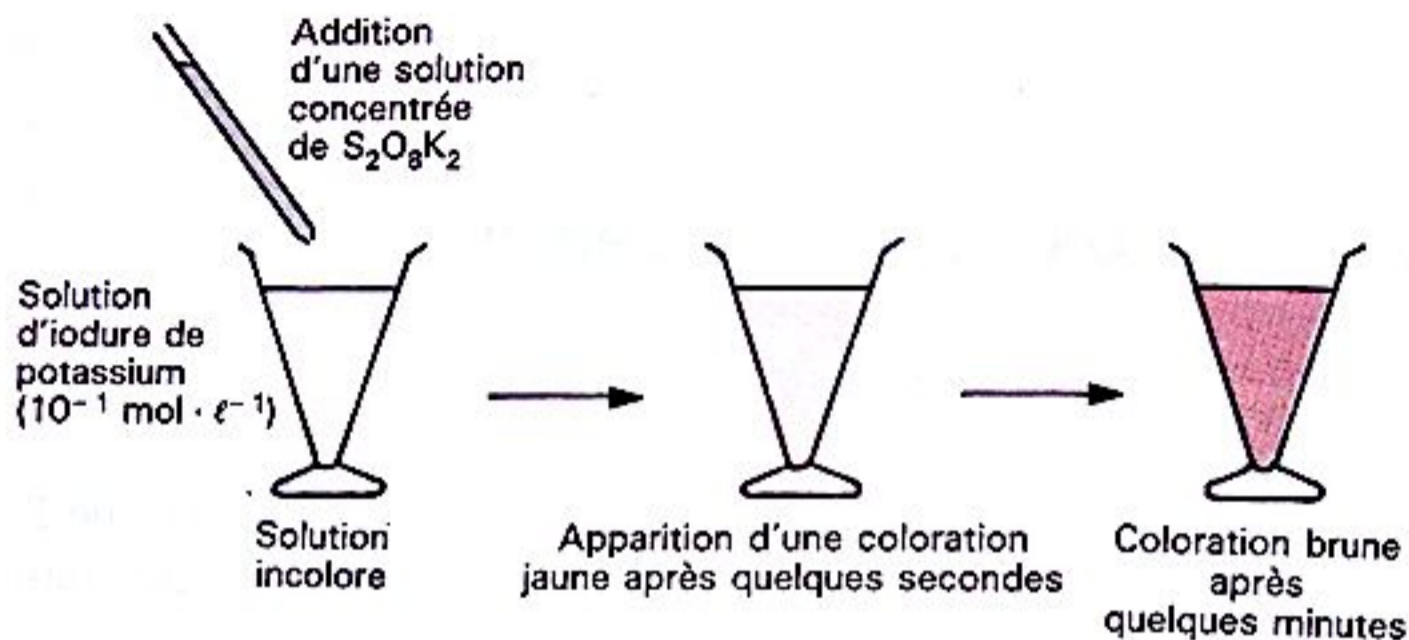


Fig. 2

- la réaction d'estérification ou d'hydrolyse d'un ester ;
- la formation de la rouille par oxydation lente du fer à l'air humide.

2. Traduction graphique de l'évolution d'une réaction au cours du temps

Pour une réaction s'effectuant à volume constant, on peut suivre son évolution au cours du temps grâce au graphe donnant :

- soit la concentration d'un produit formé en fonction du temps :

$$[P] = f(t) \quad (\text{fig. 3})$$

- soit la concentration d'un réactif en fonction du temps :

$$[R] = f(t) \quad (\text{fig. 4}).$$

Remarque importante : la première de ces deux courbes est croissante (puisque le produit se forme, sa concentration croît) tandis que la seconde est décroissante (le réactif disparaît au cours du temps donc sa concentration décroît).

B. DÉFINITION DES VITESSES

1. Définition de la vitesse de formation d'un corps

a) Définition

La vitesse de formation du produit P est la dérivée par rapport au temps de sa concentration.

$$v = \frac{d[P]}{dt}$$

Unité de vitesse : v apparaît comme le quotient d'une concentration par un temps; la vitesse de formation s'exprime en $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ou encore en $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

b) Traduction graphique

La vitesse de formation du produit P à l'instant t_1 est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ au point M d'abscisse t_1 (fig. 3):

$$v = \frac{\overline{HT}}{\overline{MH}}$$

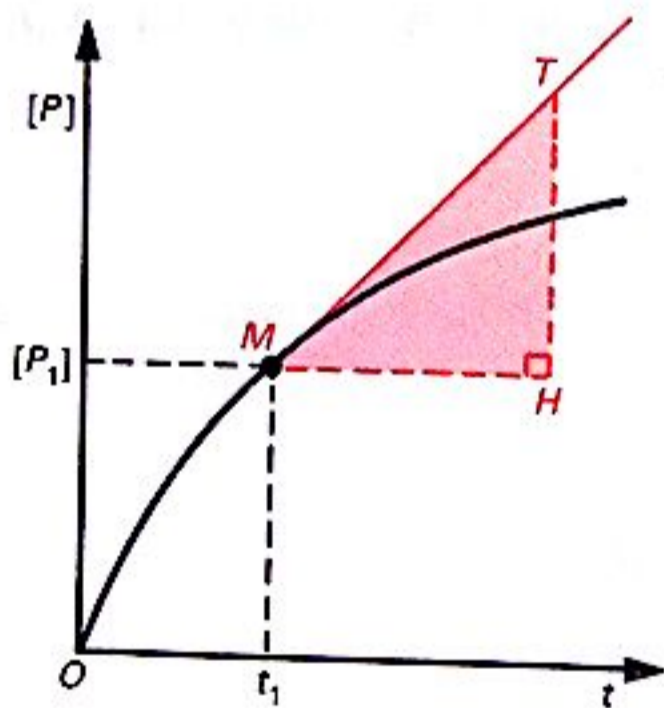


Fig. 3

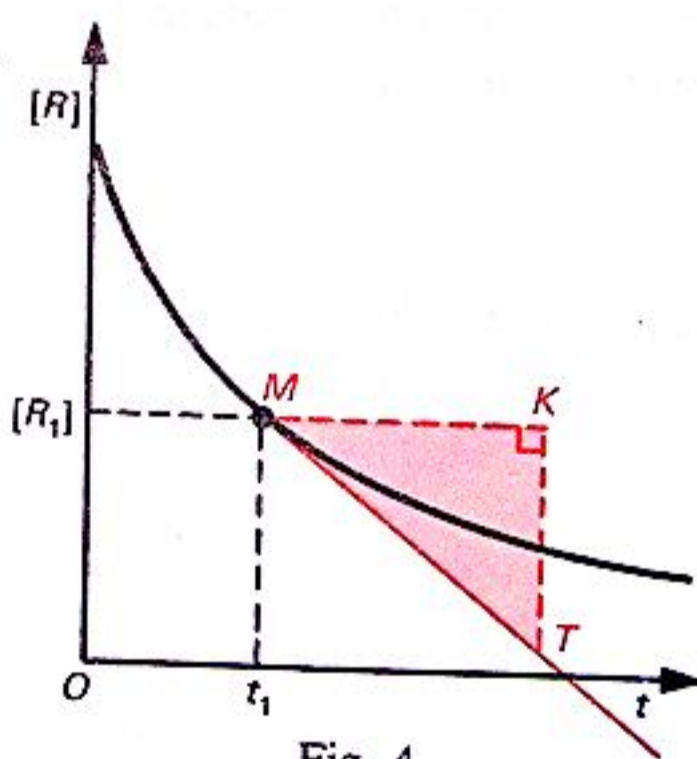


Fig. 4

2. Vitesse de disparition d'un réactif

a) Définition

La vitesse de disparition du réactif R est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration.

$$v = -\frac{d[R]}{dt}$$

Attention : dans quel cas faut-il mettre le signe moins ?

Retenez que la vitesse (soit de formation du produit P soit de disparition du réactif R) **est une grandeur positive.** Comme $[R] = f(t)$ est une fonction décroissante (puisque le réactif R est consommé au cours du temps), sa dérivée est négative, aussi on la fait précéder du signe moins pour avoir une grandeur positive.

Unité de vitesse : comme la vitesse de formation, la vitesse de disparition s'exprime en $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$...

b) Traduction graphique

La vitesse de disparition du réactif R à l'instant t_1 est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R] = f(t)$ au point M d'abscisse t_1 (fig. 4) :

$$v = - \frac{\overline{KT}}{\overline{MK}}$$

3. Vitesse moyenne

Les définitions précédentes sont relatives aux vitesses instantanées. On peut également définir une vitesse moyenne v_m dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$ par l'expression :

$$v_m = \frac{[P_2] - [P_1]}{t_2 - t_1}$$

Graphiquement, elle est représentée par le coefficient directeur de la sécante M_1M_2 à la courbe $[P] = f(t)$, soit (fig. 5) :

$$v_m = \frac{\overline{IM_2}}{\overline{M_1I}}$$

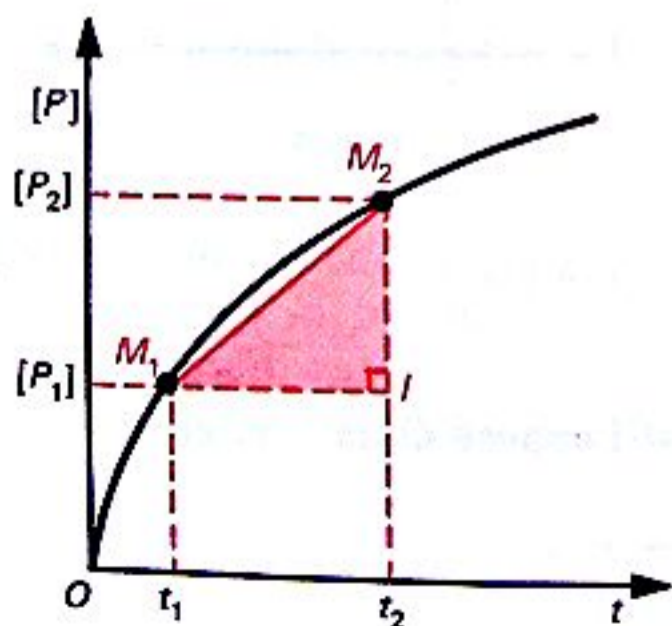


Fig. 5

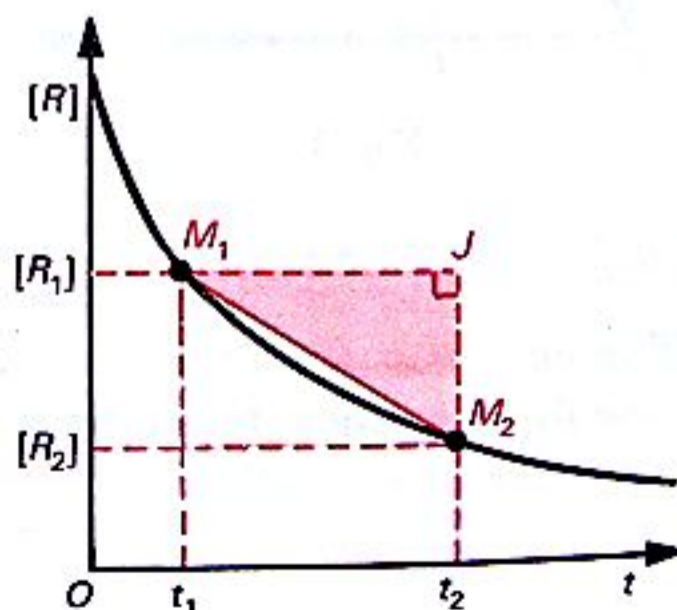


Fig. 6

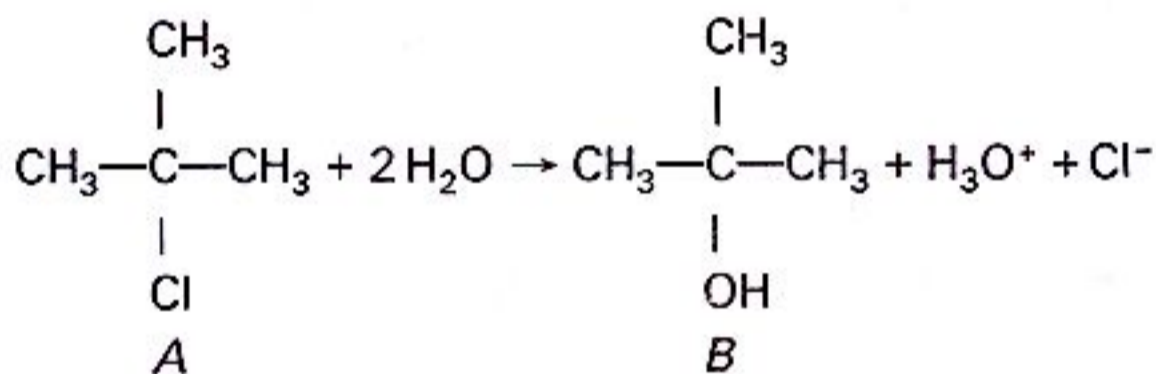
Cette définition se généralise à la vitesse moyenne de disparition d'un réactif R à condition d'introduire le signe moins dans les expressions précédentes, soit (fig. 6) :

$$v_m = -\frac{[R_2] - [R_1]}{t_2 - t_1} = -\frac{JM_2}{M_1J}$$

Problèmes résolus

****Problème n° 6-1.** Vitesse de formation d'un produit. Vitesse de disparition d'un réactif.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse du chloro-2 méthyl-2 propane (A) en méthyl-2 propanol-2 (B) selon la réaction :



Dans un solvant convenable, on réalise, à la date $t = 0$, une solution comportant 0,05 mole de chloro-2 méthyl-2 propane et un excès d'eau pour un volume total de 500 cm^3 . Ce volume demeure constant au cours de la réaction.

Par une méthode appropriée, on détermine la concentration des ions hydronium de la solution au cours du temps. Les résultats sont les suivants :

t (min)	1	2	3
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
t (min)	4	5	6
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$

t (min)	9	12	15
$[H_3O^+]$ ($mol \cdot \ell^{-1}$)	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$

1° Représenter le graphe donnant la concentration en méthyl-2 propanol-2 en fonction du temps, soit : $[B] = f(t)$.

2° Déterminer la vitesse de formation de B à l'instant $t_1 = 2$ min.

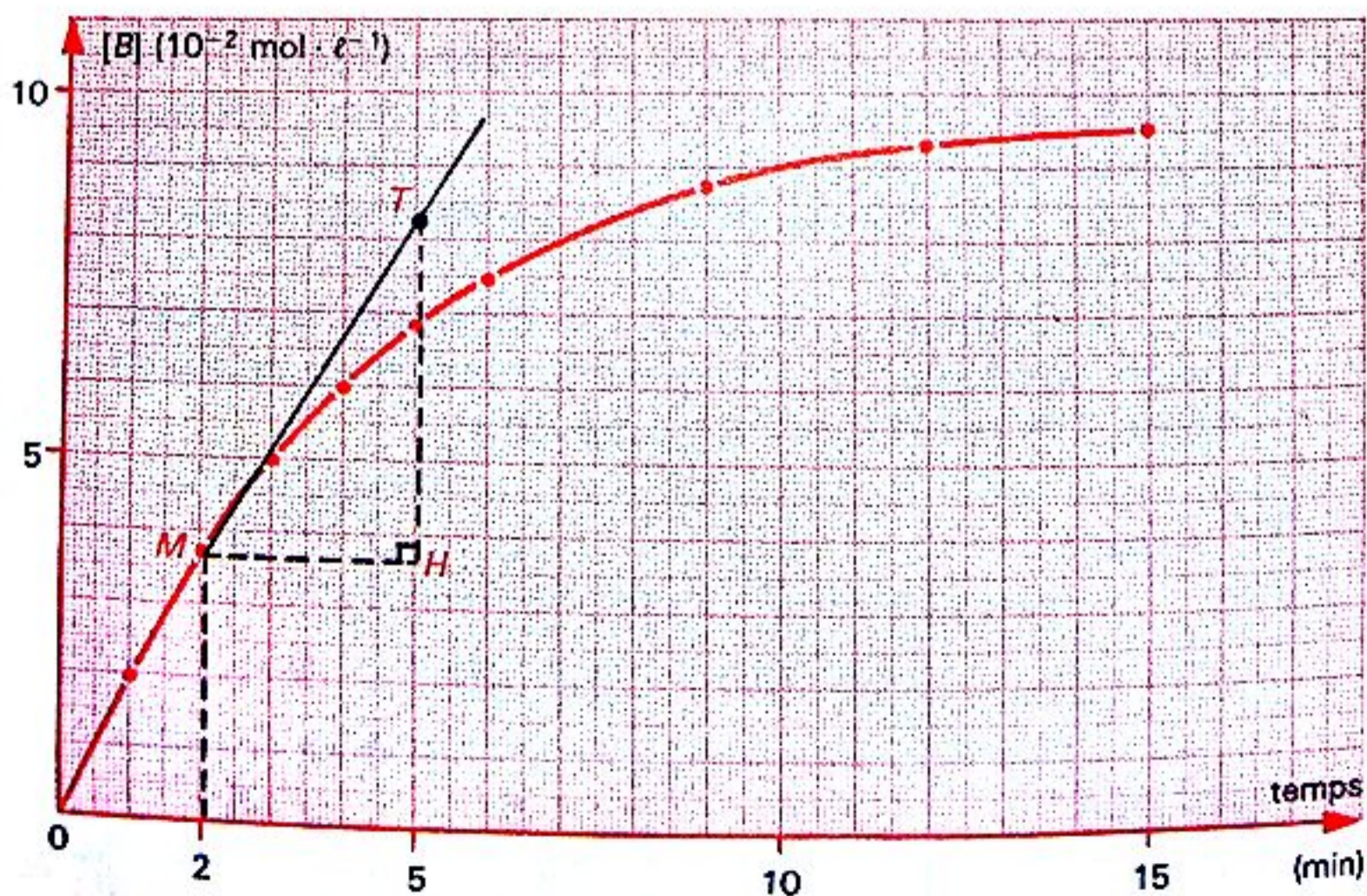
3° Tracer le graphe donnant la concentration en chloro-2 méthyl-2 propane en fonction du temps soit $[A] = f(t)$.

4° Déterminer la vitesse de disparition de A à l'instant $t_1 = 2$ min.

Comparer cette valeur au résultat de la question 2.

1° Lorsqu'il disparaît une mole de A , il apparaît une mole de B et une mole d'ions H_3O^+ . On a donc $[B] = [H_3O^+]$.

Le graphe $[B] = f(t)$ s'obtient donc directement à partir des données du tableau de l'énoncé. La figure 7 représente la courbe correspondante, l'axe des temps étant gradué en minutes et l'axe des ordonnées en centimoles $\cdot \ell^{-1}$ ($10^{-2} mol \cdot \ell^{-1}$).



2° On détermine la vitesse de formation de B à l'instant $t_1 = 2$ min en menant la tangente à la courbe $[B] = f(t)$ au point M correspondant. La valeur de son coefficient directeur donne la vitesse de formation de B à l'instant considéré (fig. 7).

$$v = \frac{\overline{HT}}{\overline{MH}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{3} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

3° Déterminons la concentration initiale (à l'instant $t = 0$) du chloro-2 méthyl-2 propane (A), soit :

$$[A]_0 = \frac{0,05}{0,5} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

À l'instant t , nous avons :

$$[A] = [A_0] - [B]$$

puisque chaque molécule A qui disparaît par hydrolyse engendre une molécule de B ; soit encore

$$[A] = [A]_0 - [H_3O^+]$$

puisque nous avons l'égalité :

$$[B] = [H_3O^+]$$

Calculons les valeurs de $[A]$ au cours du temps.

t (min)	1	2	3	4	5
$[A]$ mol \cdot ℓ^{-1}	$8 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
t (min)	6	9	12	15	
$[A]$ mol \cdot ℓ^{-1}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	

Ce tableau permet de tracer le graphe de la figure 8 (page 92) où l'axe des ordonnées a été gradué en centimoles \cdot ℓ^{-1} .

4° Au point N d'abscisse $t = 2$ min, menons la tangente à la courbe, son coefficient directeur est l'opposé de la vitesse de disparition de A à l'instant $t = 2$ min. Soit :

$$v = -\frac{\overline{KT}}{\overline{NK}} = \frac{4,7 \cdot 10^{-2}}{3} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Cette valeur est très proche de la valeur trouvée précédemment pour la vitesse de formation de B au même instant $t = 2$ min. Compte tenu de l'incertitude de ces déterminations expérimentales, on peut

considérer que les deux valeurs calculées sont égales. Effectivement, lorsqu'il disparaît une mole de A, il apparaît une mole de B : la vitesse de formation de B est donc égale à la vitesse de disparition de A à l'instant t considéré.

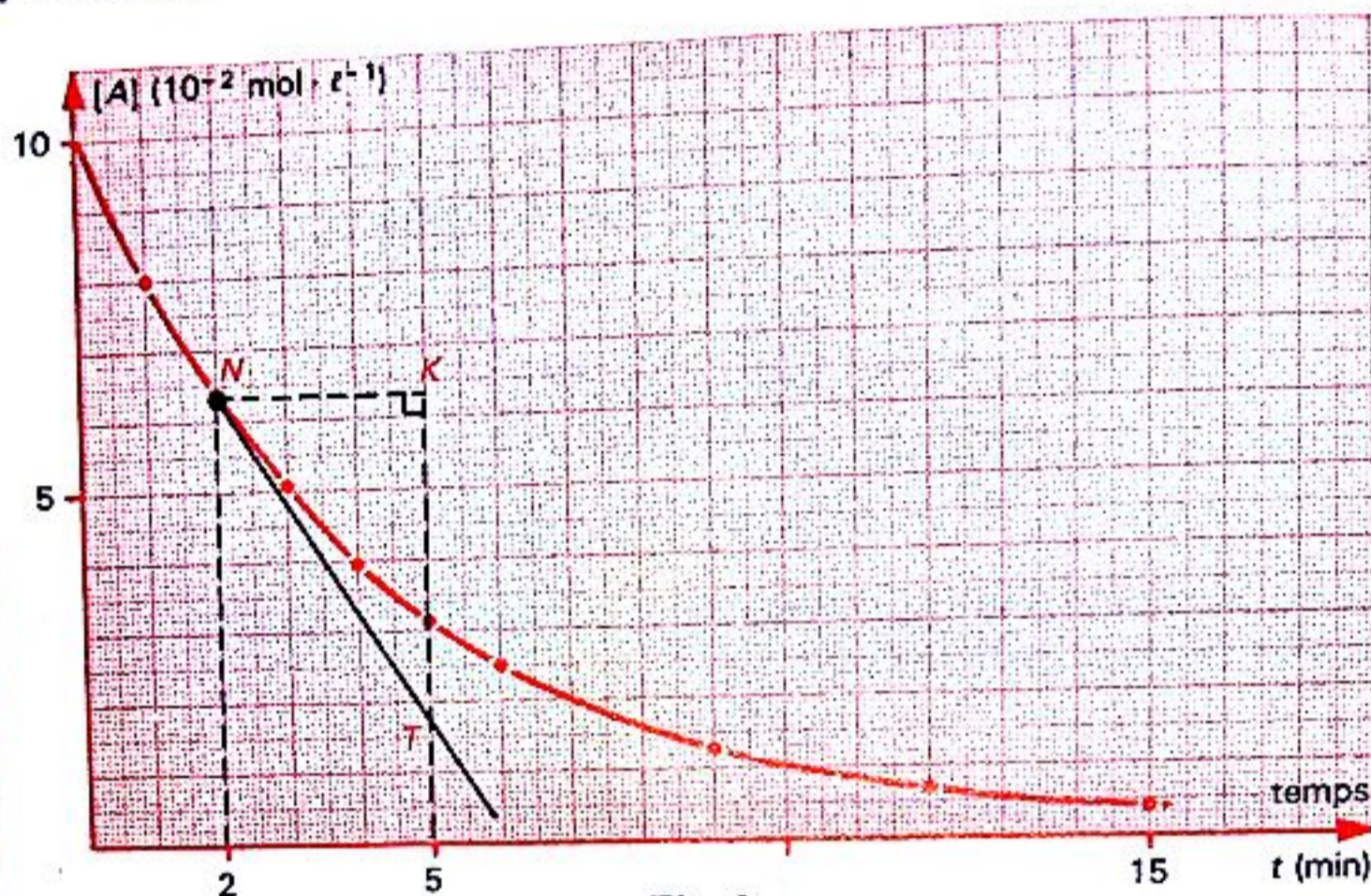


Fig. 8

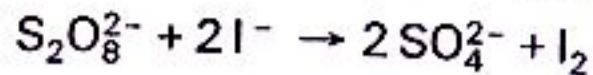
****Problème n° 6-2.** Cinétique de l'oxydation des ions I^- par l'ion peroxodisulfate.

On mélange des solutions de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ et d'iodure de potassium KI de telle sorte que les concentrations des ions $S_2O_8^{2-}$ et I^- soient respectivement de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ au temps $t = 0$, début de la réaction.

Aux temps t , on dose le diiode formé et on calcule sa concentration $[I_2]$, ce qui permet d'établir le tableau suivant ($1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$) :

t (min)	0	2	4	6
$[I_2]$ mmol $\cdot \ell^{-1}$	0	2,4	4,2	5,7
t (min)	8	10	12	15
$[I_2]$ mmol $\cdot \ell^{-1}$	6,8	7,6	8,1	8,6

1° Tracer le graphe représentant $[I_2]$ en fonction de la durée de la réaction. Sachant que l'équation-bilan est :



porter sur le graphe la valeur limite que peut atteindre $[I_2]$.

2° À quel moment trouve-t-on dans le mélange étudié la moitié du diiode susceptible de se former? Déterminer alors graphiquement la vitesse de formation du diiode à cette date.

1° L'équation-bilan de la réaction montre qu'une mole I_2 prend naissance par oxydation de 2 moles d'ions I^- et nécessite 1 mole d'ions $S_2O_8^{2-}$ pour réaliser cette oxydation. Comme les concentrations initiales des réactifs respectent les proportions stoechiométriques de la réaction, la disparition complète des réactifs conduit à 10^{-2} moles de diiode par litre de solution (qui se formeront au détriment des $2 \cdot 10^{-2}$ moles d'ions I^- initialement présentes dans le volume de 1 l). On a donc :

$$[I_2]_{lim} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} = 10 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$$

Cette limite est représentée par la droite D sur le graphe de la figure 9.

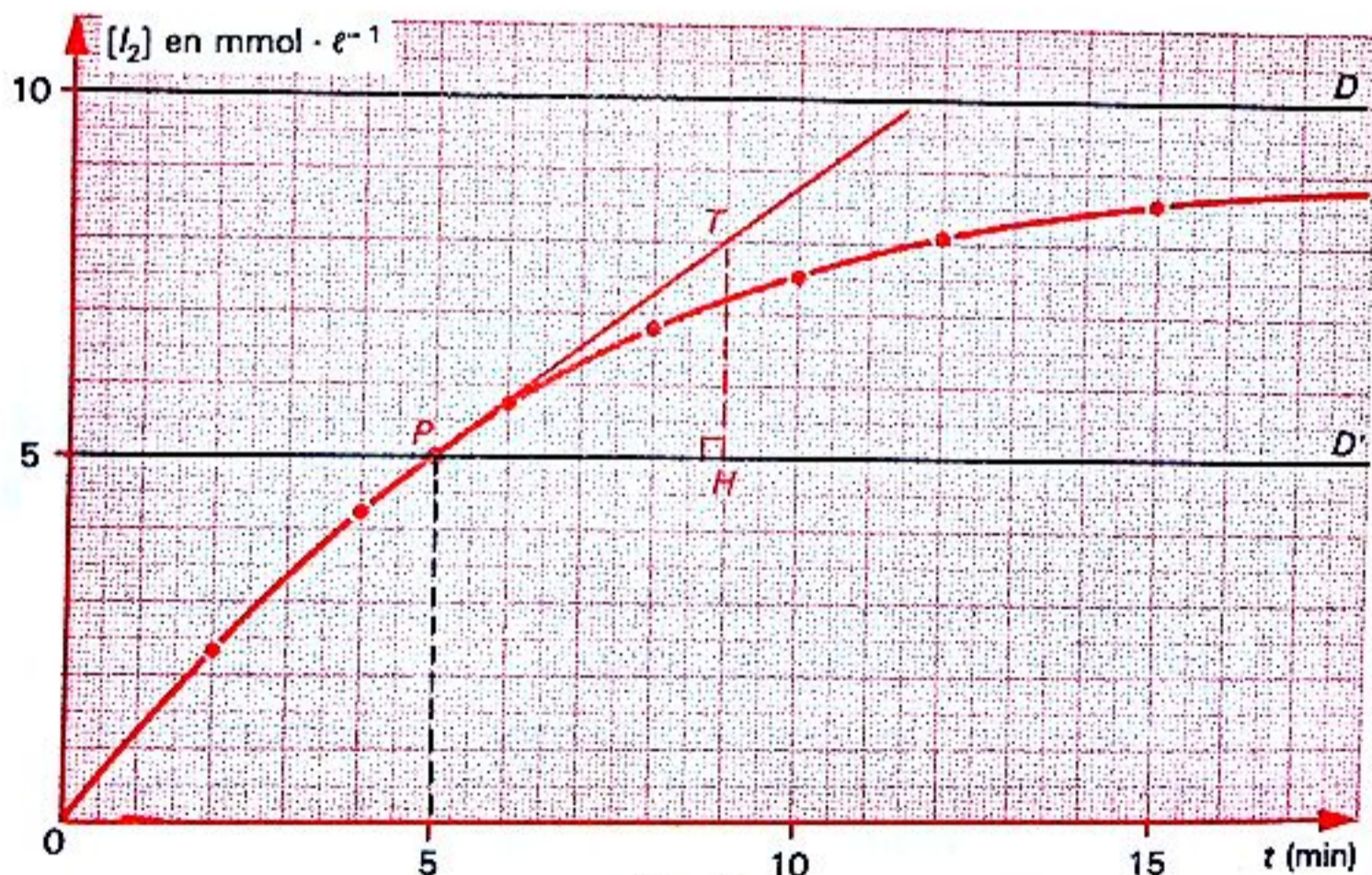


Fig. 9

2° Soit D' la droite d'équation :

$$[I_2] = \frac{[I_2]_{lim}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} = 5 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$$

Elle coupe la courbe $[I_2] = f(t)$ au point P d'abscisse $t = 5 \text{ min}$; c'est la date à laquelle on trouvera dans la solution la moitié du diiode susceptible de se former.

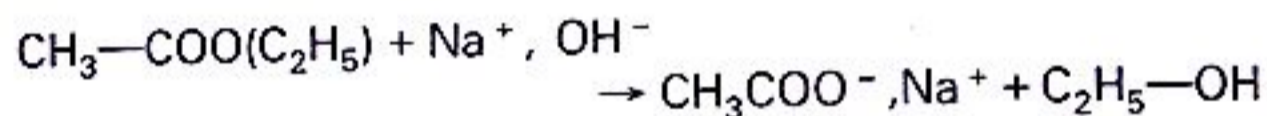
La vitesse de formation du diiode à cet instant est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point P , soit :

$$v = \frac{\overline{HT}}{\overline{PH}} = \frac{3,2}{4} = 0,8 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Attention : précisez toujours l'unité de vitesse utilisée.

****Problème n° 6-3.** Vitesse moyenne et vitesse instantanée.

On réalise, à température constante, la saponification de l'éthanoate d'éthyle selon la réaction :



On opère sur un volume constant de 1 litre de solution dans laquelle les concentrations initiales de l'ester et de la soude sont égales chacune à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. On dose, au cours du temps, la soude restante; les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

t (min)	0,5	1	2	3	4	5
$[\text{OH}^-]$	0,16	0,13	0,10	0,08	0,066	0,057

t (min)	10	15	20	30	45	60
$[\text{OH}^-]$	0,033	0,024	0,018	0,012	0,009	0,007

1° Tracer le graphe $y = f(t)$ donnant la concentration de l'éthanol y en fonction du temps.

2° Déterminer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les instants $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 5 \text{ min}$. Quelle est sa représentation graphique ?

3° Déterminer les vitesses instantanées de formation de l'éthanol aux temps $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 5 \text{ min}$.

4° Quelle est la durée de la réaction qui permet d'atteindre un rendement de 90 % ?

1° Le bilan de la réaction, étudiée montre que la disparition d'une mole de soude s'accompagne de la formation d'une mole d'éthanol. La concentration initiale de la soude étant de $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, les données du tableau permettent de déterminer, par différence, le nombre de mole de soude disparue par litre, qui est égal à la concentration y de l'éthanol formé.

$$y = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-] = 0,2 - [\text{OH}^-]$$

t	0,5	1	2	3	4	5
y	0,04	0,07	0,10	0,12	0,133	0,143
t	10	15	20	30	45	60
y	0,166	0,176	0,182	0,188	0,191	0,193

D'où le graphe de la figure 10.

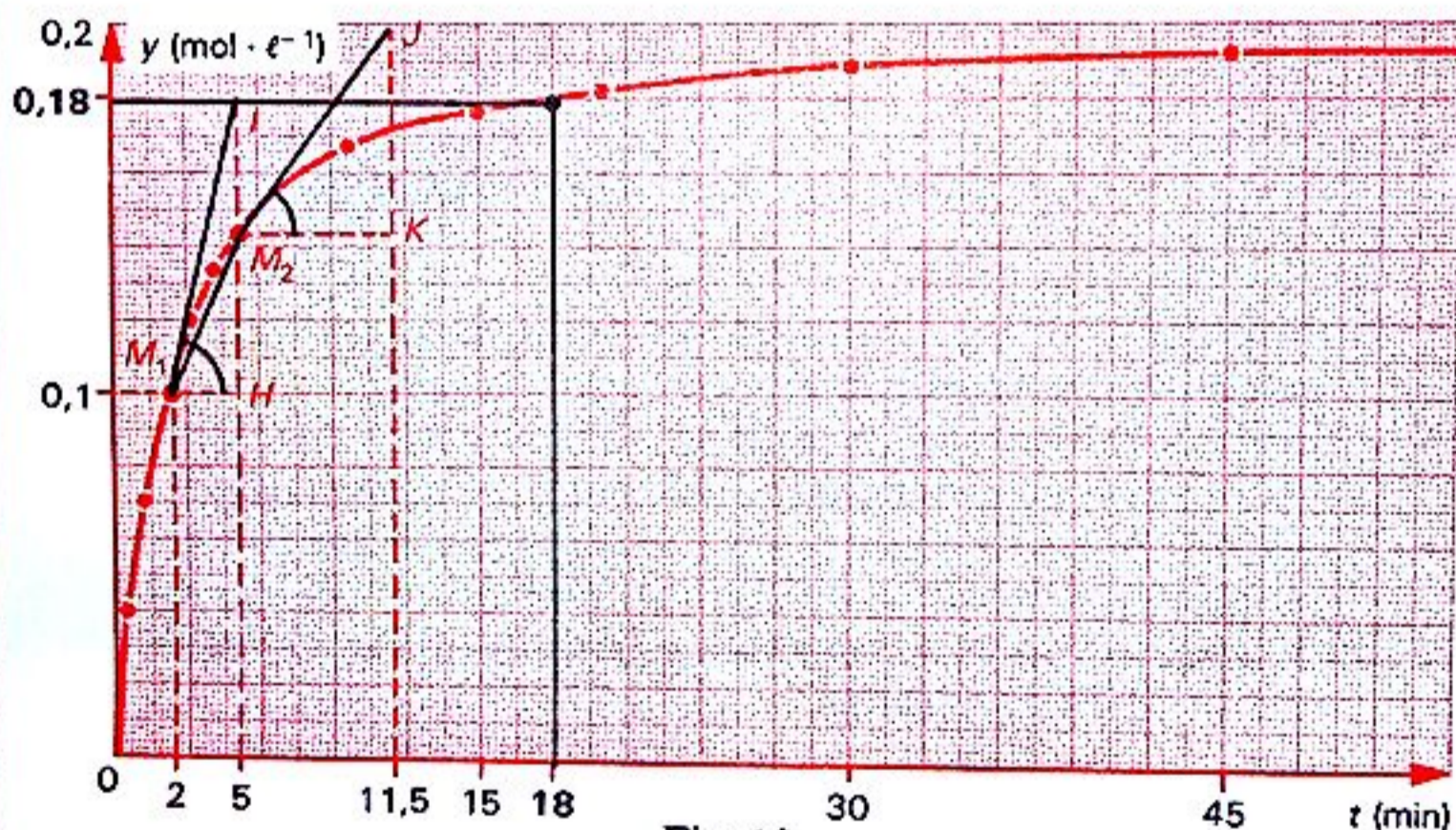


Fig. 10

2° La vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 est donnée par :

$$v_m = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,143 - 0,10}{5 - 2} = \frac{0,043}{3} = 0,0143$$

soit : $v_m = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Graphiquement, la vitesse moyenne correspond au coefficient directeur de la sécante M_1M_2 .

3° La vitesse instantanée est la limite de la vitesse moyenne quand l'intervalle de temps considéré tend vers zéro puisque c'est la dérivée

de $y = f(t)$. Graphiquement, elle est représentée par la tangente à la courbe; au point M_1 pour v_{t_1} et au point M_2 pour v_{t_2} . Graphiquement on détermine :

$$v_{t_1} = \tan \alpha_1 = \frac{HI}{M_1H} = \frac{0,182 - 0,1}{5 - 2} = \frac{0,082}{3} = 0,0273$$

soit : $v_{t_1} \approx 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

et $v_{t_2} = \tan \alpha_2 = \frac{KJ}{M_2K} = \frac{0,20 - 0,143}{11,5 - 5} = \frac{0,057}{6,5} = 0,00877$

soit : $v_{t_2} \approx 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4° Un rendement en éthanol de 90 % correspond à la formation, au départ de $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ ester, de :

$$0,2 \times \frac{90}{100} = 0,18 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \text{ éthanol}$$

Graphiquement, on détermine le temps correspondant à une concentration $y = 0,18 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ comme étant égal à **18 min**.

*****Problème n° 6-4. Étude cinétique d'une estérification.**

À la date $t = 0$, on mélange une mole de propanol-1 et une mole d'acide éthanoïque au sein d'un solvant approprié. La solution obtenue, d'un volume égal à 250 cm^3 , est répartie également entre 10 tubes qui sont scellés et placés dans une étuve à $\theta \text{ }^\circ\text{C}$. Aux dates t indiquées sur le tableau ci-dessous, on retire un tube de l'étuve afin de déterminer, par un dosage acide-base, la quantité d'acide restant dans le mélange.

Dans le tableau, n représente la quantité de matière d'acide éthanoïque dans la totalité du mélange à la date t .

t (heures)	0	1	5	10	15	20
n	1	0,88	0,72	0,61	0,54	0,49

t (heures)	30	40	50	60	70
n	0,43	0,38	0,35	0,33	0,33

1° a) Tracer le graphe de la fonction $n = f(t)$. En abscisse 3 cm représentent 10 heures et en ordonnée 2 cm représentent 0,1 mole.

b) Écrire l'équation de réaction qui détruit l'acide éthanoïque dans le mélange. Quelle est cette réaction? Nommer le corps organique formé et écrire sa formule développée.

c) Calculer, en $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, la vitesse moyenne de disparition de l'acide éthanoïque entre les dates $t_1 = 5 \text{ h}$ et $t_2 = 30 \text{ h}$.

En utilisant le graphe, calculer la vitesse instantanée de disparition de l'acide éthanoïque à l'instant $t_1 = 5 \text{ h}$.

2° Que peut-on dire de cette vitesse à la date $t = 70 \text{ h}$? Quelle est alors la composition du mélange en ses divers constituants?

1° a) Le graphe $n = f(t)$ est représenté à la figure 11.

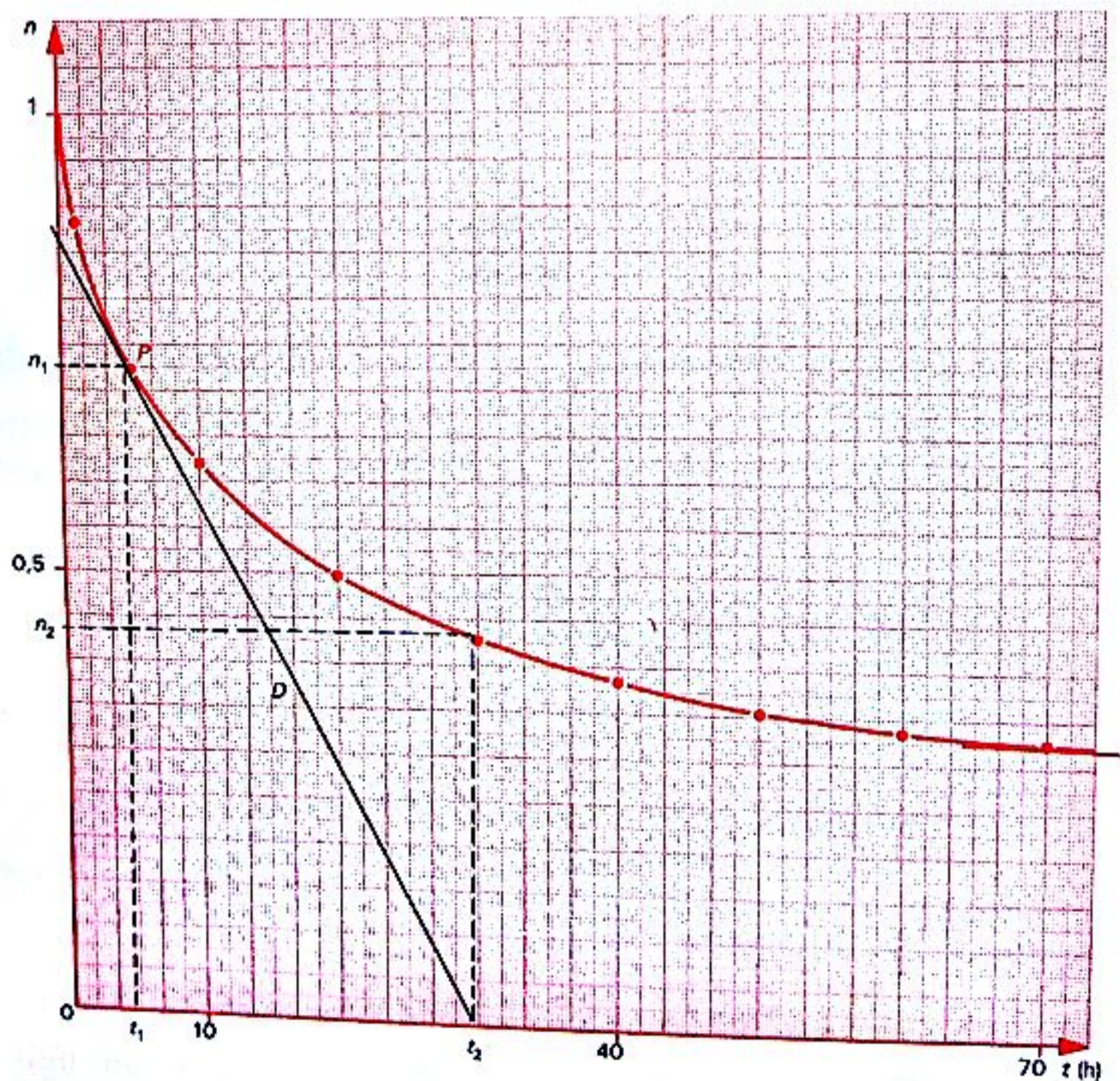
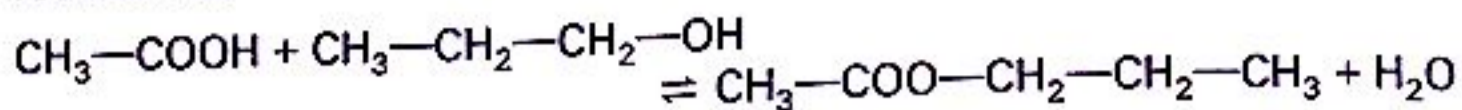


Fig. 11

b) Il s'agit de la réaction d'estérification du propanol-1 par l'acide éthanoïque conduisant à l'éthanoate de propyle et à de l'eau. Cette réaction conduit à un équilibre chimique :



c) • Par définition, la vitesse moyenne de disparition de l'acide éthanoïque entre les dates t_1 et t_2 est :

$$v_m = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

où c_1 et c_2 représentent les concentrations en acide éthanoïque aux dates t_1 et t_2 .

$$c = \frac{n}{V} : v_m = -\frac{1}{V} \cdot \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{1}{0,25} \cdot \frac{0,43 - 0,72}{30 - 5}$$

$$v_m = 4,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Attention : V représente le volume de la solution (0,25 ℓ).

• Par définition, la vitesse instantanée de disparition de l'acide éthanoïque est :

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

On a donc :

$$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$$

Le graphe permet de déterminer $\frac{dn}{dt}$; c'est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point P d'abscisse $t_1 = 5$ h. Soit D cette tangente ; elle passe par $P(5 ; 0,72)$ et $Q(30 ; 0)$ d'où son coefficient directeur :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{0 - 0,72}{30 - 5} = -2,88 \cdot 10^{-2}$$

$$v = \frac{2,88 \cdot 10^{-2}}{0,25} = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Remarque : le graphe tracé représente la fonction $n = f(t)$ et non $c = f(t)$; c'est la raison pour laquelle le coefficient directeur de la tangente (changé de signe) n'est pas égal à la vitesse, mais au produit de la vitesse par le volume V de la solution.

2° À la date $t = 70$ h, la tangente à la courbe devient pratiquement horizontale ; $\frac{dn}{dt}$ s'annule et par conséquent $v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$ devient nul.

On a alors atteint l'équilibre. La composition du mélange ne varie plus ; elle est la suivante :

acide éthanoïque : 0,33 mole ; propanol : 0,33 mole ;

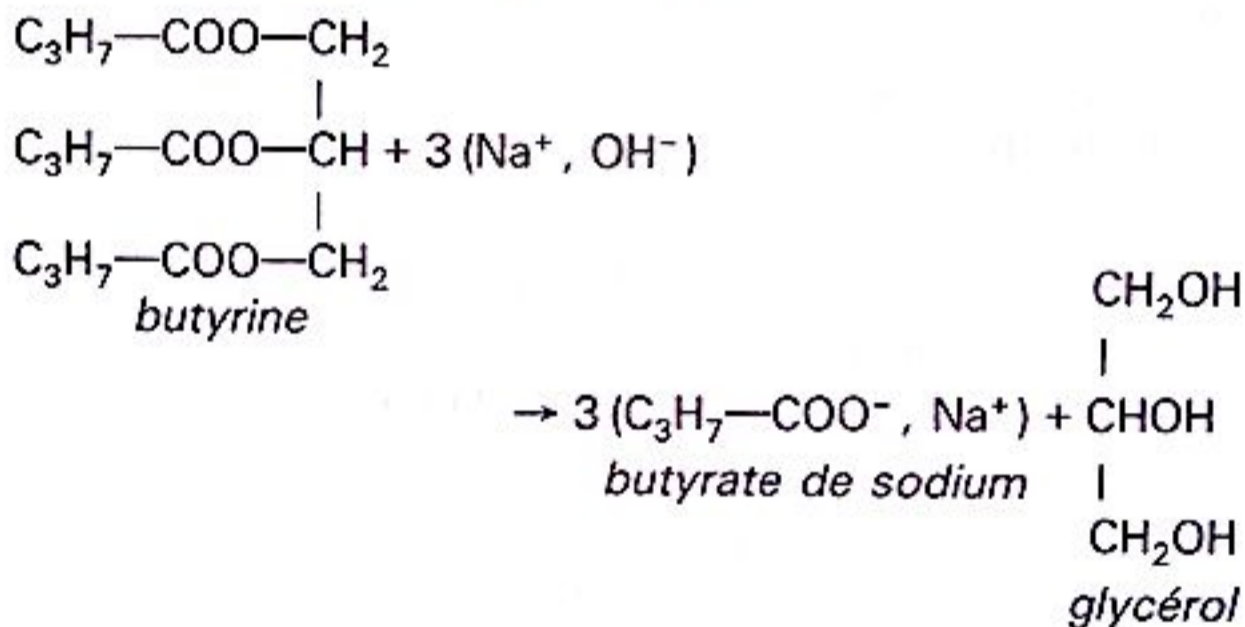
éthanoate de propyle : 0,67 mole ; eau : 0,67 mole

(puisque'il se forme autant d'eau et d'ester qu'il disparaît d'acide et d'alcool).

****Problème n° 6-5.** Vitesse moyenne au cours d'une saponification.

On réalise la saponification de la butyrine en mélangeant, au temps $t=0$, une solution de 0,12 mole de butyrine dans le méthanol avec une solution de 0,36 mole de soude dans ce même solvant ; le volume total du mélange obtenu est égal à 800 cm^3 .

La réaction étudiée est la suivante :



1° En désignant par x la concentration de l'ester restant au temps t , exprimer :

- la vitesse de formation du glycérol à l'instant t ;
- la vitesse de formation du butyrate de sodium à l'instant t .

2° Un dosage effectué au temps $t = 10 \text{ min}$ montre que la concentration en soude est alors égale à $0,18 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Déterminer la vitesse moyenne de formation du glycérol entre l'instant $t=0$ et l'instant $t=10 \text{ min}$.

1° Soit a la concentration initiale de la butyrine ; au temps t , cette concentration est devenue égale à x et elle a donc subi une variation égale à $a - x$.

Or les proportions de la réaction nous montrent que lorsqu'il disparaît une mole d'ester, il apparaît une mole de glycérol. Au temps t , la concentration du glycérol est donc $y = a - x$.
La vitesse de formation du glycérol est égale à la dérivée de sa concentration par rapport au temps soit :

$$v_g = \frac{dy}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} \quad (\text{car } a \text{ est une constante}).$$

L'équation de la réaction de saponification nous montre également que, lorsqu'il se forme une mole de glycérol, il apparaît simultanément 3 moles de butyrate de sodium. La concentration en butyrate de sodium au temps t est donc :

$$z = 3y = 3(a - x)$$

et sa vitesse de formation :

$$v_b = \frac{dz}{dt} = \frac{d(3a - 3x)}{dt} = -3 \frac{dx}{dt}$$

La vitesse de formation du butyrate de sodium est donc le **triple** de la vitesse de formation du glycérol.

2° La vitesse moyenne de formation du glycérol entre les instants t_1 et t_0 est définie par :

$$v_m = \frac{y_1 - y_0}{t_1 - t_0}$$

Ici : $t_0 = 0$ et $y_0 = 0$ et $y = a - x$.

Déterminons la concentration initiale de l'ester :

$$a = \frac{n}{V} = \frac{0,12}{0,8} = 0,15 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

De même la concentration initiale de la soude est :

$$b = \frac{n'}{V} = \frac{0,36}{0,8} = 0,45 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Au temps $t_1 = 10$ min, la concentration de la soude est égale à $0,18 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; elle a subi une diminution de

$$0,45 - 0,18 = 0,27 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les coefficients de la réaction montrent que la variation de concentration de l'ester est trois fois plus faible, soit :

$$a - x = \frac{0,27}{3} = 0,09 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

On a donc $y_1 = 0,09 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; d'où :

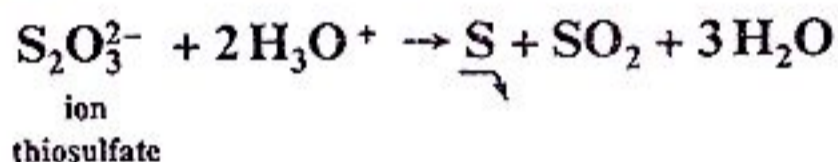
$$v_m = \frac{0,09}{10} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

A. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES RÉACTIFS

1. Mise en évidence expérimentale

a) **Exemple 1** : action d'une solution d'acide chlorhydrique sur une solution de thiosulfate de sodium.

• Équation-bilan de la réaction :


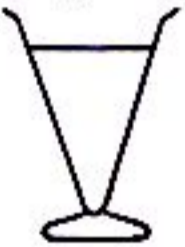

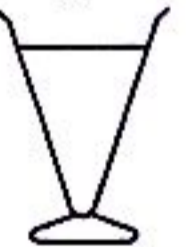

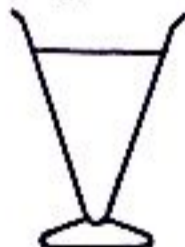

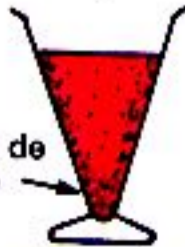



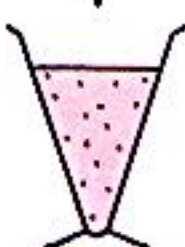


C'est une réaction de **dismutation** : le soufre de l'ion thiosulfate s'oxyde en SO_2 et se réduit en soufre solide.

• **Expérience** : (fig. 1)

Addition de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré
à des solutions de thiosulfate de sodium

Fig. 1

 1 ml  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	 1 ml  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	 1 ml  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
  Dépôt de soufre	 	 
Louche immédiat donnant une solution opaque en moins de 10 secondes.	Louche après quelques secondes donnant une solution opaque en 3 à 4 minutes.	Un louche se forme très lentement la solution n'est pas opaque 20 minutes après l'addition.

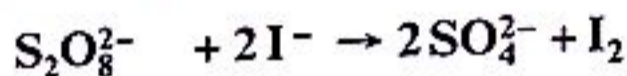
En utilisant le thiosulfate de sodium en excès (fig. 1), on constate que la formation du soufre colloïdal est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la concentration de la solution de thiosulfate de sodium s'accroît. On montre qu'il en est de même lorsque l'on ajoute à une solution de thiosulfate des solutions d'acide chlorhydrique de plus en plus concentrées.

• **Conclusion :**

La vitesse de formation du soufre augmente lorsque la concentration des réactifs croît.

b) **Exemple 2 :** action d'une solution de peroxydisulfate de potassium sur une solution d'iodure de potassium.

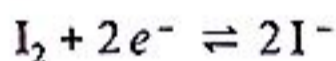
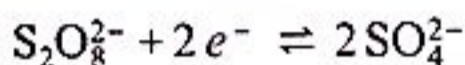
• **Équation-bilan de la réaction :**



ion
peroxydisulfate

Le diiode libéré est mis en évidence par sa coloration brune, ou par le bleuissement de l'empois d'amidon.

Attention : vous devez connaître l'équation-bilan de cette réaction; sachez la retrouver en appliquant la « règle du γ » aux deux couples oxydant/réducteur mis en jeu (fig. 2).



Il s'agit de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

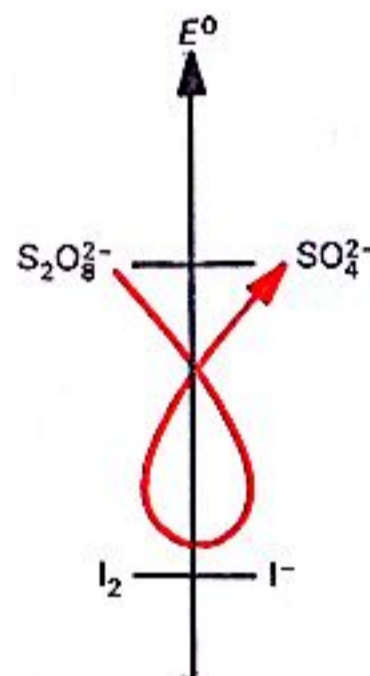


Fig. 2

• **Expérience :** (fig. 3)

Addition de peroxydisulfate de potassium $10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ à des solutions d'iodure de potassium (en présence d'empois d'amidon)

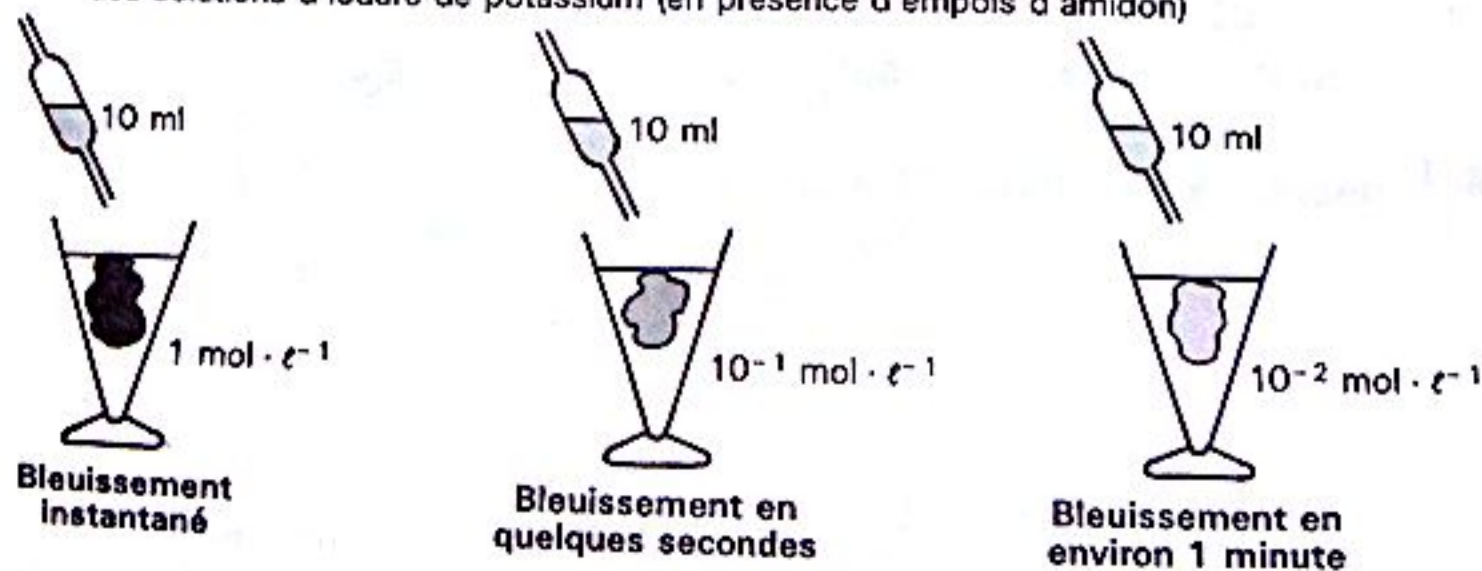


Fig. 3

En utilisant l'iodure de potassium en excès (fig. 3), on constate que la formation du diiode est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la concentration en ions I^- s'accroît. On montre qu'il en est de même lorsque l'on fait croître la concentration en peroxydisulfate de potassium.

• **Conclusion :**

La vitesse de formation du diiode augmente lorsque la concentration des réactifs croît.

2. Loi des concentrations

La vitesse de formation d'un produit augmente avec la concentration des réactifs.

De la même façon, la vitesse de disparition d'un réactif est d'autant plus grande que sa concentration est plus élevée.

Conséquence.

La vitesse de formation d'un produit décroît au cours de la réaction car la concentration des réactifs diminue du fait de leur consommation.

Attention : la concentration des produits n'a aucune influence sur les vitesses de formation ou de disparition (sauf exception).

B. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

1. Mise en évidence expérimentale

a) **Exemple 1 :** oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate (fig. 4).

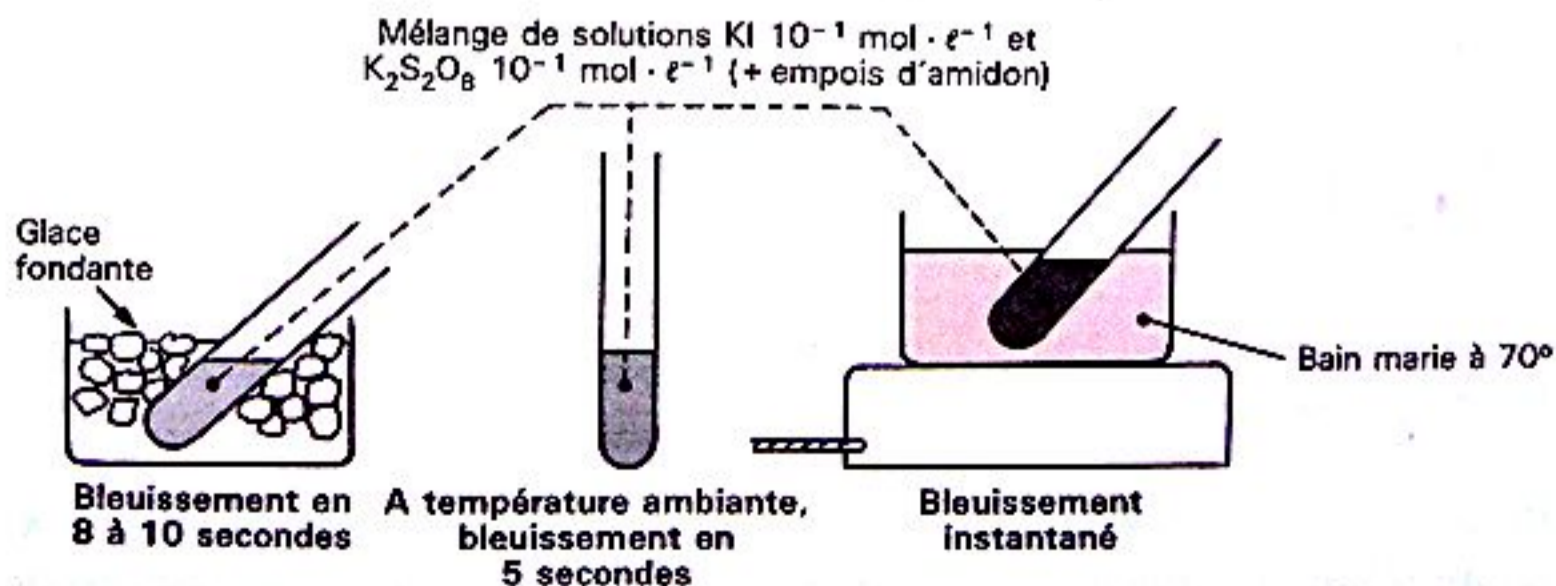


Fig. 4

La réaction : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

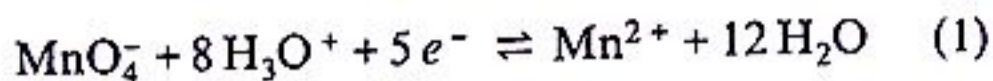
est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

b) **Exemple 2** : réduction de l'ion MnO_4^- en milieu acide par l'acide éthanedioïque (ou acide oxalique).

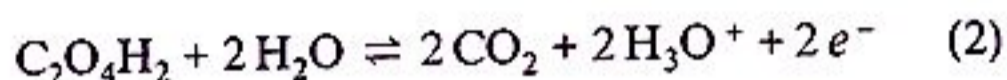
• **Équation-bilan de la réaction** :

La réaction met en jeu les deux couples oxydant/réducteur :

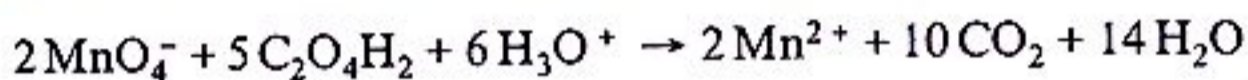
— MnO_4^- / Mn^{2+} dont la demi-équation électronique, en milieu acide est :



— $CO_2 / HOOC-COOH$ (ou $C_2O_4H_2$) dont la demi-équation électronique s'écrit :



La combinaison de ces deux demi-équations ; soit $2 \times (1) + 5 \times (2)$ pour éliminer les électrons, conduit à l'équation-bilan :



Attention : vous devez savoir retrouver cette équation-bilan et écrire les demi-équations électroniques mises en jeu.

• **Expérience** : (fig. 5)



10 cm³ d'acide oxalique 10⁻¹ mol · l⁻¹
+ 1 cm³ de K MnO₄ sulfurique
10⁻¹ mol · l⁻¹

Décoloration en 20 secondes

Fig. 5



Décoloration en 5 secondes

La décoloration de l'ion permanganate par l'acide éthanedioïque, lente à température ordinaire, devient pratiquement immédiate à 70 °C.

• **Conclusion** : la vitesse de disparition du réactif MnO_4^- s'accroît lorsque la température s'élève.

2. Loi des températures

La vitesse de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif s'accroît lorsque la température augmente.

Inversement, la vitesse de formation d'un produit décroît lorsque la température diminue (application : trempe d'un système pour arrêter son évolution).

C. INFLUENCE D'UN CATALYSEUR

1. Définition

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction.

2. Caractères généraux de la catalyse

a) Le catalyseur se retrouve inaltéré à la fin de la réaction (puisque'il n'entre pas dans le bilan de la réaction).

En fait, le catalyseur participe aux processus réactionnels; il peut être modifié chimiquement au cours de ces processus, mais il est régénéré.

b) Une faible quantité de catalyseur permet, en général, la transformation de quantités importantes de réactifs.

Remarque : dans certains cas, il faut faire intervenir une quantité notable du catalyseur.

c) Un catalyseur peut avoir une action orientatrice du fait de sa sélectivité.

Remarque : les enzymes sont des catalyseurs hautement spécifiques; elles permettent la synthèse «in vivo» des protéines.

d) Un catalyseur ne permet, en aucun cas, de réaliser des réactions théoriquement impossibles.

e) Un catalyseur ne peut déplacer un équilibre chimique; il permet de l'atteindre plus rapidement.

C'est le cas pour l'estérification ou l'hydrolyse. Si on opère en présence d'ions H_3O^+ , les quantités de matière des réactifs et produits à l'équilibre ne sont pas changées mais l'équilibre est atteint beaucoup plus vite.

Propriété de la Bibliothèque
du Lycée scientifique d'Excellence de Diourbel

****Problème n° 7-1. Cinétique d'une saponification.**

À l'instant $t = 0$, on mélange 1 ℓ d'une solution d'éthanoate d'éthyle, de concentration

$$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

avec 1 ℓ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. S'agit-il d'une réaction totale ou d'un équilibre?

2° Calculer la concentration des ions hydroxyde dans le mélange à l'instant $t = 0$.

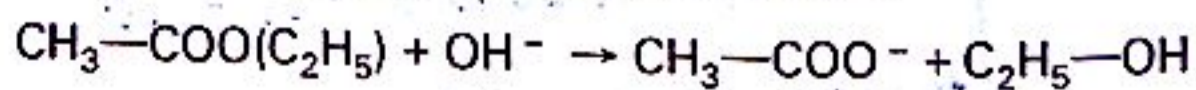
3° Par dosage de prélèvements, on détermine la concentration des ions hydroxyde à différentes dates t . Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$[\text{OH}^-]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	37	27	19	15	12,5	11	10	9

En déduire la concentration de l'éthanol à ces différentes dates. Présenter les résultats sous forme d'un tableau puis représenter graphiquement la concentration de l'éthanol formé en fonction du temps t .

4° Déterminer graphiquement la vitesse de formation de l'éthanol au temps $t = 5$ min. Comment varie-t-elle au cours du temps ; justifier cette évolution.

1° Il s'agit de la réaction de **saponification d'un ester**, qui, contrairement à l'hydrolyse, est une **réaction totale** :



2° À l'instant $t = 0$, on a introduit 10^{-2} mol d'ions OH^- dans une solution dont le volume total est de 2 ℓ . La concentration des ions hydroxyde est donc :

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

3° Le nombre de moles d'éthanol apparues est égal au nombre de moles d'ions OH^- consommées ; on a donc :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}] = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]$$

On obtient le tableau suivant, donnant la concentration de l'éthanol formé en fonction de t , en retranchant les valeurs du tableau de l'énoncé à $50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ qui représente la valeur de $[\text{OH}^-]_0$:

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	13	23	31	35	37,5	39	40	41

D'où le graphe de la figure 6.

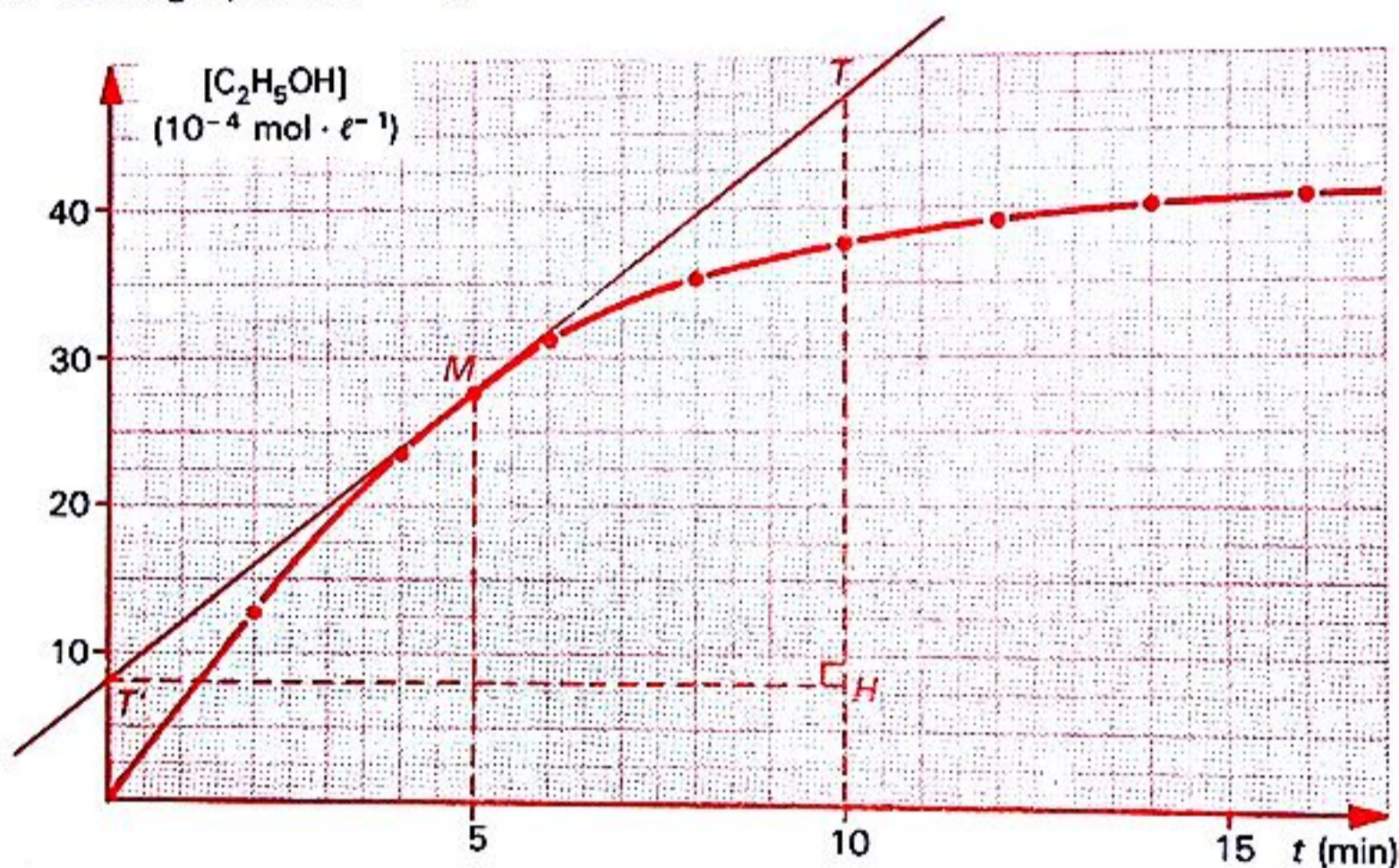


Fig. 6

4° La vitesse de formation de l'éthanol est égale à la dérivée de la fonction : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$. Graphiquement, elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point M correspondant à la date considérée (ici $t = 5 \text{ min}$). Prenons les points T et T' où la tangente coupe respectivement les droites $t = 10 \text{ min}$ et $t = 0$:

$$v = \frac{\overline{HT}}{\overline{T'H}} = \frac{(47 - 8) \cdot 10^{-4}}{10} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

L'examen du graphe montre que lorsque t croît, le coefficient directeur de la tangente à la courbe diminue ; la vitesse décroît. Ceci est normal car la concentration des réactifs : $[\text{OH}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{—COOC}_2\text{H}_5]$ décroît au cours du temps.

****Problème n° 7-2. Vitesse de formation d'un ester.**

On effectue la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque $\text{H}-\text{COOH}$ par l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ à une température constante de 50°C en mélangeant, au temps $t=0$, une mole d'acide méthanoïque et une mole d'éthanol dans un solvant; le volume de la solution est de 200 cm^3 .

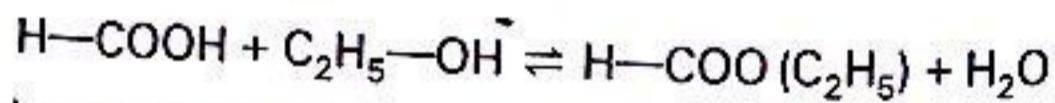
On réalise au cours du temps des prélèvements grâce auxquels on détermine le nombre de moles n d'acide restant dans le mélange. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

t (min)	0	10	20	30	40
n	1	0,81	0,69	0,60	0,54

t (min)	50	60	80	100	120
n	0,49	0,44	0,39	0,37	0,36

- Tracer le graphe représentant la concentration de l'ester formé en fonction du temps.
- Déterminer la vitesse moyenne de formation de l'ester pendant les 15 premières minutes et en déduire une valeur approchée de la limite d'estérification dans les conditions indiquées.

- La réaction étudiée est :



Les coefficients de la réaction nous montrent que, lorsqu'il disparaît une mole d'acide, il se forme une mole d'ester. Le nombre de mole d'ester formé au cours du temps est donc le complément à 1 du nombre n de mole d'acide restant. La concentration de l'ester, exprimée en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$, s'obtient en multipliant le nombre de mole d'ester par 5 puisque le volume de la solution étudiée est de 200 cm^3 soit $\frac{1}{5}$ de litre.

$$x = n_{\text{ester}} = 1 - n \quad \text{et} \quad y = [\text{ester}] = 5(1 - n)$$

D'où le tableau donnant le nombre x de mole d'ester formé et la valeur y de la concentration molaire correspondante, au cours du temps.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
x	0	0,19	0,31	0,40	0,46	0,51	0,56	0,61	0,63	0,64
y (mol · ℓ ⁻¹)	0	0,95	1,55	2,0	2,30	2,55	2,80	3,05	3,15	3,20

Ce tableau permet de tracer le graphe de la figure 7.

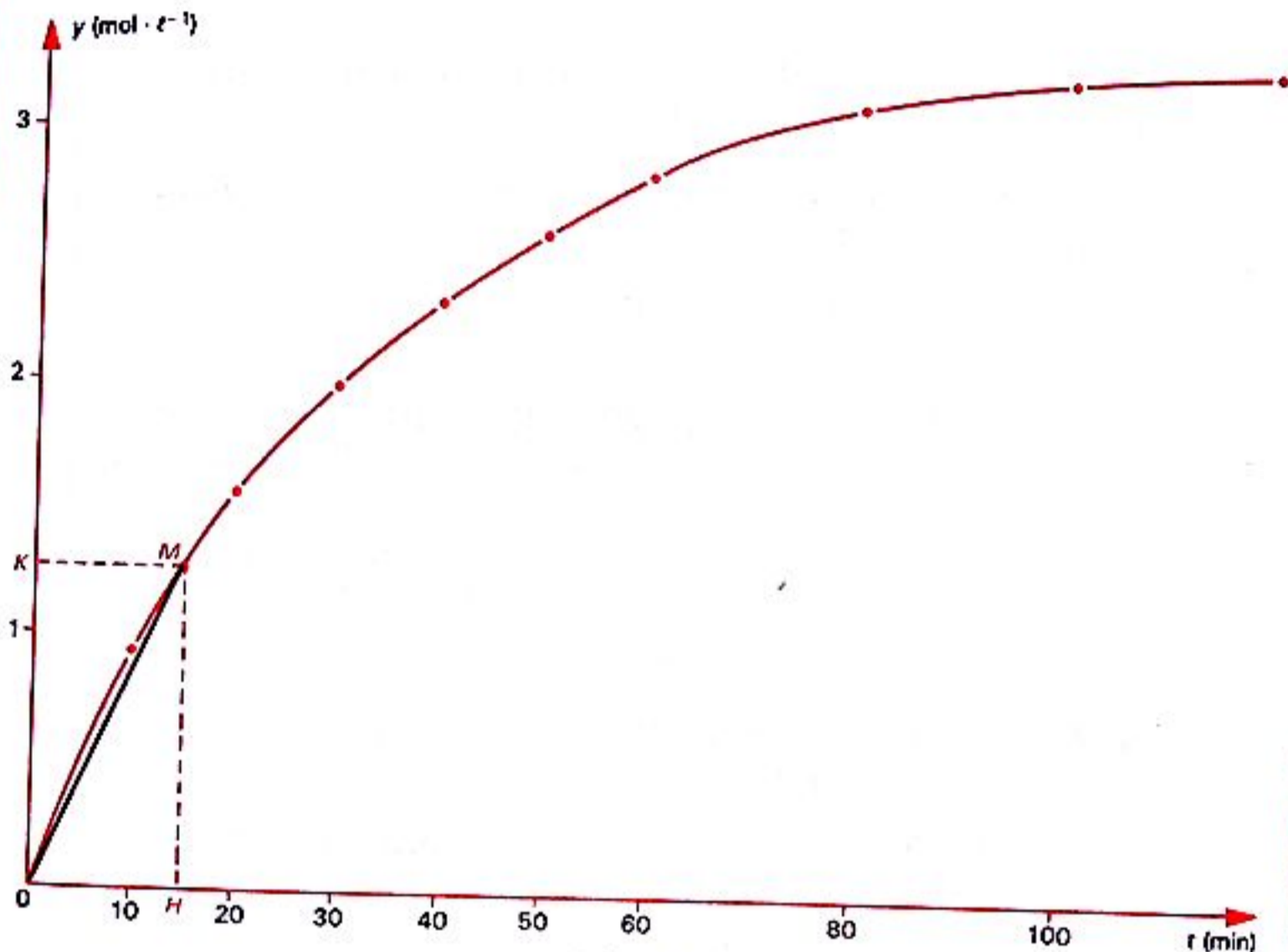


Fig. 7

- La vitesse moyenne d'estérification pendant les 15 premières minutes est représentée par le coefficient directeur de la sécante OM :

$$v_{moy} = \frac{HM}{OH} = \frac{1,275}{15} = 0,085$$

La vitesse moyenne est donc $v = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
Le graphe montre que lorsque $t \rightarrow \infty$, $y \rightarrow 3,30$.

- À cette concentration limite correspond un nombre de mole d'ester, dans le volume de 200 cm^3 qu'occupe la solution, égal à :

$$3,30 \times 0,2 = 0,66 \text{ mol.}$$

C'est le nombre de moles d'ester obtenu à l'équilibre, au départ d'un mélange d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool. La limite d'estérification est donc voisine de **66 %**.

****Problème n° 7-3. Influence de la concentration des réactifs.**

On réalise l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate en mélangeant, à la date $t = 0$, une solution d'iodure de potassium et une solution de peroxodisulfate de sodium.

1° Sachant que les couples en présence sont le couple I_2/I^- et le couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, écrire l'équation de la réaction.

2° On effectue 2 séries d'expériences dont les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

- 1^{re} série d'expériences effectuées à l'aide de solutions dont les concentrations sont respectivement :

$$[I^-] = 0,04 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; [S_2O_8^{2-}] = 0,02 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

t (min)	6	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	3	5	7,7	9,8	11,3	12,4	13,3

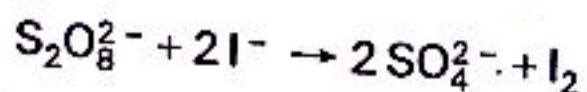
- 2^e série d'expériences effectuées à l'aide de solutions dont les concentrations sont respectivement :

$$[I^-] = 0,02 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; [S_2O_8^{2-}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

t (min)	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	1	2	2,7	3,4	4	4,6

- Tracer les deux graphes : $[I_2] = f(t)$.
- Déterminer la vitesse de formation du diiode au temps $t = 0$ pour les deux séries d'expériences réalisées.
- Comparer les valeurs obtenues et conclure.

1°



2° a) Les graphes correspondants aux deux séries d'expériences sont représentés à la figure 8.

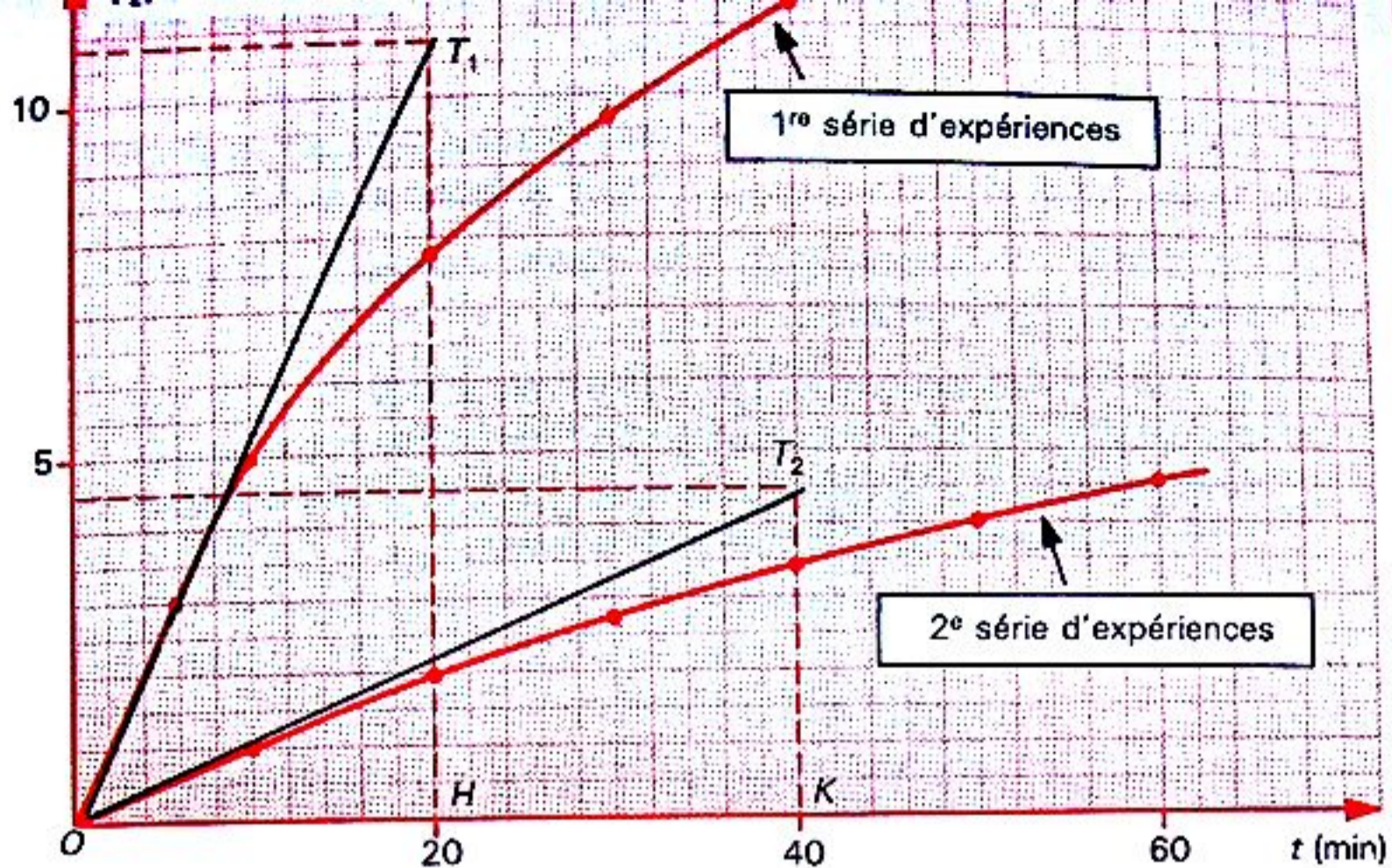


Fig. 8

b) La vitesse de formation du diiode est la dérivée de la fonction $[I_2] = f(t)$:

$$v = \frac{d[I_2]}{dt}$$

Pour $t = 0$, elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $I_2 = f(t)$ en son origine O .

Soit pour la 1^{re} série d'expériences :

$$v_1 = \frac{\overline{OT}_1}{\overline{OH}} = \frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{20} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

et pour la 2^e série d'expériences :

$$v_2 = \frac{\overline{OKT}_2}{\overline{OK}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{40} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

La comparaison de ces vitesses montre que dans la première série d'expériences la vitesse est environ 8 fois plus élevée que la vitesse observée dans la deuxième série d'expériences. Or les concentrations des réactifs sont deux fois plus grandes dans la première série d'expériences. On vérifie bien que la vitesse de formation d'un produit est d'autant plus grande que les concentrations des réactifs sont plus élevées.

****Problème n° 7-4. Cinétique de l'hydrolyse d'un ester.**

La réaction d'hydrolyse d'un ester de formule brute $C_5H_{10}O_2$ conduit à un alcool de formule $C_4H_{10}O$ et à un acide organique dont on précisera le nom et la formule.

1° Écrire l'équation-bilan de cette réaction. S'agit-il d'une réaction totale?

2° Une étude expérimentale effectuée à 100 °C a permis de déterminer la concentration de l'ester dans le mélange réactionnel en fonction du temps. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t(h)	0	4	10	20	40
[ester] (mol · ℓ ⁻¹)	1	0,85	0,75	0,67	0,58

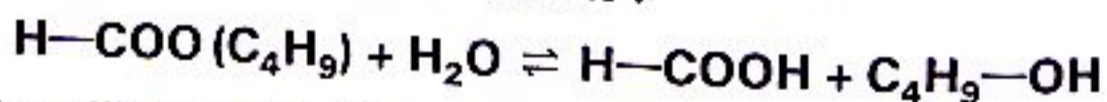
t(h)	70	100	120	150	160
[ester] (mol · ℓ ⁻¹)	0,53	0,515	0,51	0,50	0,50

a) Représenter graphiquement les variations de la concentration de l'ester en fonction du temps.

b) Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester et déterminer graphiquement les valeurs de cette vitesse aux dates $t_1 = 10$ h et $t_2 = 60$ h. Comment expliquer qualitativement l'évolution de la vitesse en fonction du temps?

c) Si l'on refait cette expérience à la température de 150 °C; à la date $t = 20$ h, la concentration de l'ester sera-t-elle inférieure, égale ou supérieure à la valeur donnée dans le tableau à cette même date?

1° La comparaison de la formule de l'ester à celle de l'alcool résultant de l'hydrolyse, montre que l'acide organique ne possède qu'un seul atome de carbone; il s'agit de l'acide méthanoïque $H-COOH$. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



La réaction d'hydrolyse d'un ester n'est pas une réaction totale; elle est limitée par la réaction inverse d'estérification et conduit donc à un équilibre.

2° a) La figure 9 représente le graphe donnant la concentration de l'ester en fonction du temps.

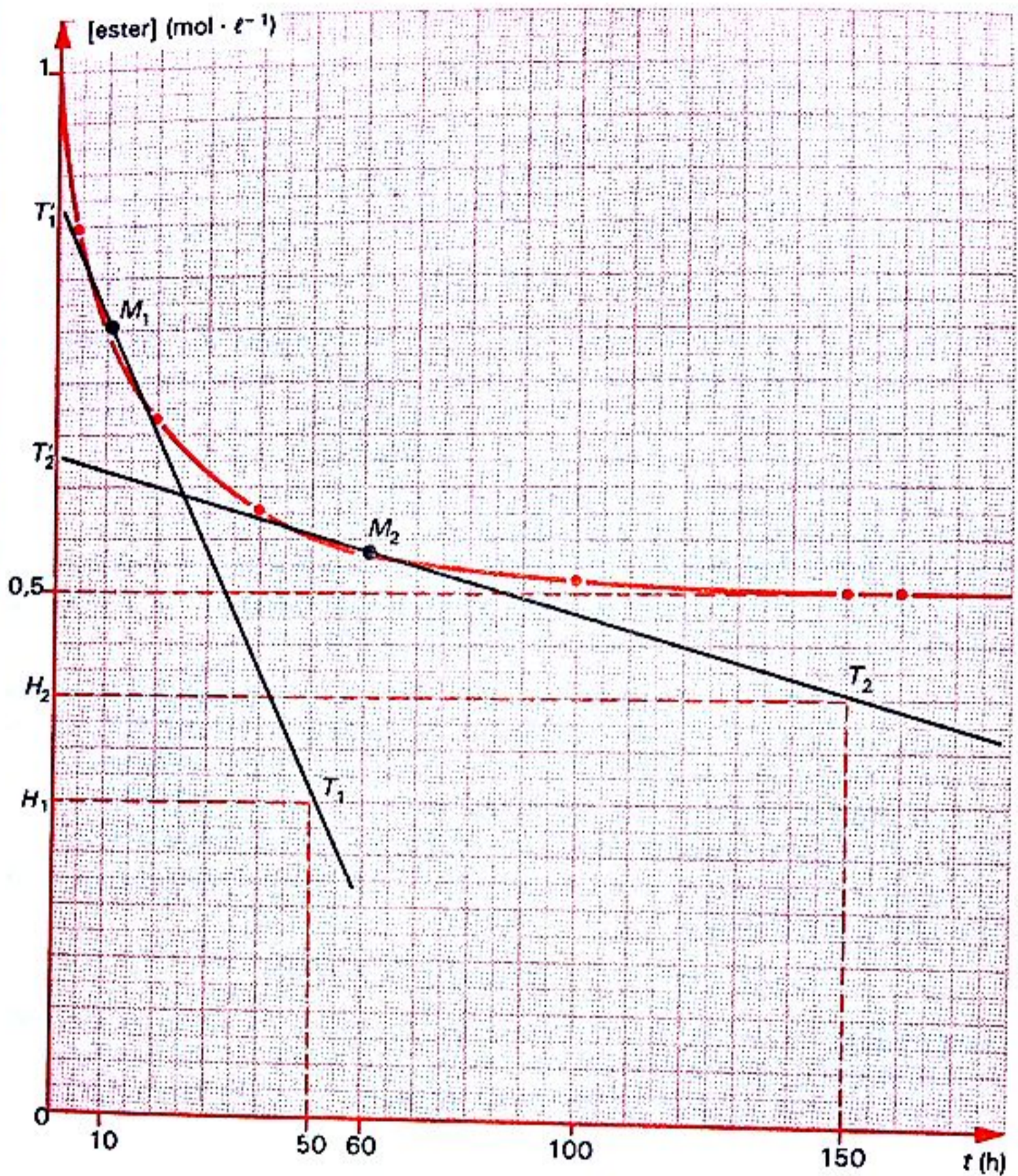


Fig. 9

b) La vitesse instantanée de disparition de l'ester est l'opposé de la dérivée de la fonction $[\text{ester}] = f(t)$; soit :

$$v = - \frac{d[\text{ester}]}{dt}$$

Graphiquement, la vitesse est donnée par l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{ester}] = f(t)$ au point considéré.

On détermine ainsi :

— la vitesse à la date $t_1 = 10$ h (point M_1 de la courbe) :

$$v_1 = -\frac{\overline{H_1 T_1}}{\overline{T_1 H_1}} = -\frac{0,86 - 0,30}{0 - 50} = \frac{0,56}{50}$$

$$v_1 = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

— la vitesse à la date $t_2 = 60$ h (point M_2 de la courbe) :

$$v_2 = -\frac{\overline{H_2 T_2}}{\overline{T_2 H_2}} = -\frac{0,625 - 0,40}{0 - 150} = \frac{0,225}{150}$$

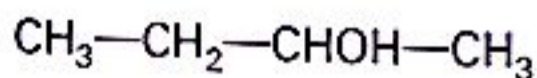
$$v_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

On constate que v_2 est inférieur à v_1 : la vitesse de disparition de l'ester décroît au cours du temps. Cela est normal puisque les concentrations des réactifs diminuent au cours du temps. De plus, on constate sur le graphe que la vitesse de disparition de l'ester finit par s'annuler vers $t = 150$ h. Cela est dû au fait qu'au cours du temps, les concentrations en acide et en alcool s'accroissent progressivement, entraînant une augmentation de la vitesse d'estérification. Lorsque cette dernière devient égale à la vitesse d'hydrolyse, le système n'évolue plus ; on a atteint l'équilibre.

c) Une élévation de température entraîne une augmentation de la vitesse de disparition de l'ester. À la température de 150°C , la concentration de l'ester à la date $t = 20$ h sera donc inférieure à ce qu'elle était à cette même date à la température de 100°C . Par ailleurs cette concentration demeure supérieure à la concentration de $0,5 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ correspondant à la limite d'hydrolyse, laquelle n'est pas affectée par l'élévation de température. On aura donc :

$$0,67 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} > [\text{ester}] \geq 0,50 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Remarque : la valeur de la limite d'hydrolyse est ici de 50 % (la réaction s'arrête quand la moitié de l'ester, mis en jeu a été hydrolysé) ; il s'agit donc d'un ester d'alcool secondaire. L'alcool formé au cours de l'hydrolyse est le butanol-2 :



*****Problème n° 7-5.** Étude d'une réaction autocatalysée.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide et l'acide oxalique (ou éthanedioïque) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
À la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 cm^3 d'une solution acidifiée de permanganate de potassium

dont la concentration en ions MnO_4^- est égale à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et 50 cm^3 d'une solution d'acide oxalique de concentration égale à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. La solution est d'abord violette (couleur des ions MnO_4^-) puis brune avant de devenir rapidement incolore.

On admettra que la température reste constante pendant la durée de la réaction.

1° Écrire l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction.

Données : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2° La mesure de la concentration des ions Mn^{2+} à différentes dates t conduit aux résultats suivants :

t (s)	0	60	120	180	210	225	240	255
$[\text{Mn}^{2+}]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	0	0,10	0,30	0,55	0,70	0,85	1,15	1,55

t (s)	270	285	300	315	330	390	450
$[\text{Mn}^{2+}]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$)	2,20	3,30	4,40	4,75	4,90	5,00	5,00

a) Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions Mn^{2+} en fonction de la date t .

Échelles :

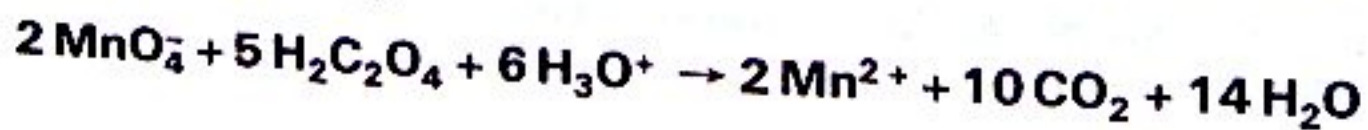
{ — en abscisses : $1 \text{ cm} \leftrightarrow 30 \text{ s}$;
 { — en ordonnées : $1 \text{ cm} \leftrightarrow 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

b) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement cette vitesse à la date $t = 285 \text{ s}$.

c) À la date $t = 285 \text{ s}$, quelle est la concentration des ions MnO_4^- ?

d) Commenter et interpréter l'allure de la courbe obtenue.

1° Reportez-vous au paragraphe B. 1° b) pour établir, à partir des demi-équations électroniques de chacun des couples, l'équation-bilan de la réaction :



Les ions Mn^{2+} formés sont incolores (en solution diluée) alors que les ions MnO_4^- sont violets, d'où la décoloration progressive de la solution signalée dans l'énoncé.

2° a) La courbe représentant $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$ est donnée à la figure 10.

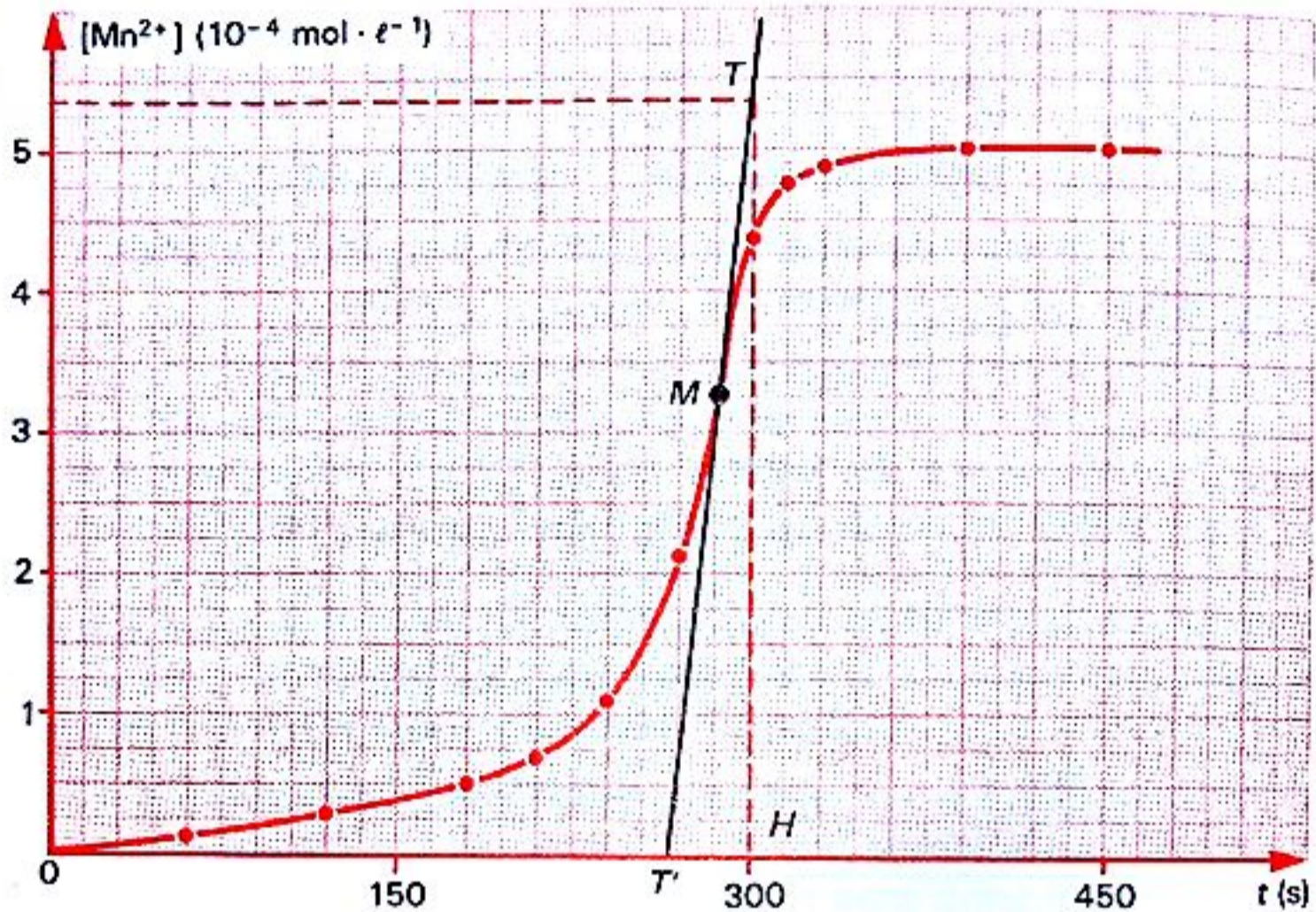


Fig. 10

b) La vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} est la dérivée de la fonction $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$; on a donc :

$$v = \frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt}$$

Elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$ au point considéré.

Traçons la tangente à la courbe au point M d'abscisse $t = 285$ s et déterminons son coefficient directeur dans le triangle $TT'H$:

$$v = \frac{\overline{HT}}{\overline{T'H}} = \frac{5,35 \cdot 10^{-4}}{300 - 261} = \frac{5,35 \cdot 10^{-4}}{39}$$

$$v = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Attention : ce calcul est approximatif car on a une imprécision notable sur le tracé de la tangente.

Remarque : la courbe traverse sa tangente au point M ; il s'agit d'une tangente d'inflexion. En M , la vitesse passe par un maximum (voir d) puis décroît.

c) L'équation de la réaction d'oxydoréduction étudiée montre que lorsqu'il apparaît 2 ions Mn^{2+} , il disparaît 2 ions MnO_4^- ; on voit donc que la concentration, à la date t , des ions MnO_4^- est :

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{MnO}_4^-]_0 - [\text{Mn}^{2+}]$$

Calculons $[\text{MnO}_4^-]_0$, concentration de la solution en ions permanganate à la date $t = 0$. Le volume de la solution de permanganate ayant été multiplié par 2 du fait du mélange, la concentration initiale a été divisée par 2; on a donc $[\text{MnO}_4^-]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Comme, à la date $t = 285 \text{ s}$, on a $[\text{Mn}^{2+}] = 3,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, on en déduit :

$$[\text{MnO}_4^-] = 5 \cdot 10^{-4} - 3,30 \cdot 10^{-4} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

d) La concentration des réactifs (MnO_4^- , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3O^+) décroît au cours du temps; on devrait donc observer une diminution de la vitesse de formation des ions Mn^{2+} . Or cette vitesse commence par augmenter au cours du temps : d'abord faible elle croît de plus en plus jusqu'à la date $t = 285 \text{ s}$ (observez la partie OM de la courbe); puis elle décroît de plus en plus jusqu'à s'annuler pratiquement à la date $t \simeq 400 \text{ s}$.

Ce phénomène est dû à une **autocatalyse**. La réaction est catalysée par les ions Mn^{2+} . Au début, il y a très peu d'ions Mn^{2+} et la réaction est lente; au fur et à mesure que la concentration des ions Mn^{2+} s'accroît, la réaction devient de plus en plus rapide (puisqu'il y a davantage de catalyseur). À la fin, le ralentissement de la réaction est dû à la diminution de concentration des réactifs, dont l'un (l'ion MnO_4^-) en défaut, finit par disparaître, ce qui arrête la réaction.

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

*RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES*

■ Ce chapitre ne peut donner lieu à aucun sujet au Baccalauréat.

A. DIFFÉRENCE ENTRE BILAN ET MÉCANISME D'UNE RÉACTION

a) Une équation chimique traduit le bilan d'une réaction; c'est l'équation-bilan qui indique :

- la nature des produits formés à partir des réactifs mis en jeu;
- les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent et les produits apparaissent.

b) On appelle mécanisme réactionnel, l'ensemble des processus au cours desquels se rompent et se forment les liaisons chimiques.

Ces processus correspondent, en général, à une succession d'actes élémentaires et ne sont que très exceptionnellement représentés par l'équation-bilan de la réaction.

c) Complexité des mécanismes réactionnels

Certains mécanismes font intervenir des espèces instables à courte durée de vie, appelées intermédiaires réactionnels qui peuvent être mis en évidence par des méthodes appropriées, le plus souvent spectroscopiques. Le mécanisme réactionnel décrit alors les actes élémentaires générant et consommant l'intermédiaire. De plus, il doit rendre compte :

- de la vitesse de la réaction, et de la façon dont elle varie avec les concentrations des réactifs;
- de l'influence de divers facteurs (température, pression, nature du solvant, influence de radiations lumineuses...);
- de l'intervention de catalyseurs éventuels;
- de la stéréochimie (structure spatiale des molécules) des produits formés en fonction de celle des réactifs;
- des conséquences d'un marquage isotopique, etc.

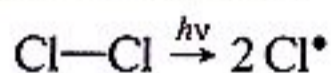
B. EXEMPLE DE MÉCANISME : LES RÉACTIONS RADICALAIRES EN CHAÎNE

1. Les 3 phases d'une réaction radicalaire en chaîne

Nous les expliquons sur un exemple du programme, que vous devez connaître : la synthèse du chlorure d'hydrogène.

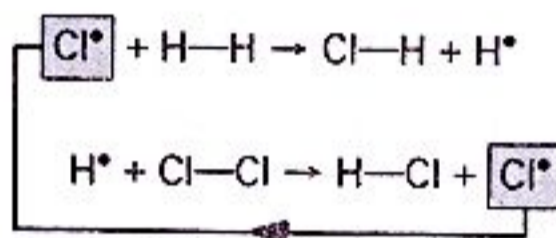
Équation-bilan : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

- Phase d'initiation (création de radicaux) :



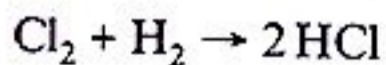
Cette rupture de la molécule de dichlore en deux radicaux Cl^\bullet (qui sont des atomes) est endoénergétique; elle s'effectue par apport d'énergie photochimique (absorption d'un photon $h\nu$ d'énergie convenable) ou thermique (voir problème n° 8-2).

- Phase de propagation (avec régénération du radical consommé) :



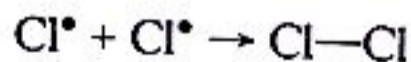
La phase de propagation comporte deux étapes constituant un maillon de la chaîne : au cours de la 1^{re} étape, le radical Cl^\bullet est consommé; mais il se forme simultanément un radical H^\bullet qui, en réagissant, au cours de la seconde étape, avec une molécule de dichlore, régénère le radical Cl^\bullet . La réaction s'auto-entretient par la répétition des deux étapes qui peuvent se reproduire un très grand nombre de fois (10^5 en moyenne).

La somme des deux étapes d'un maillon correspond au bilan de la réaction :



qui est exoénergétique.

- Phase de rupture (avec disparition de radicaux) :



Cette réaction est exoénergétique et ne se produit que si l'énergie libérée est absorbée par une molécule du milieu réactionnel ou un atome (de la paroi du récipient).

2. La chloration du méthane

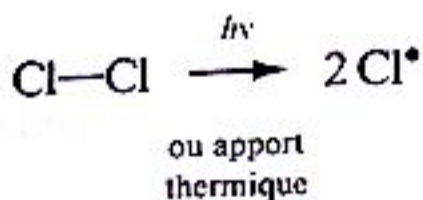
On se limite à la formation du chlorométhane CH_3-Cl .

Équation-bilan :

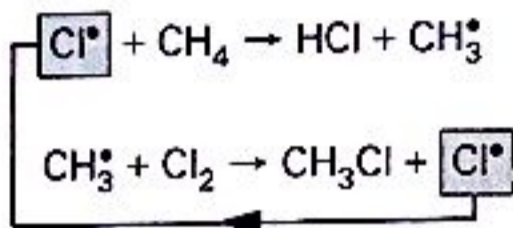


On retrouve les 3 phases précédentes :

• **Initiation :**

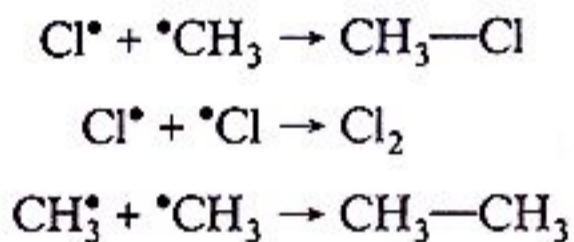


• **Propagation en chaîne :**



Ces deux étapes se répètent un très grand nombre de fois.

• **Rupture :**



Conseil pratique :

Retenez bien que dans ces réactions en chaîne, c'est la molécule de dichlore qui engendre les radicaux dans la phase d'initiation, et non les molécules H_2 ou CH_4 dont les liaisons sont plus difficiles à rompre.

Problèmes résolus

****Problème n° 8-1.** Synthèse du chlorure d'hydrogène.

1° Étudier la réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène en précisant :

a) son équation-bilan ;

b) les conditions expérimentales dans lesquelles on peut la réaliser au laboratoire ;

c) son mécanisme réactionnel.

2° a) Montrer que la réaction n'est déclenchée que sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde :

$$\lambda \leq 0,492 \mu\text{m}$$

On donne :

• constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

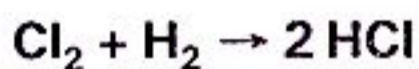
• célérité de la lumière dans le vide :

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

• énergie nécessaire pour dissocier une molécule de dichlore en deux radicaux Cl^\bullet : $E = 4,04 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

b) Quelle serait la longueur d'onde maximale qu'il faudrait utiliser pour scinder une molécule de dihydrogène en radicaux H^\bullet sachant que l'énergie nécessaire pour dissocier une molécule de dihydrogène en deux radicaux H^\bullet est de $7,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$? Que peut-on en conclure?

1° a) Équation-bilan :



b) Conditions expérimentales (fig. 1)

On réalise un mélange à volumes égaux de dichlore et de dihydrogène dans une éprouvette fermée par une plaque de carton. En éclairant avec une lampe flash ou avec la lumière émise par la combustion du magnésium, on déclenche une **réaction explosive**.

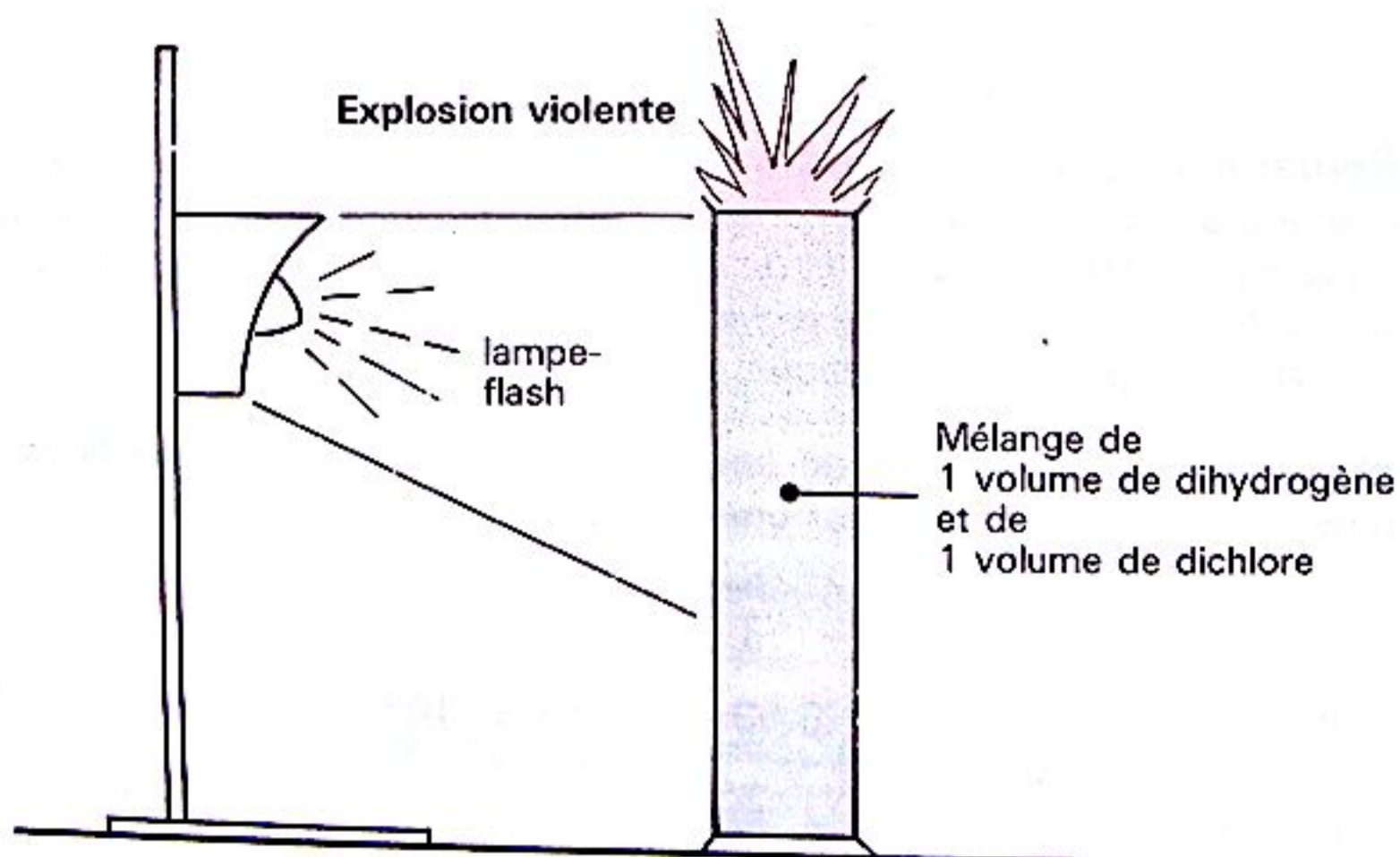
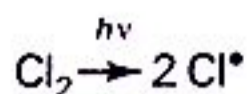


Fig. 1

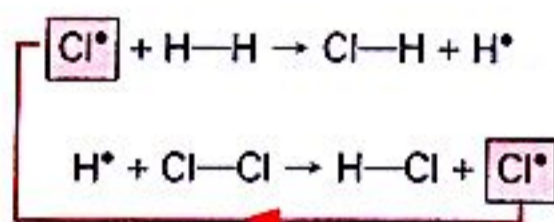
c) **Mécanisme** (voir paragraphe 2° a)

Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne, se déroulant en 3 phases :

• **initiation** :

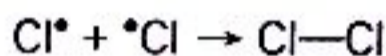


• **Propagation** :



Elle s'effectue en 2 étapes avec régénération au cours de la seconde étape du radical chlore consommé dans la première ce qui permet la répétition d'un très grand nombre de maillons de la chaîne.

• **Terminaison** : par rencontre de deux radicaux, par exemple :



2° a) On sait qu'un photon lumineux transporte l'énergie $h\nu$, soit : $h \frac{c}{\lambda}$. Pour scinder une molécule de dichlore, cette énergie devra être supérieure ou égale à E :

$$\frac{hc}{\lambda} \geq E$$

D'où :

$$\lambda \leq \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{4,04 \cdot 10^{-19}}$$

$$\lambda \leq 4,92 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda \leq 492 \text{ nm ou } 0,492 \mu\text{m}.$$

Remarque : la lumière blanche est constituée de radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 800 nm. On voit donc que certaines radiations de la lumière visible peuvent déclencher la réaction. Précisément, le dichlore absorbe les radiations bleues et violettes ce qui lui communique une coloration jaune verdâtre.

b) Le photon susceptible de scinder en 2 radicaux la molécule de dihydrogène doit transporter une énergie telle que :

$$\frac{hc}{\lambda} \geq E'$$

$$\lambda \leq \frac{hc}{E'} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{7,2 \cdot 10^{-19}}$$

$$\lambda \leq 2,76 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda \leq 276 \text{ nm ou } 0,276 \mu\text{m}.$$

Les longueurs d'onde correspondantes sont situées dans l'ultra-violet.

En utilisant la lumière visible, on peut donc créer des radicaux Cl^\bullet et non des radicaux H^\bullet . La phase d'initiation correspond donc bien à la formation de radicaux Cl^\bullet et non à celle de radicaux H^\bullet .

***Problème n° 8-2.** *Obtention des dérivés polychlorés du méthane.*

La chloration du méthane par action du dichlore à 300 °C et à l'obscurité ne conduit pas seulement au monochlorométhane mais également à des produits polysubstitués.

a) Quels sont ces produits? Donner leur formule et leur nom.

b) Détailler le mécanisme réactionnel rendant compte de l'obtention du dérivé disubstitué à partir du monochlorométhane. Pourquoi effectue-t-on cette réaction à 300 °C?

a) Il s'agit des produits dans lesquels les 4 atomes d'hydrogène du méthane sont progressivement remplacés par des atomes de chlore, soit :

CH_3Cl : chlorométhane

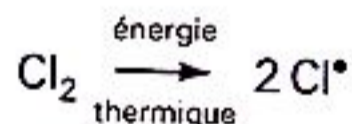
CH_2Cl_2 : dichlorométhane

CHCl_3 : trichlorométhane (ou chloroforme)

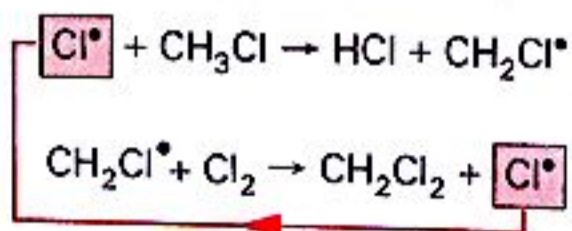
CCl_4 : tétrachlorométhane

b) Il s'agit d'un mécanisme radicalaire de réaction en chaîne se déroulant en 3 phases :

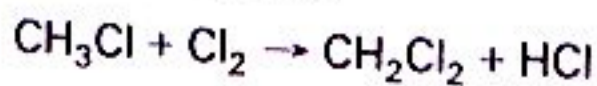
• phase d'initiation :



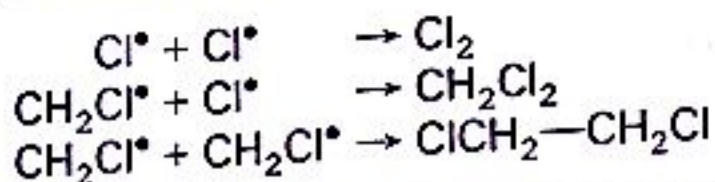
• phase de propagation :



Cette phase de propagation comporte deux étapes : au cours de la seconde, on régénère le radical Cl^\bullet consommé par la première ; ce qui permet la répétition du processus. Le bilan de ces deux étapes, obtenu en faisant leur somme, est :



- phase de terminaison par recombinaison de radicaux entre eux, soit :



La réaction est effectuée à 300 °C pour accroître l'énergie des molécules et permettre ainsi à certaines molécules de dichlore de se scinder en deux radicaux chlore : la création de radicaux au cours de la phase d'initiation est réalisée ici par apport d'énergie thermique et non par apport d'énergie lumineuse.

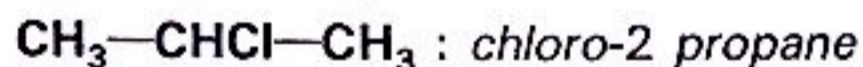
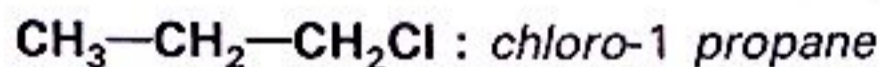
****Problème n° 8-3. Isomères du monochloropropane.**

a) La chloration du propane peut conduire à deux dérivés monochlorés différents. Quels sont ces dérivés ? Décrire le mécanisme réactionnel conduisant au chloro-2 propane.

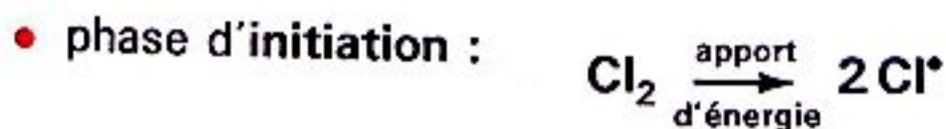
b) Si la substitution des différents atomes d'hydrogène du propane s'effectuait de manière statistique, quel serait la proportion relative de chacun de ces dérivés ?

c) Dans des conditions expérimentales déterminées, on obtient des quantités égales de chacun des dérivés monochlorés. Que peut-on en conclure quant à la facilité de rupture d'une liaison C—H suivant qu'elle appartient à un groupe —CH₂— ou à un groupe —CH₃ ?

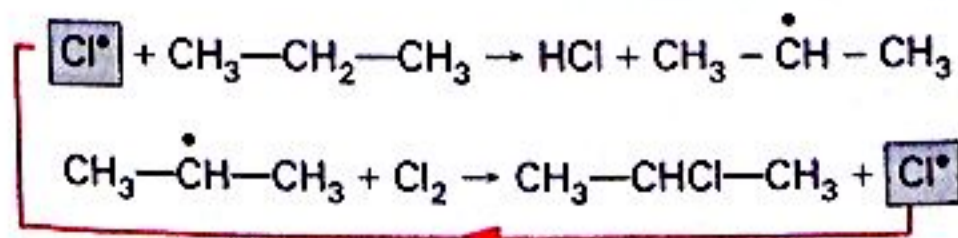
a) Par chloration du propane CH₃—CH₂—CH₃, on peut obtenir les deux dérivés monosubstitués suivants, qui sont des isomères de position :



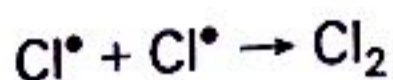
Reportez-vous au paragraphe B-2 pour établir le mécanisme réactionnel conduisant au chloro-2 propane.



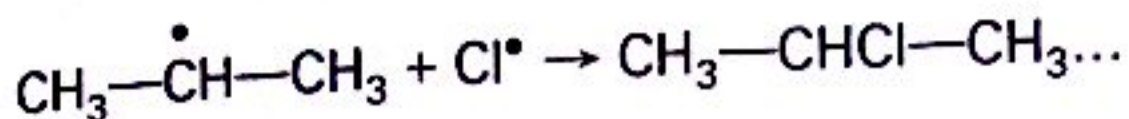
- phase de propagation :



• phase de terminaison :



ou



b) Le chloro-2 propane s'obtient en substituant l'un des 2 atomes d'hydrogène du groupe $-\text{CH}_2-$, alors que le chloro-1 propane s'obtient en substituant l'un des 6 atomes d'hydrogène des 2 groupes $-\text{CH}_3$.

Statistiquement, si la substitution de chaque atome d'hydrogène du propane était équiprobable, on devrait obtenir 3 fois plus de chloro-1 propane que de chloro-2 propane soit un mélange d'isomères comportant **25 % de chloro-2 propane et 75 % de chloro-1 propane.**

c) Le fait d'obtenir des proportions équivalentes des deux isomères alors que la formation du chloro-1 propane est statistiquement avantageuse, montre que la **liaison C—H d'un groupe $-\text{CH}_2-$ est plus facile à rompre que celle d'un groupe $-\text{CH}_3$.**

STÉRÉOCHIMIE : CONFORMATIONS ET CONFIGURATIONS

Ce chapitre ne figure pas au programme des Terminales C et E.

RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

A. STRUCTURE GÉOMÉTRIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

1. Structure tétraédrique du carbone dans les composés saturés

a) La structure dite « tétraédrique » de la molécule de méthane CH_4 (fig. 1) se retrouve dans tous les composés organiques saturés (alcane, alcools...)

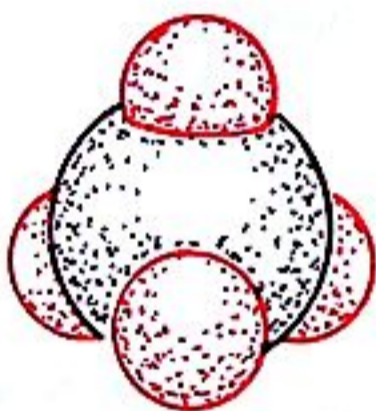
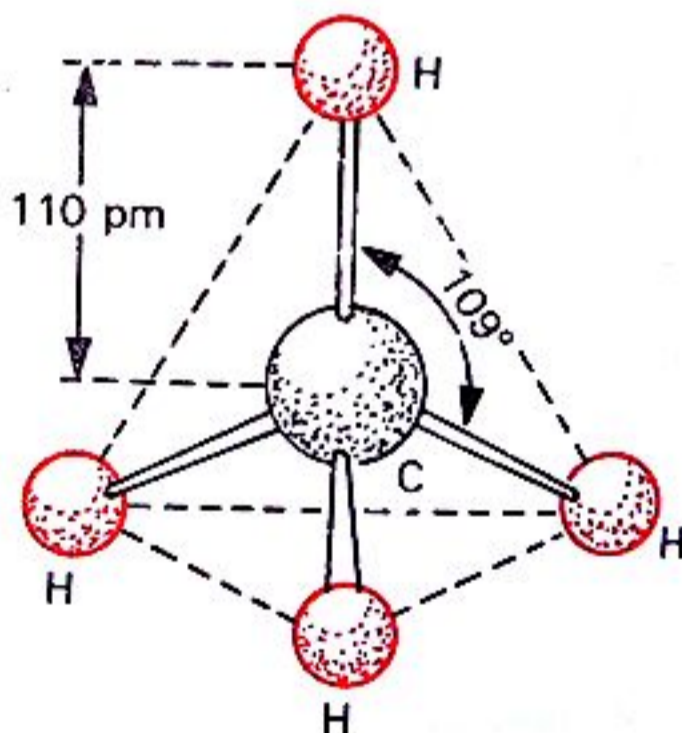


Fig. 1



• Pourquoi « tétraédrique » ?

Parce que la molécule s'inscrit dans un tétraèdre régulier dont le carbone occupe le centre, les atomes d'hydrogène ou les substituants étant disposés aux sommets. Il en résulte des angles de liaison d'environ 109° .

b) Représentation spatiale de l'atome de carbone tétraédrique.

Le tétraèdre n'ayant aucune réalité physique, on représente les liaisons qui joignent le centre aux sommets du tétraèdre fictif, avec les conventions figurant sur la figure 2.

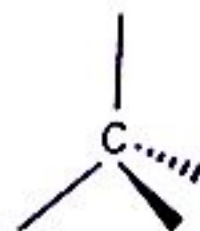


Fig. 2

c) Possibilité de rotation autour d'une liaison C—C

Exemple de la molécule d'éthane (fig. 3).

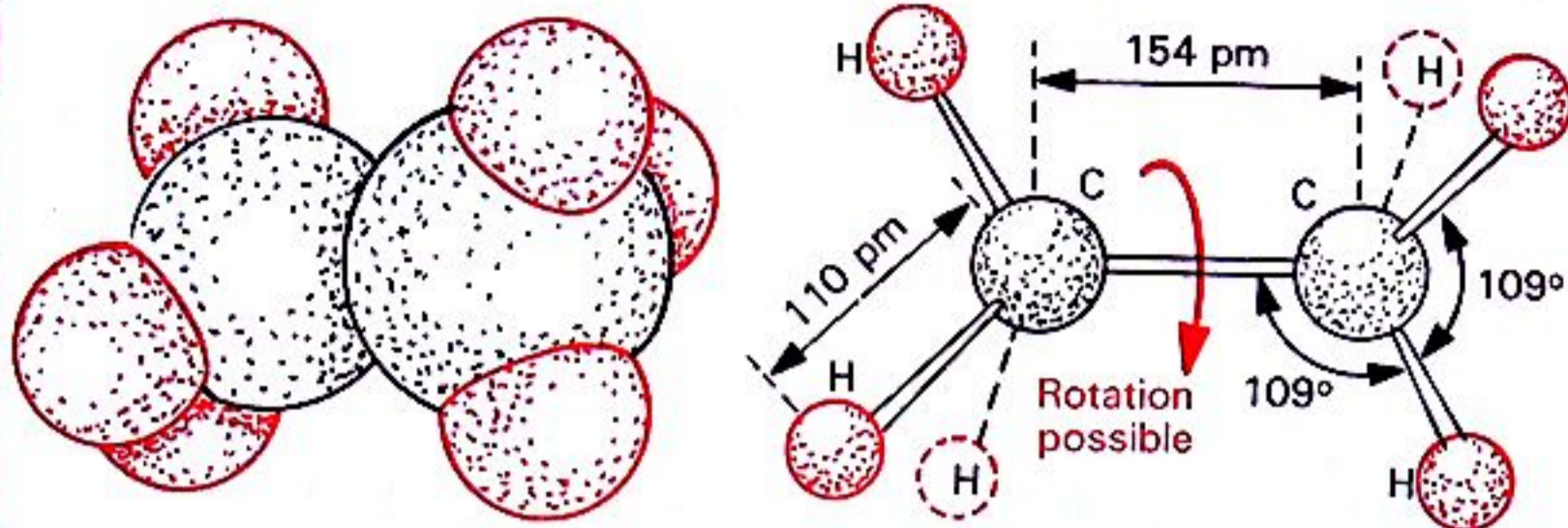


Fig. 3

La liaison unissant les deux atomes de carbone ayant une symétrie axiale, on peut faire tourner un groupe méthyle ($-\text{CH}_3$) par rapport à l'autre sans rompre la liaison : il en résulte une infinité de conformations pour la molécule d'éthane.

2. **Structure plane de la double liaison**

La présence d'une double liaison ne permet pas la rotation précédente ; les atomes portés par les atomes de carbone doublement liés sont alors dans un même plan, avec des angles de liaison d'environ 120° .

Exemple : la molécule d'éthylène (fig. 4).

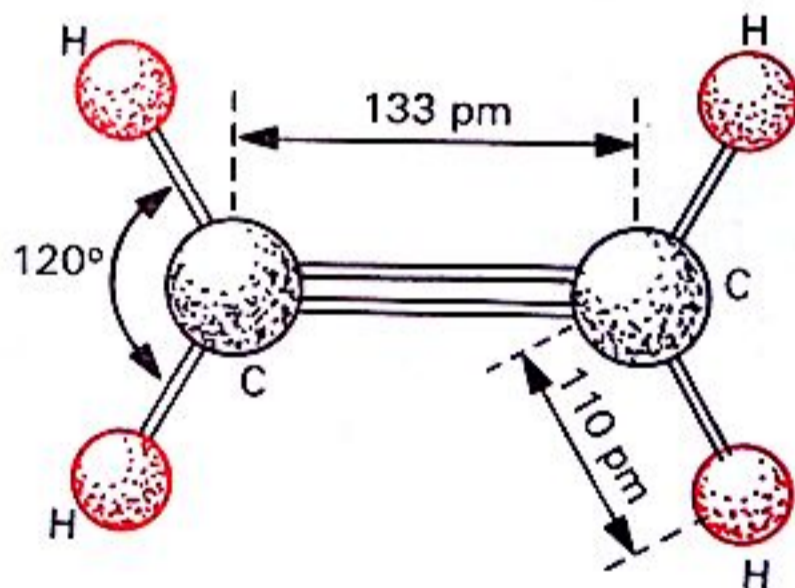
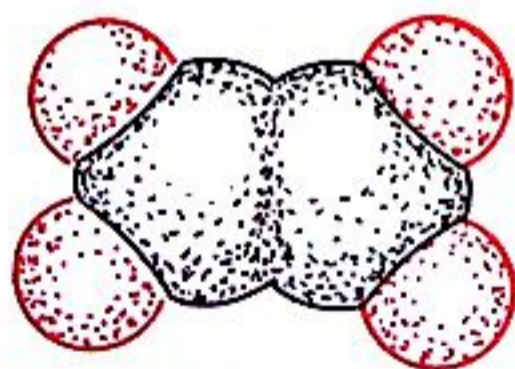
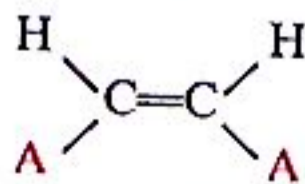
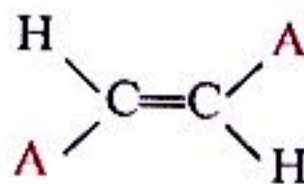


Fig. 4

Conséquence : il en résulte l'existence d'une isomérie *Z - E* (ou *cis-trans*) pour des composés du type $\text{HAC}=\text{CAH}$ où A représente un atome autre que l'hydrogène, ou un groupe d'atomes comme un groupe alkyle.



isomère *Z* (ou *cis*)



isomère *E* (ou *trans*)

3. Structure plane du benzène (fig. 5)

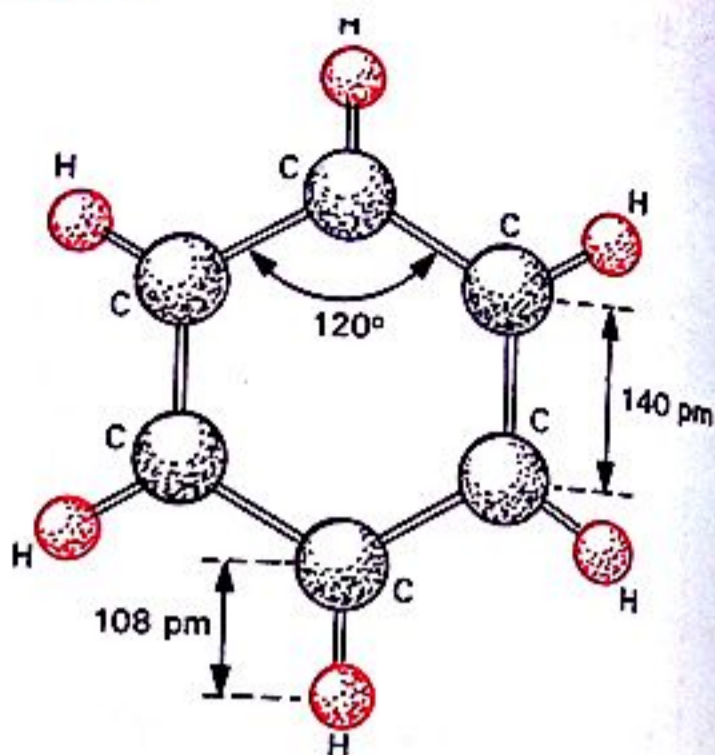
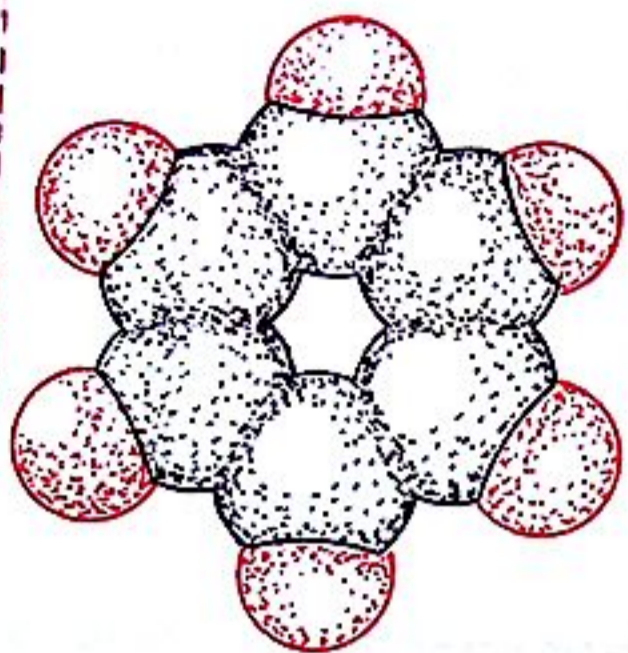


Fig. 5

La molécule de benzène est plane et rigide; elle a la structure d'un hexagone régulier dont les liaisons C—C (de longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double) sont toutes équivalentes.

B. NOTIONS DE CONFORMATION ET DE CONFIGURATION

1. Conformations

a) Définition

Une conformation est l'un des multiples arrangements dans l'espace des atomes d'une molécule et qui résulte de la rotation autour de liaisons simples.

b) Exemple : les conformations de la molécule d'éthane

Du fait de la rotation possible autour de la liaison C—C, il existe une infinité de positions possibles des 3 atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle —CH₃ par rapport aux 3 atomes d'hydrogène de l'autre groupe méthyle. Chaque arrangement spatial est caractérisé par la valeur de l'angle dièdre α matérialisé à la figure 6.

Remarque : la figure 6-b représente ce que voit un observateur placé dans l'axe de la liaison C—C.

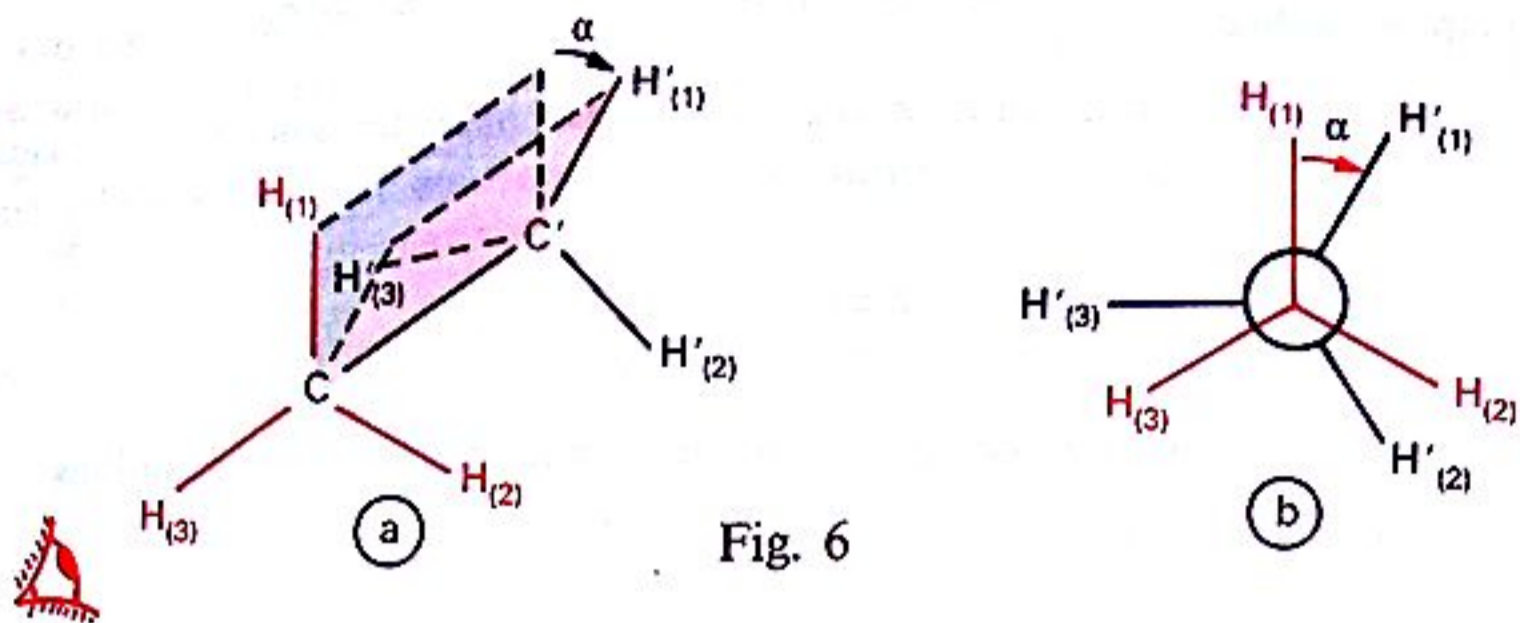


Fig. 6

Chacun de ces arrangements constitue une **conformation** de la molécule d'éthane. L'angle α pouvant varier entre 0° et 360° , la molécule d'éthane possède une infinité de conformations. Parmi celles-ci, on distingue :

- les conformations éclipsées au nombre de 3 (pour $\alpha = 0, 120^\circ$ et 240°) et identiques dans le cas de l'éthane (fig. 7-a);
- les conformations étoilées (pour $\alpha = 60^\circ, 180^\circ$ ou 300°) également au nombre de 3 et identiques (fig. 7-b).

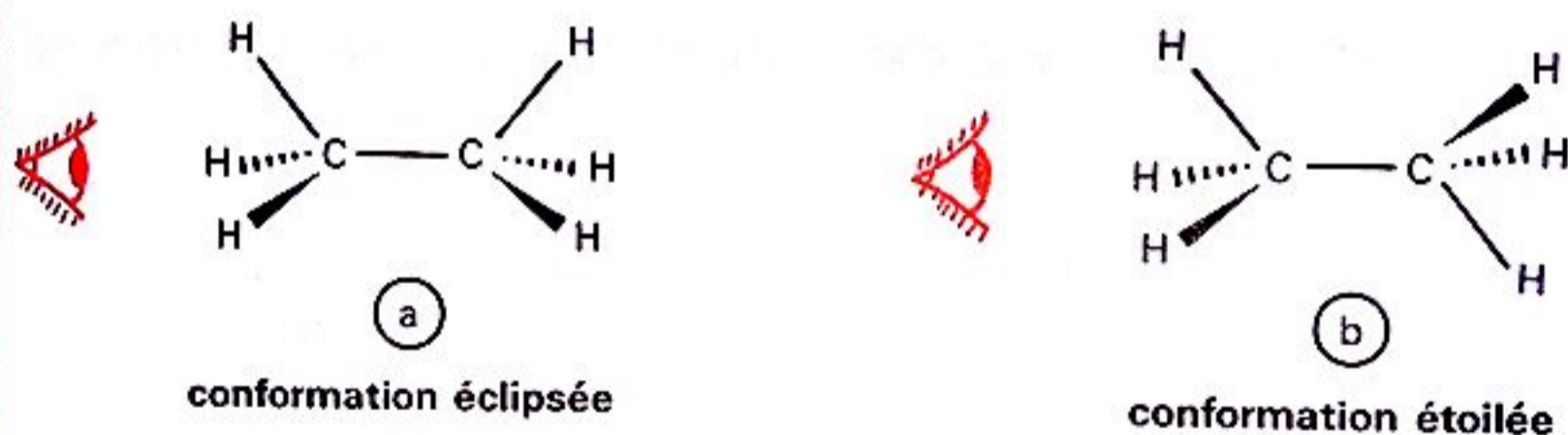


Fig. 7

Une conformation éclipsée correspond à un **rapprochement maximum** entre les atomes d'hydrogène n'appartenant pas au même groupe méthyle (d'où une répulsion de leurs nuages électroniques); alors que leur **éloignement est maximum** dans une conformation étoilée.

De ce fait, les **conformations étoilées sont plus stables que les conformations éclipsées**. La différence d'énergie entre ces deux conformations est très faible de sorte que l'on passe très facilement d'une conformation étoilée à une autre (par exemple de $\alpha = 60^\circ$ à $\alpha = 180^\circ$) via une conformation éclipsée ($\alpha = 120^\circ$ dans l'exemple choisi). À température ambiante, il y a passage incessant et rapide entre toutes les conformations possibles de la molécule d'éthane; on ne peut pas isoler une conformation particulière de la molécule d'éthane.

c) Généralisation

• Toute molécule pour laquelle une rotation est possible autour de liaisons simples C—C possède une infinité de conformations parmi lesquelles on distingue :

- des conformations étoilées plus stables ;
- des conformations éclipsées moins stables.

• Ces conformations ne sont pas, dans les conditions usuelles, isolables.

d) Propriété caractéristique

On passe d'une conformation à une autre sans rompre de liaison chimique.

2. Configurations

a) Définition

Une configuration est définie par l'ordre selon lequel une séquence d'atomes (ou de groupes d'atomes) différents est disposée par rapport à une liaison.

b) Exemples

• Les configurations *Z* et *E* d'un dérivé éthylénique comme le dichloro-1,2 éthylène (fig. 8).

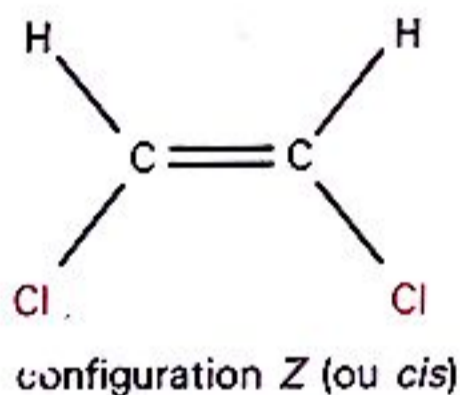
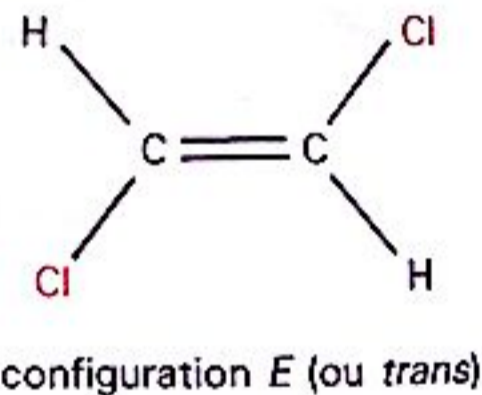


Fig. 8



Par rapport à la double liaison, la séquence (H, Cl) peut être disposée, sur chacun des atomes de carbone :

- soit dans le même ordre ; c'est la configuration *Z* (ou *cis*) ;
- soit dans l'ordre inverse : c'est la configuration *E* (ou *trans*).

Les molécules résultantes ont des géométries différentes (la distance entre les 2 atomes de chlore, par exemple, n'est pas la même dans les 2 isomères) ; ce sont des isomères géométriques, encore appelés diastéréoisomères.

Ils ont des propriétés physiques différentes (comme, par exemple, la température d'ébullition) ; ils peuvent être séparés et ne s'interconvertissent pas l'un dans l'autre dans les conditions usuelles.

• **Les deux configurations d'un carbone asymétrique**

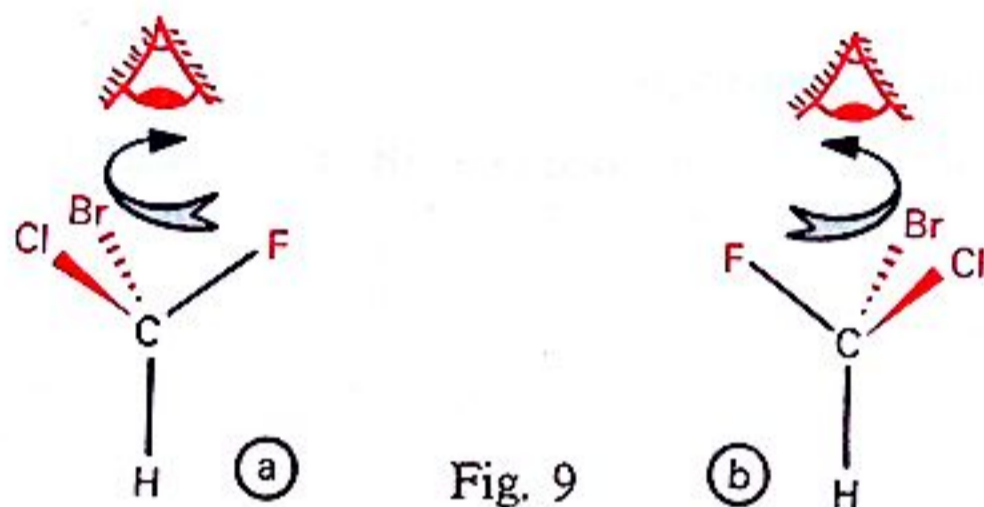
On appelle **carbone asymétrique** un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes (ou groupes d'atomes) différents.

Exemple : CHFCIBr.

Il y a alors 2 façons (et deux seulement) de disposer la séquence F, Cl, Br par rapport à la liaison C—H; pour un observateur regardant dans l'axe de cette liaison :

— ou bien la séquence F, Cl, Br tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (fig. 9-a)

— ou bien elle tourne en sens inverse (fig. 9-b).



Les molécules résultantes correspondent à deux configurations différentes. Vous remarquerez que les molécules ont ici même géométrie (les distances entre atomes donnés sont les mêmes) puisqu'elles sont images l'une de l'autre, mais elles ne sont pas superposables. L'isomérisie qui en résulte s'appelle isomérisie optique ou énantiomérisie. Elle fera l'objet du chapitre 10.

c) **Propriété caractéristique**

On ne peut pas passer d'une configuration à une autre sans rompre de liaison chimique.

Le passage d'une configuration à une autre demande un apport important d'énergie (soit thermique, soit photochimique). De ce fait, les isomères de configuration peuvent être isolés : ils sont stables et ne s'interconvertissent pas l'un dans l'autre dans les conditions usuelles.

Attention : retenez bien le critère permettant de distinguer conformations et configurations.

• Si on peut passer de l'une des représentations à l'autre, uniquement par des rotations, ce sont des conformations de la même molécule.

• S'il est nécessaire de rompre au moins une liaison, il s'agit alors de configurations correspondant à deux structures différentes.

C. LES CONFORMATIONS DU CYCLOHEXANE

1. La non-planéité du cyclohexane

Contrairement au benzène, la molécule de cyclohexane C_6H_{12} n'est pas plane.

Parmi le nombre illimité de ses conformations non planes, on distingue deux conformations particulières : la conformation chaise et la conformation bateau.

2. La conformation chaise (fig. 10)

a) Caractéristiques géométriques

- Les atomes de carbone sont disposés alternativement de part et d'autre d'un plan moyen (passant par le milieu de chaque liaison C—C).
- On distingue deux types de liaisons C—H :
 - les liaisons C—H orthogonales à ce plan moyen et situées alternativement au-dessus et au-dessous de ce plan : ce sont les liaisons axiales (notées *a*);
 - les liaisons C—H faiblement inclinées par rapport au plan moyen, dirigées, elles aussi alternativement vers le haut et vers le bas ; ce sont les liaisons équatoriales (notées *e*).

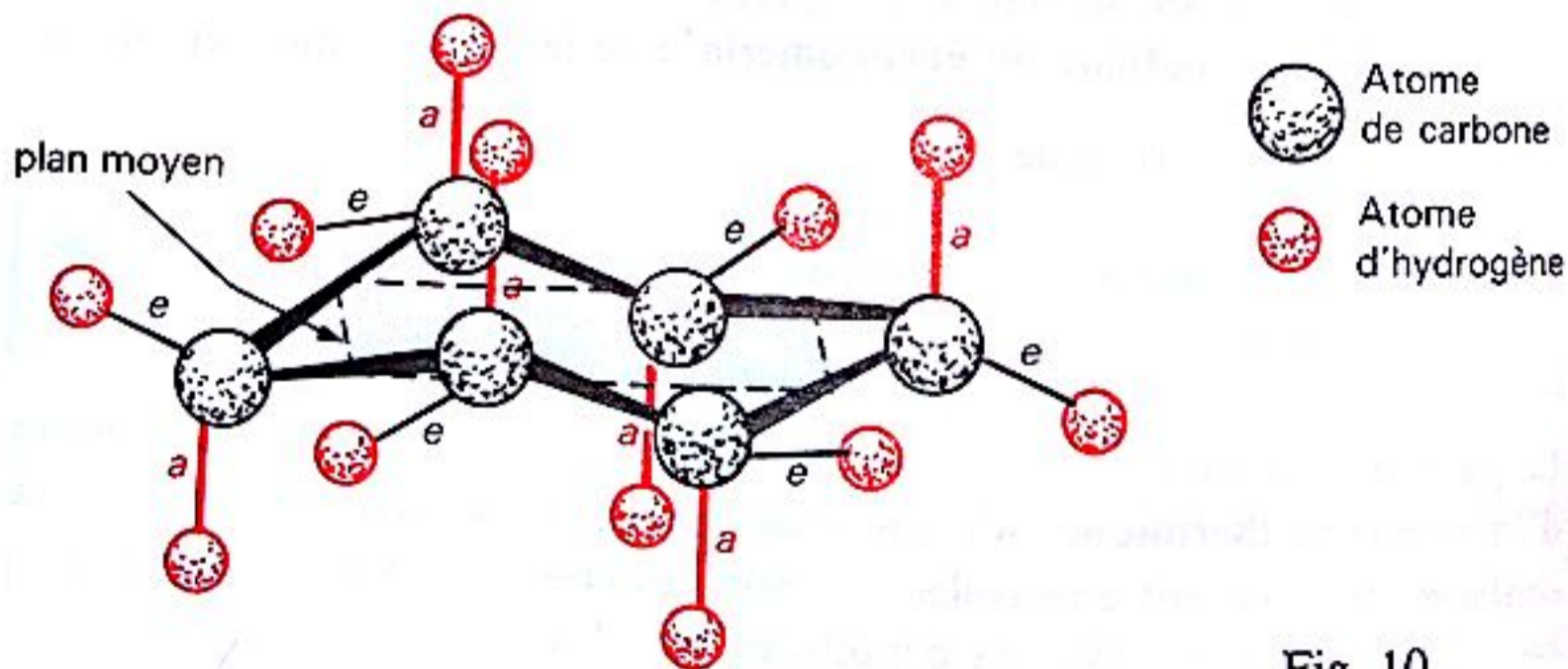


Fig. 10

Attention : pour représenter une molécule de cyclohexane, vous pouvez utiliser le quadrillage à 2 et 5 carreaux de la figure 11. Repérez la position des atomes de carbone. Le plan de la molécule coïncide sensiblement avec « l'horizontale » et les liaisons C—H axiales (*a*) sont pratiquement « verticales ». Les liaisons C—H équatoriales (*e*) sont alors « presque horizontales ».

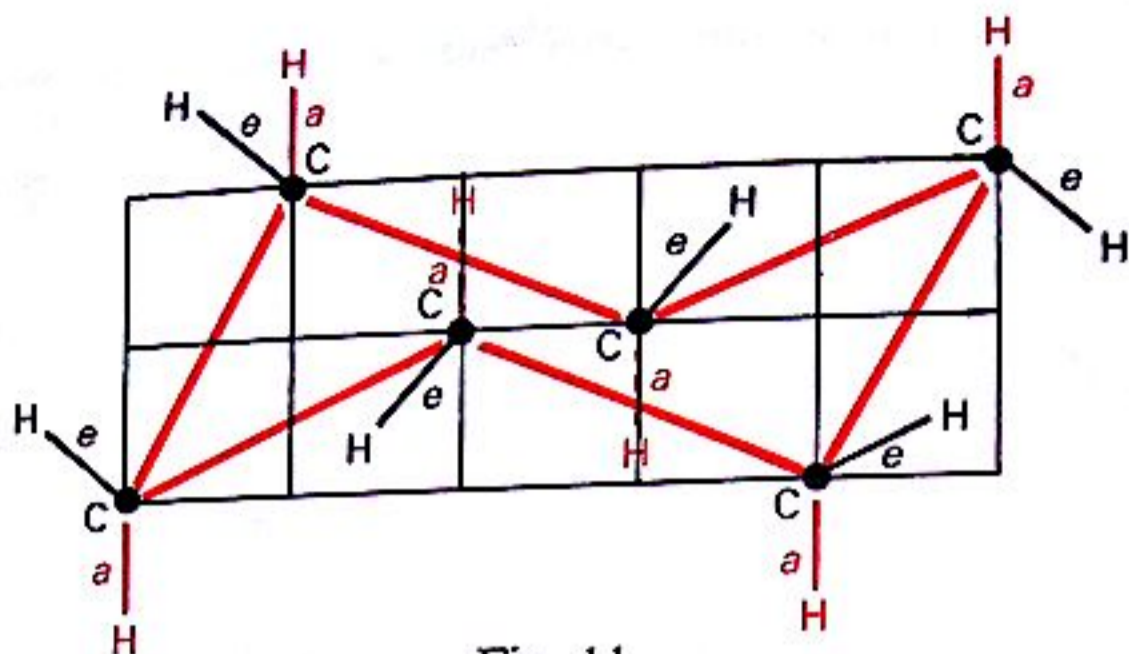


Fig. 11

b) Aspect énergétique

La conformation chaise est une conformation parfaitement étoilée; l'arrangement spatial de 2 groupes $\text{—CH}_2\text{—}$ successifs est le même que celui qui existe dans la conformation étoilée de l'éthane. De ce fait, la conformation chaise est la conformation la plus stable du cyclohexane (plus de 99 % à la température ordinaire).

3. La conformation bateau

Elle est représentée à la figure 12. Elle est nettement moins stable que la conformation chaise (moins de 1 % à la température ordinaire) et pratiquement, elle n'intervient pas.

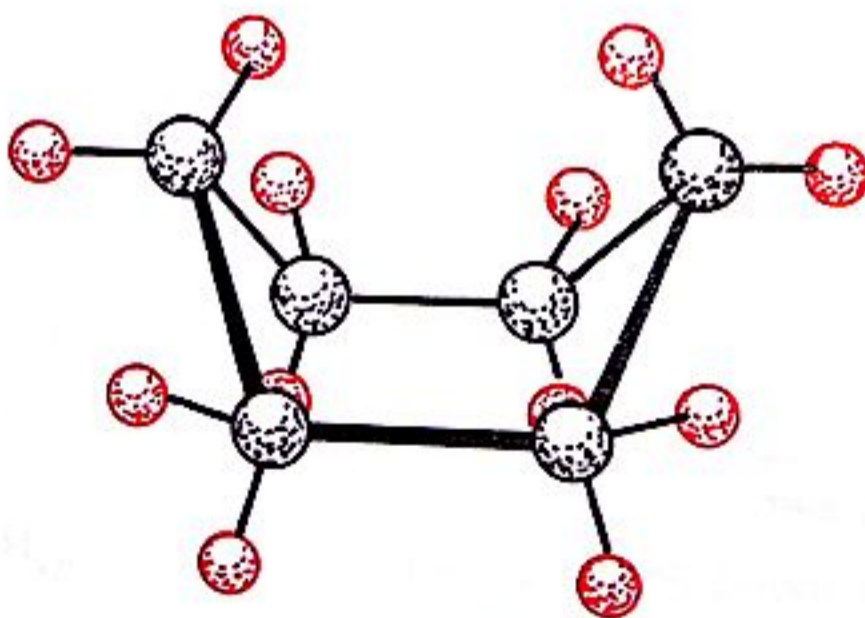
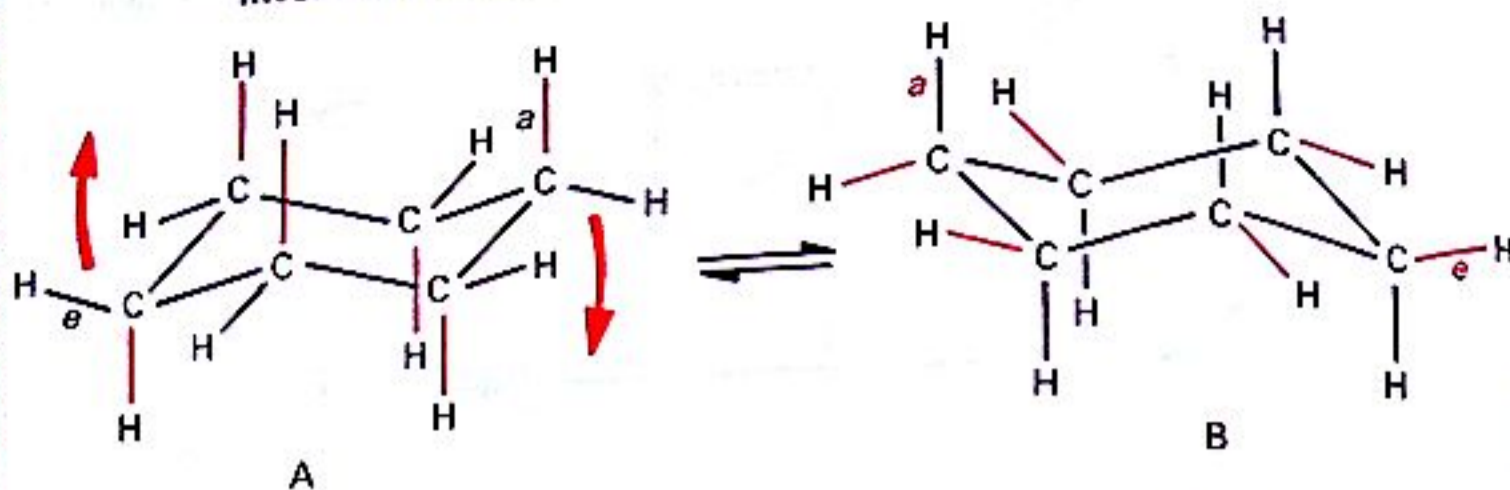


Fig. 12

4. L'interconversion chaise-chaise

À partir d'une conformation chaise du cyclohexane, on peut en obtenir une seconde en basculant sous le plan moyen du cycle les atomes de carbone situés au-dessus et réciproquement (fig. 13).

Inversion de la conformation chaise du cyclohexane



Liaisons équatoriales dans la chaise A devenant axiales dans la chaise B —
 Liaisons axiales dans la chaise A devenant équatoriales dans la chaise B - -

Fig. 13

Au cours de ce basculement, les liaisons qui étaient axiales dans la chaise A deviennent équatoriales dans la chaise B et simultanément, les liaisons qui étaient équatoriales dans A deviennent axiales dans B.

Cette interconversion chaise-chaise est très rapide (elle se produit 10^5 fois par seconde à la température ambiante); elle se fait par l'intermédiaire d'autres conformations dont la conformation bateau.

Problèmes résolus

*Problème n° 9-1. Hydrogénation d'hydrocarbures.

1° Rappeler la structure spatiale :

a) de la molécule d'acétylène (ou éthyne) : C_2H_2 ;

b) de la molécule de benzène.

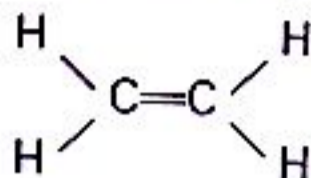
2° Indiquer les modifications structurales qu'entraîne l'hydrogénation de ces composés.

1° a) La molécule d'acétylène est une molécule linéaire :



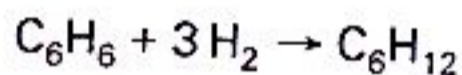
b) La molécule de benzène est **plane** : les atomes de carbone sont situés aux sommets d'un hexagone régulier plan et les liaisons C—H sont disposées radialement dans ce plan (voir fig. 5).

2° a) L'hydrogénation de l'acétylène conduit, dans une première étape, à la molécule d'éthylène qui est **plane** :



Dans une seconde étape on obtient l'éthane $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, molécule tridimensionnelle comportant deux carbones **tétraédriques** ayant la possibilité de tourner l'un par rapport à l'autre en engendrant une multitude de conformations.

b) Par hydrogénation, le benzène fixe directement 3 molécules d'hydrogène par molécule, pour conduire au cyclohexane :



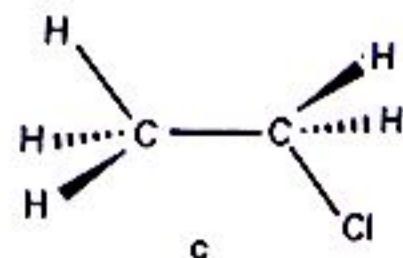
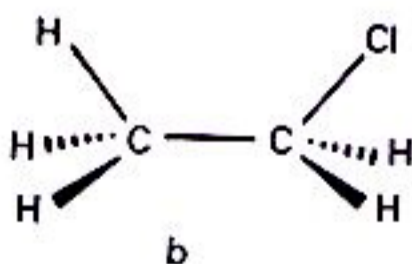
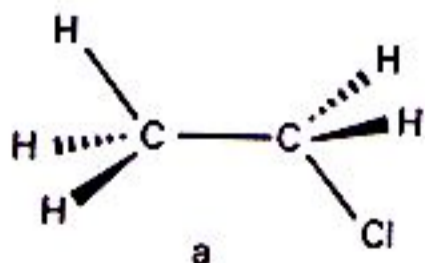
Le cyclohexane est une molécule tridimensionnelle existant préférentiellement sous deux conformations chaise identiques s'interconvertissant très rapidement l'une en l'autre (voir la figure 13).

*****Problème n° 9-2. Conformations et configurations.**

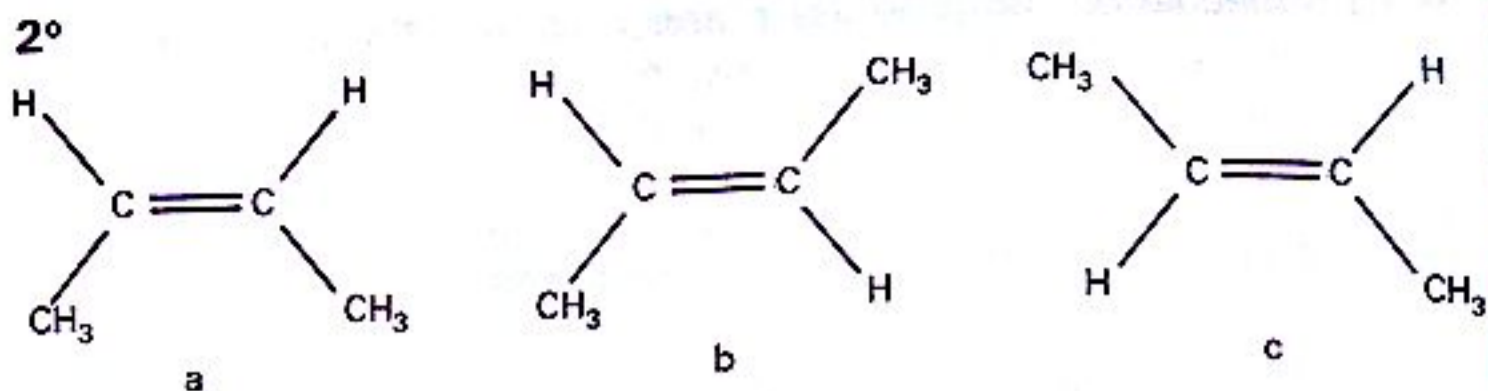
On donne des représentations conventionnelles dans l'espace de diverses molécules. Préciser s'il s'agit :

- de **conformations**, identiques ou différentes, d'une même molécule ; distinguer les conformations éclipsées et les conformations étoilées
- ou de **configurations** correspondant à des molécules différentes.

Donner dans chaque cas le nom des molécules étudiées.



1° a, b et c sont trois conformations du **chloroéthane** : a et c sont deux conformations étoilées identiques (elles se superposent) ; b est une conformation éclipsée.

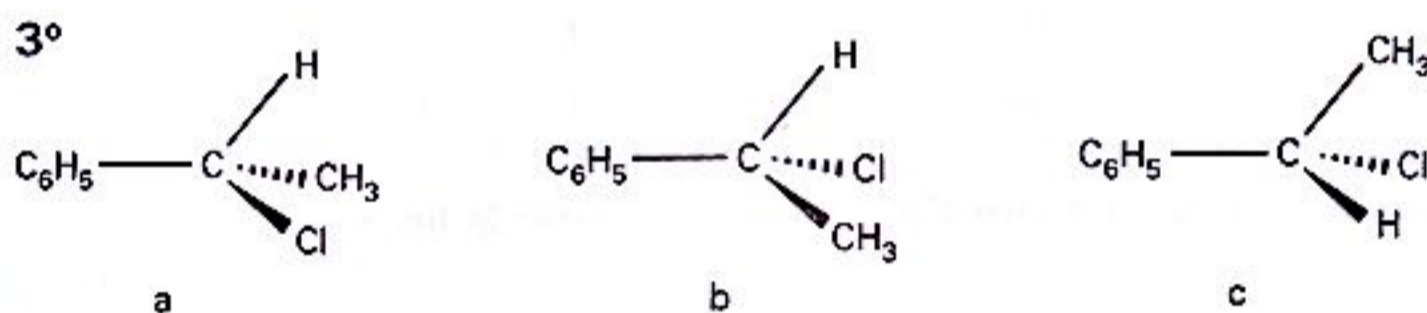


a et *b* correspondent aux deux configurations *Z* et *E* du butène-2 ; il s'agit de 2 composés différents, isomères géométriques ou **diastéréoisomères** :

a est le **butène-2-(Z)** (ou *cis*)

b est le **butène-2-(E)** (ou *trans*).

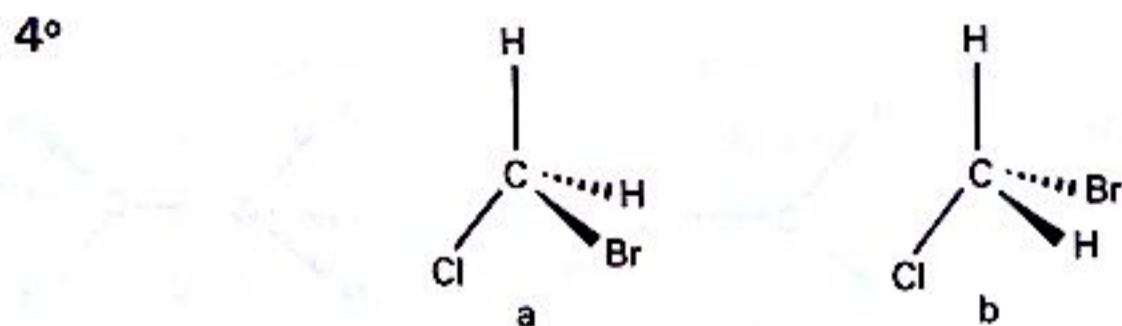
Attention : *c* n'est pas une nouvelle configuration : *c* est identique à *b* auquel il se superpose par retournement.



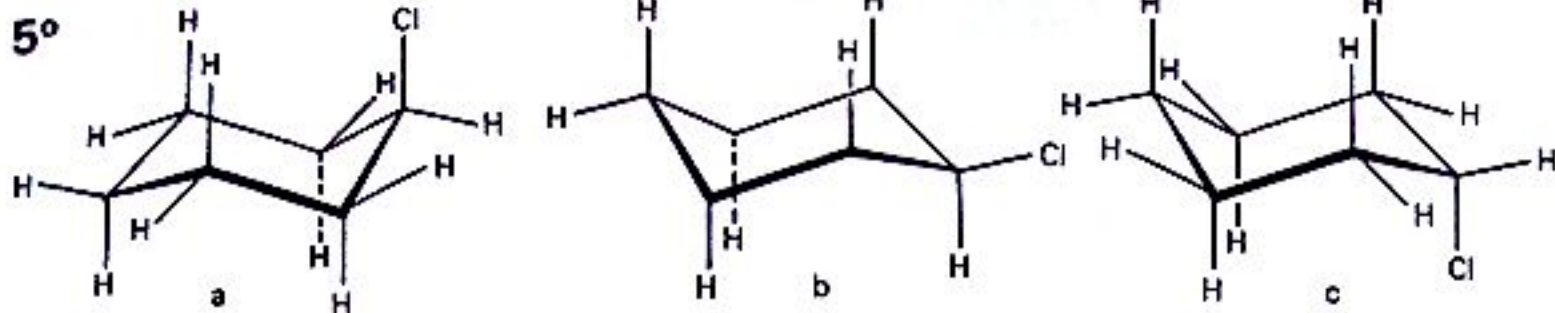
La molécule comporte un atome de **carbone asymétrique** (il porte 4 groupes différents ; nous y reviendrons au chapitre 10) susceptible d'exister sous 2 configurations différentes ; effectivement *a* et *b* sont différentes puisque pour passer de *a* à *b*, il est nécessaire de rompre puis de reformer des liaisons (C—Cl et C—CH₃ que l'on échange alors).

En revanche *a* et *c* représentent deux conformations de la même molécule puisque l'on passe de *a* à *c* par une rotation de 120°. On vérifie alors que *b* et *c* correspondent à deux configurations différentes.

Les molécules étudiées sont celles du **chloro-1 phényl-1 éthane**.



La molécule de **chlorobromométhane** ne possède pas de carbone asymétrique puisque deux des groupes sont identiques (H et H). Les deux représentations sont identiques : on les superpose par une rotation de 120° autour de la liaison C—Cl.



Il s'agit du **chlorocyclohexane** dans sa conformation chaise. *a* et *b* sont les 2 conformations chaise qui s'interconvertissent, de sorte que la liaison C—Cl qui est axiale dans *a* devient équatoriale dans *b* mais il s'agit toujours de la **même molécule**. Quant à la représentation *c*, elle est identique à *a* (on les superpose en retournant l'une d'elle).

****Problème n° 9-3. Conformations du dibromo-1,2 éthane.**

1° a) Préciser la géométrie de la molécule de dibromo-1,2 éthane.

b) Cette molécule peut-elle donner lieu à isomérisation de configuration ?

2° Représenter les deux conformations où les plans $\text{Br}_{(1)}\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}$ et $\text{Br}_{(2)}\text{C}_{(2)}\text{C}_{(1)}$ se superposent.

1° a) Le dibromo-1,2 éthane $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ est constitué de 2 atomes de carbone à structure tétraédrique liés entre eux par une liaison C—C autour de laquelle une **rotation est possible**. Il en résulte un très grand nombre de **conformations** de la molécule.

b) Cette molécule ne possède ni double liaison, ni carbone asymétrique ; elle ne donne pas lieu à isomérisation de configuration.

2° Les conformations demandées sont dessinées à la figure 14.

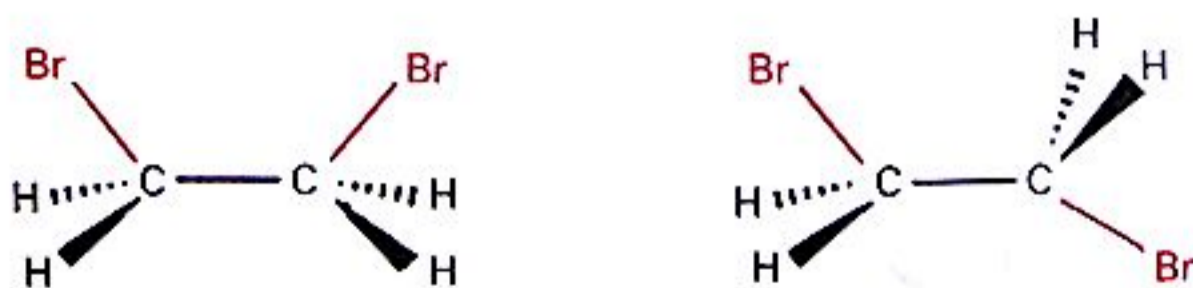


Fig. 14

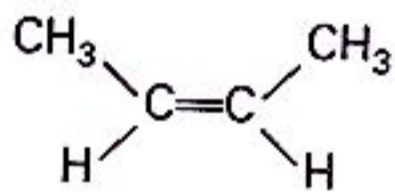
***Problème n° 9-4. Configurations.**

Parmi les dérivés suivants, indiquer ceux qui peuvent donner lieu à une isomérie de configuration. Préciser alors les configurations possibles.

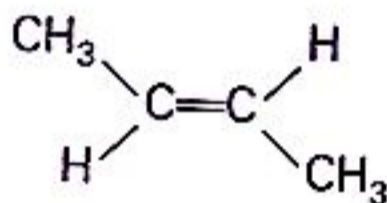
- a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ b) $\text{CH}_3\text{—CH=C(CH}_3)_2$
 c) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCH}_3$
 e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHCl—CH}_3$ f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

a) et b) ne peuvent pas exister sous 2 configurations différentes puisque l'un des atomes de carbone doublement lié porte deux groupes identiques (deux H ou deux —CH_3).

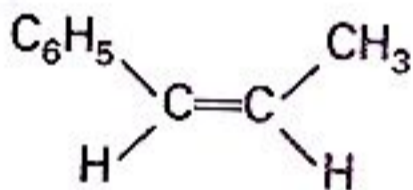
En revanche, c) et d) donnent lieu à l'isomérie de configuration **Z-E** des alcènes :



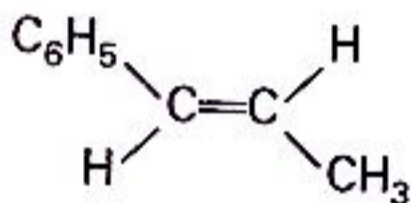
butène-2-(**Z**)



butène-2-(**E**)



phényl-1 propène-1-(**Z**)



phényl-1 propène-1-(**E**)

f) ne donne pas lieu à isomérie de configuration car il ne possède pas de carbone asymétrique, alors que e) en possède un, de sorte qu'il peut exister sous 2 configurations possibles. Comme on peut le constater sur la figure 15, on passe de l'une des configurations à l'autre en rompant et en reformant les liaisons C—H et C—Cl .

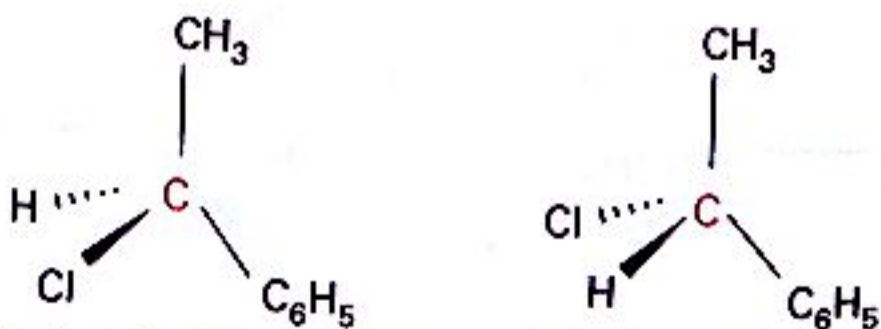
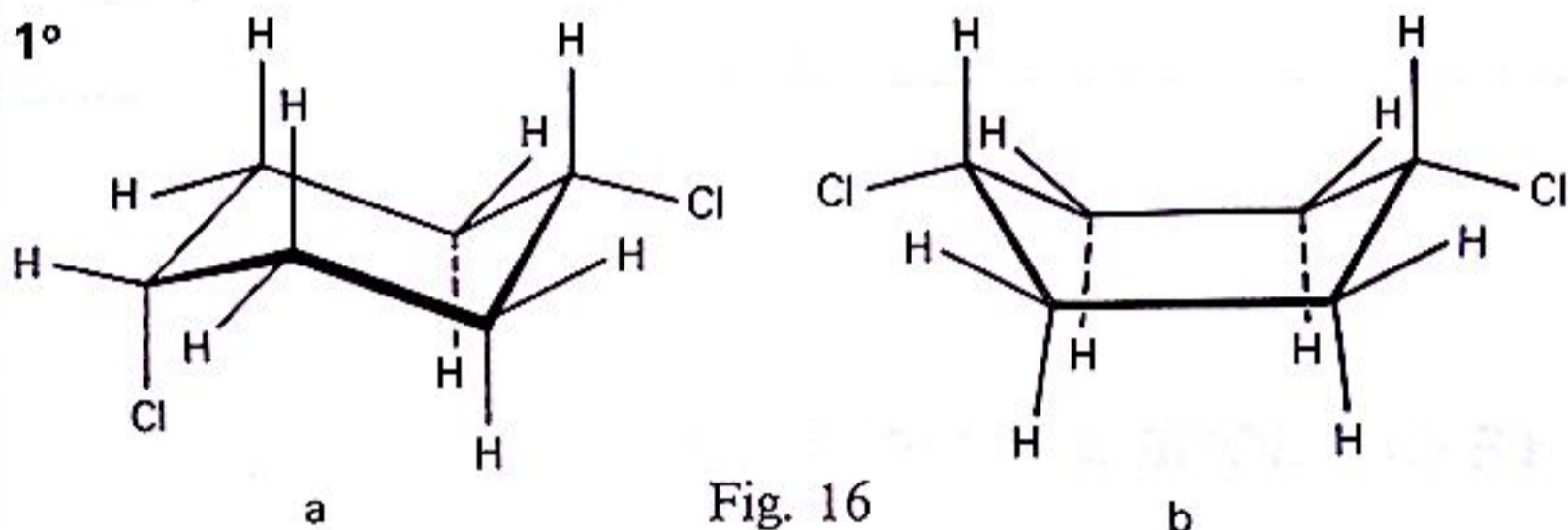


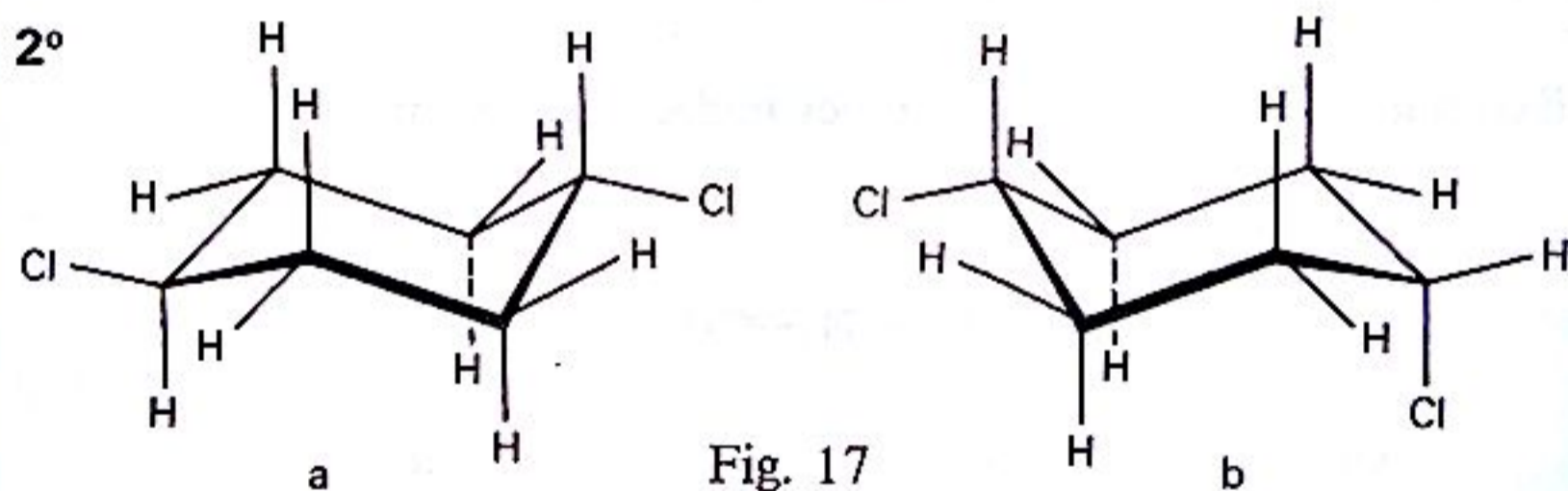
Fig. 15.

****Problème n° 9-5. Conformations et configurations.**

Les représentations des figures 16 et 17 correspondent-elles à des conformations ou à des configurations différentes? Justifier votre réponse dans chaque cas.



a et **b** sont deux conformations de la molécule de dichloro-1,4 cyclohexane : on passe de la conformation bateau **b** à la conformation chaise **a** en abaissant la « poupe » du bateau (partie gauche).



a et **b** sont deux configurations différentes du dichloro-1,4 cyclohexane car on ne peut pas passer de **a** à **b** par une inversion de la conformation chaise ; en effet si on inversait la chaise **a**, la liaison C—Cl de droite deviendrait bien axiale comme dans la chaise **b**, mais la liaison C—Cl équatoriale de gauche dans **a** deviendrait également axiale alors qu'elle est équatoriale dans **b**. Aussi pour passer de **a** à **b**, il est nécessaire de rompre et de reformer des liaisons.

CARBONE ASYMÉTRIQUE; ÉNANTIOMÉRIE

Ce chapitre ne figure pas au programme des Terminales C et E.

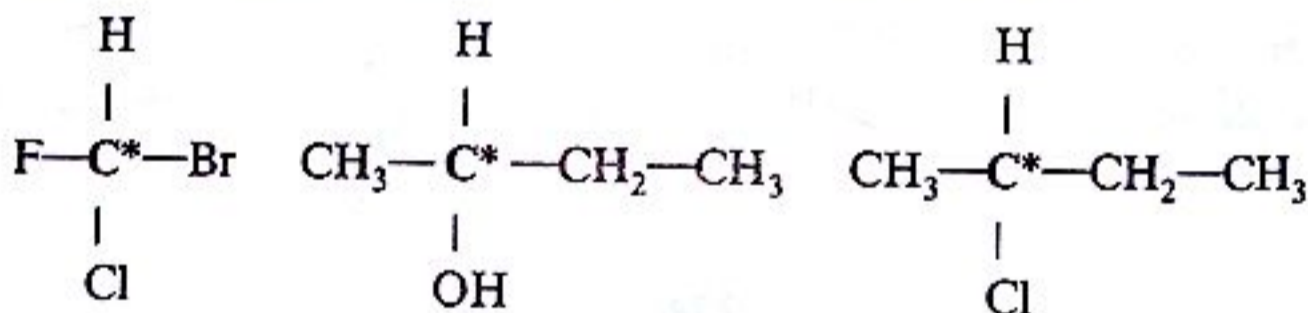
RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES

A. LE CARBONE ASYMÉTRIQUE

1. Définition

Un carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupe d'atomes différents.

- Exemples : l'atome de carbone des molécules suivantes :



Attention : 1° Un atome de carbone porteur d'une double liaison, n'étant pas tétraédrique, ne peut constituer un carbone asymétrique.
2° Un atome de carbone portant deux groupes ou deux atomes identiques n'est pas un carbone asymétrique.

2. Les deux configurations d'un carbone asymétrique

Il y a deux façons (et deux seulement) de disposer 4 groupes d'atomes différents sur un carbone asymétrique. Elles correspondent à deux configurations différentes (fig. 1).

Remarque : vous vérifiez qu'il s'agit bien de 2 configurations différentes puisque pour passer de l'une à l'autre, il est nécessaire de rompre et de reformer des liaisons (conduisant par exemple à l'échange des groupes H et OH).

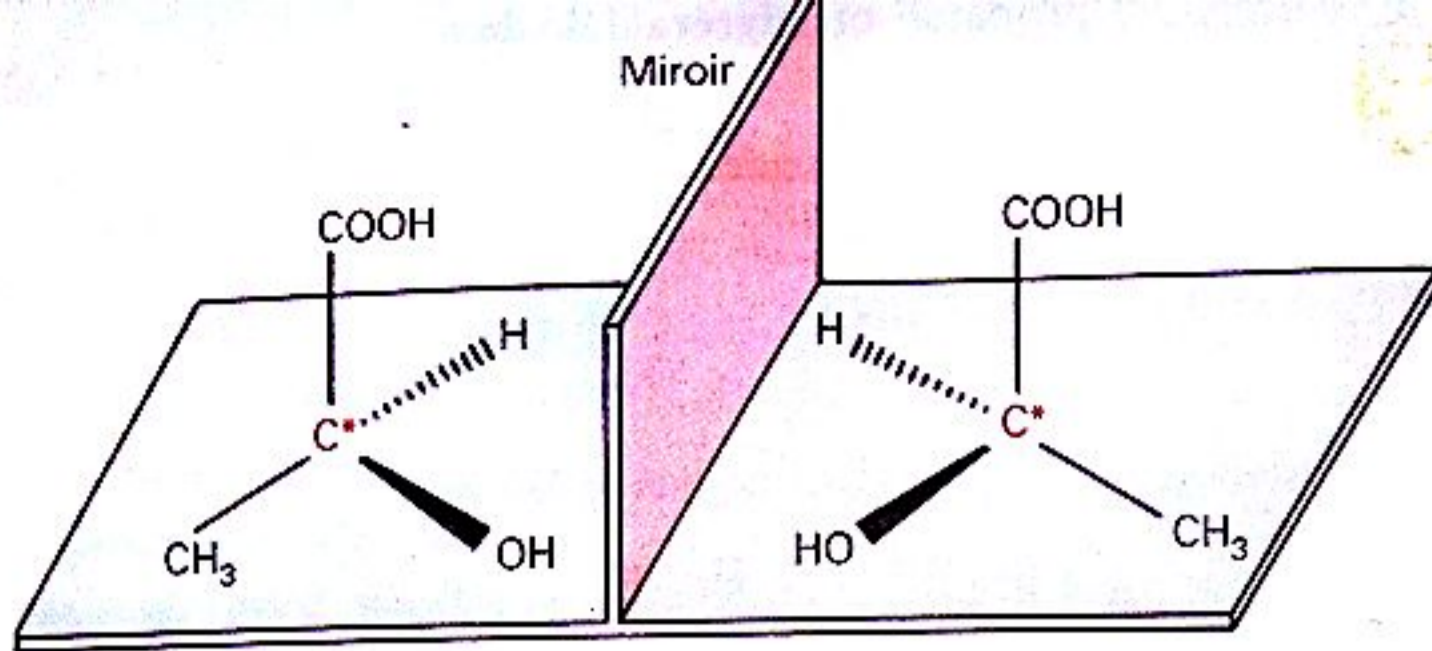


Fig. 1

Ces deux configurations sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.

Elles correspondent à 2 stéréoisomères différents que l'on peut isoler et qui ne s'interconvertissent pas l'un en l'autre dans les conditions usuelles.

B. CHIRALITÉ. ÉNANTIOMÉRIE

1. Chiralité

• Définition

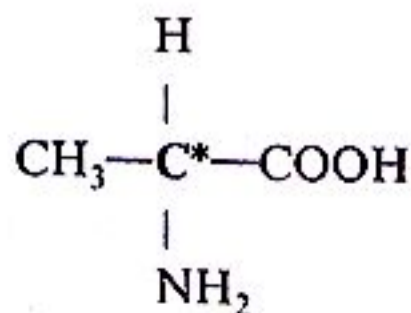
La propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan s'appelle **chiralité**. Les objets possédant cette propriété sont dits *chiraux*.

Exemple : une main est un objet chiral puisque la main droite est image de la main gauche mais ne lui est pas superposable.

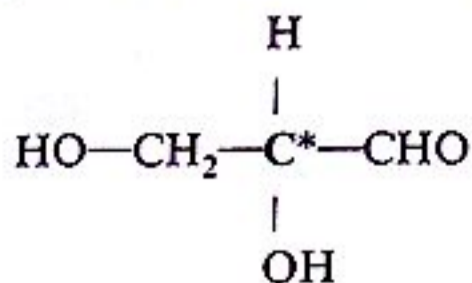
• Exemples de molécules chirales

Toutes les molécules possédant un atome de **carbone asymétrique** sont **chirales** et elles peuvent exister sous **deux configurations différentes** qui sont **images l'une de l'autre** et ne sont pas superposables. Citons encore les exemples :

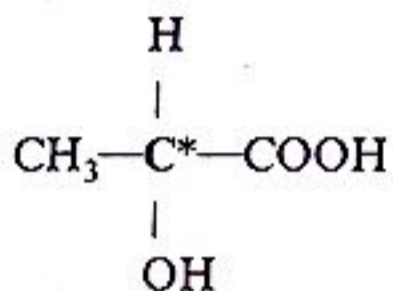
— l'acide amino-2 propanoïque ou **alanine** :



— le dihydroxy-2,3 propanal ou glycéraldéhyde :



— l'acide hydroxy-2 propanoïque ou acide lactique :



2. **Énantioméris**

Les deux configurations d'une molécule chirale correspondent à deux stéréoisomères appelés énantiomères (ou isomères optiques).

L'énantioméris est l'isoméris présentée par les composés chiraux. Elle s'oppose à la diastéréoisoméris ou isoméris géométrique qui est la stéréoisoméris que possèdent les molécules qui ne sont pas images l'une de l'autre de sorte que leur «géométrie» est différente.

Deux énantiomères possèdent des molécules images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.

C. ACTIVITÉ OPTIQUE

Deux énantiomères ayant même géométrie ont des propriétés physiques usuelles identiques (même point de fusion, même point d'ébullition, même solubilité...). Mais leur action sur la lumière polarisée permet de les distinguer; ils présentent en effet une activité optique qui se traduit par des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

1. **Définition**

L'activité optique est la propriété que possèdent des substances (dites optiquement actives) de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée qui les traverse.

2. Mise en évidence (fig. 2)

Un faisceau de lumière monochromatique polarisée après la traversée du polaroïd P est totalement éteint par un analyseur A dont l'axe est perpendiculaire à celui du polariseur (polariseur et analyseur croisés). Si on interpose entre P et A , une substance optiquement active, on observe un rétablissement de la lumière au-delà de l'analyseur. Pour obtenir de nouveau l'extinction, il faut tourner l'analyseur d'un angle α , soit vers la droite de l'observateur (situé au-delà de l'analyseur), la substance est dite alors dextrogyre ($\alpha > 0$), soit vers la gauche de l'observateur, la substance est dite lévogyre ($\alpha < 0$).

Le pouvoir rotatoire spécifique noté $[\alpha]_D$ est défini conventionnellement pour une lumière monochromatique (raie D du sodium) traversant, sur une longueur de 1 décimètre, une solution de concentration égale à $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

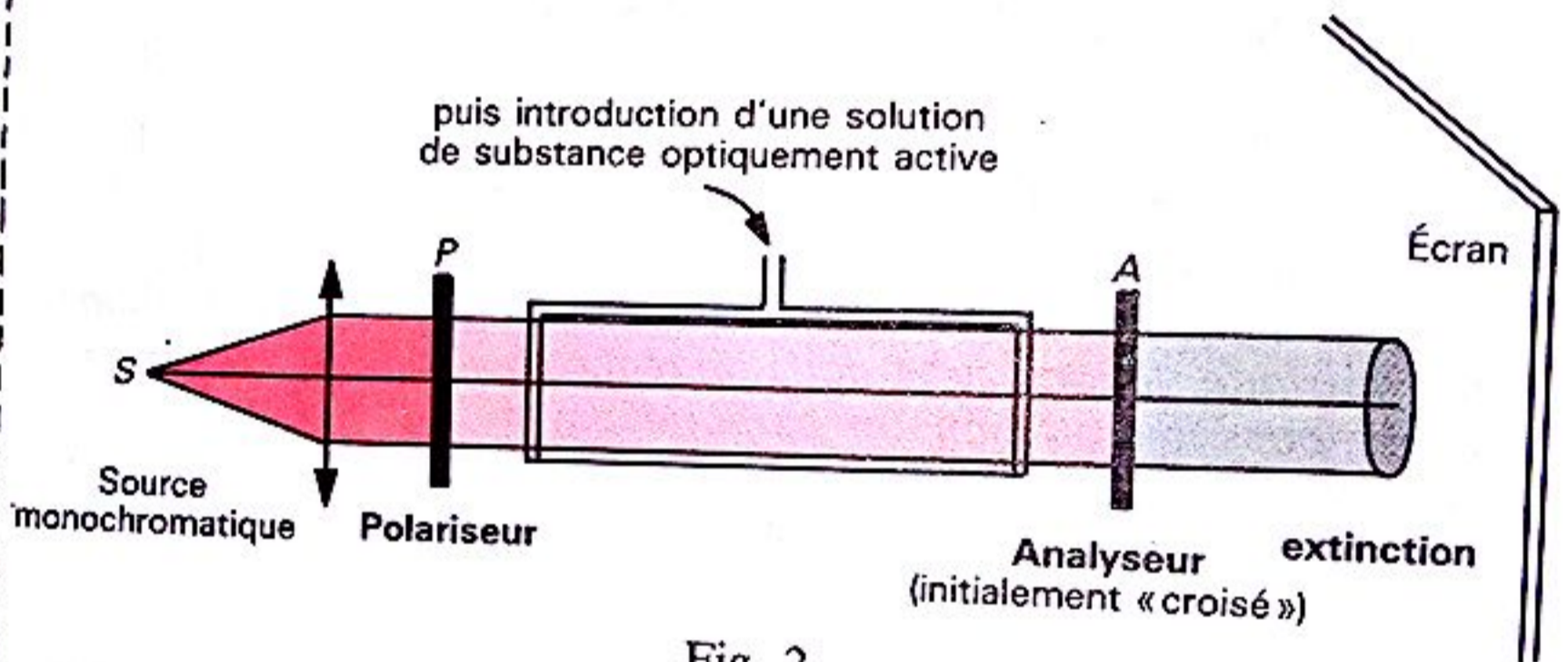


Fig. 2

3. Propriété fondamentale

Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

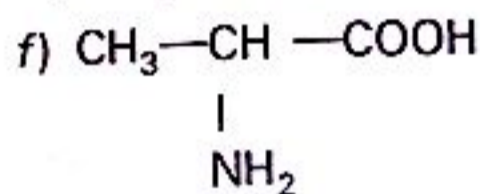
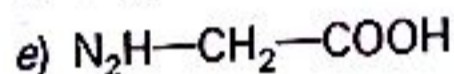
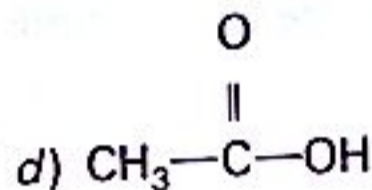
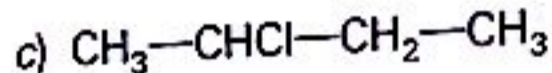
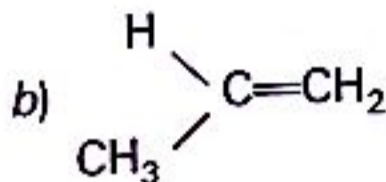
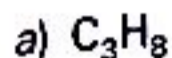
L'un des énantiomères est dextrogyre, l'autre est lévogyre et leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ont même valeur absolue.

4. Conséquence

Le mélange, en quantités égales, de deux énantiomères est inactif par compensation : il est appelé mélange racémique.

***Problème n° 10-1. Recherche de molécules chirales.**

Parmi les composés suivants, indiquer ceux dont la molécule est chirale. Justifier votre réponse.

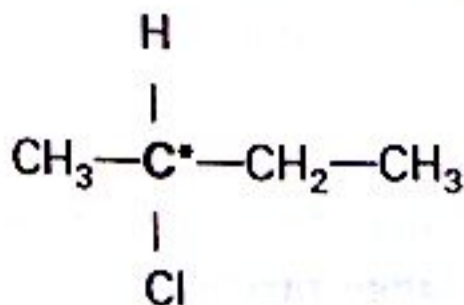


Conseil pratique : les seuls cas de chiralité figurant à votre programme sont ceux qui résultent de la présence d'un seul carbone asymétrique. Il vous suffit donc de rechercher si la molécule proposée possède ou non un carbone asymétrique. Pour cela, le carbone doit être tétraédrique (cela élimine les atomes de carbone doublement liés) et être lié à 4 groupes différents (ce qui exclut les atomes de carbone des groupes $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$).

a) C_3H_8 s'écrit $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: la molécule n'est pas chirale puisque les groupes $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_3$ correspondent à des atomes de carbone portant au moins 2 atomes identiques ; ils ne sont donc pas asymétriques.

b) La molécule n'est pas chirale (on dit aussi achirale) parce qu'un carbone doublement lié, n'étant pas tétraédrique, ne peut être asymétrique.

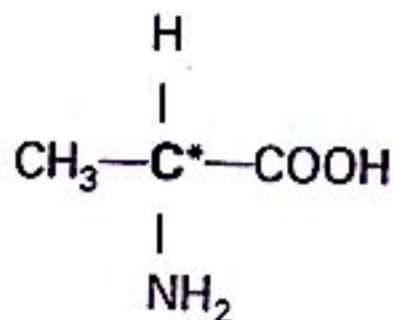
c) Ici le carbone-2 lié au chlore est un carbone asymétrique ; la molécule est chirale.



d) Molécule achirale : cas b).

e) Molécule achirale : cas a).

f) Molécule chirale car le carbone central est un carbone asymétrique :



****Problème n° 10-2.** Recherche de structures chirales.

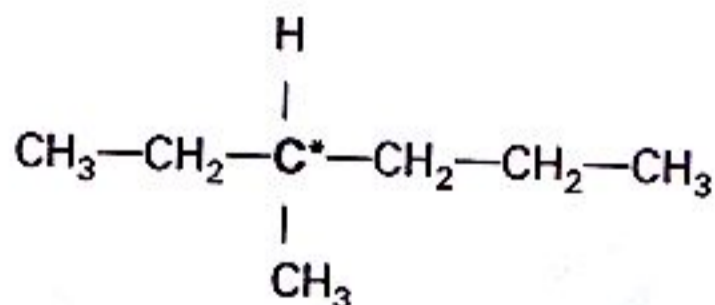
1° Quel est l'hydrocarbure saturé le plus simple dont la molécule est chirale? Donner sa formule et son nom.

2° Quel est l'hydrocarbure le plus simple, appartenant à la famille des alcènes, dont la molécule possède un carbone asymétrique? Le nommer.

3° Quel est l'alcool le plus simple donnant lieu à énantiomérisation. Le nommer et représenter les deux énantiomères dans l'espace.

Remarque : vous noterez que les trois façons de poser la question sont équivalentes : pour donner lieu à énantiomérisation, une molécule doit être chirale et, pour cela, elle doit posséder un atome de carbone asymétrique.

1° Recherchons les 4 groupes différents les plus simples que l'on peut placer sur un atome de carbone appartenant à la famille des alcanes ; ce sont par ordre de complexité croissante : H, —CH₃, —CH₂—CH₃ et —CH₂—CH₂—CH₃. D'où la formule

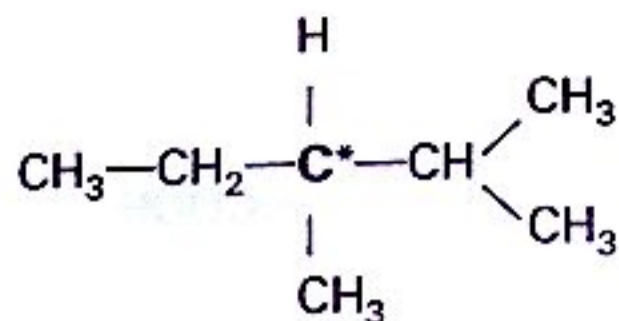


Il s'agit du méthyl-3 hexane.

Notons que le groupe propyle —C₃H₇ donne lieu à une isomérisation de squelette correspondant soit à une chaîne linéaire (comme nous l'avons écrite ci-dessus) soit à une chaîne ramifiée ; c'est alors

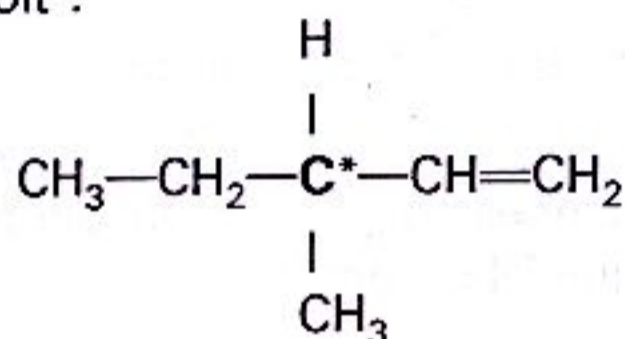
le groupe isopropyle —CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$

Il y a donc une seconde solution correspondant au **diméthyl-2,3 pentane** :



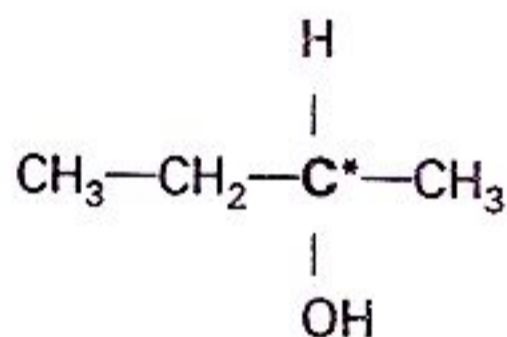
Cela conduit donc, au total, à **quatre isomères**.

2° La formule d'un alcène comporte une double liaison C=C. Le groupe le plus simple porteur d'une double liaison est $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Introduisons ce groupe sur un atome de carbone lié à $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, on obtient l'alcène le plus simple possédant un carbone asymétrique, soit :

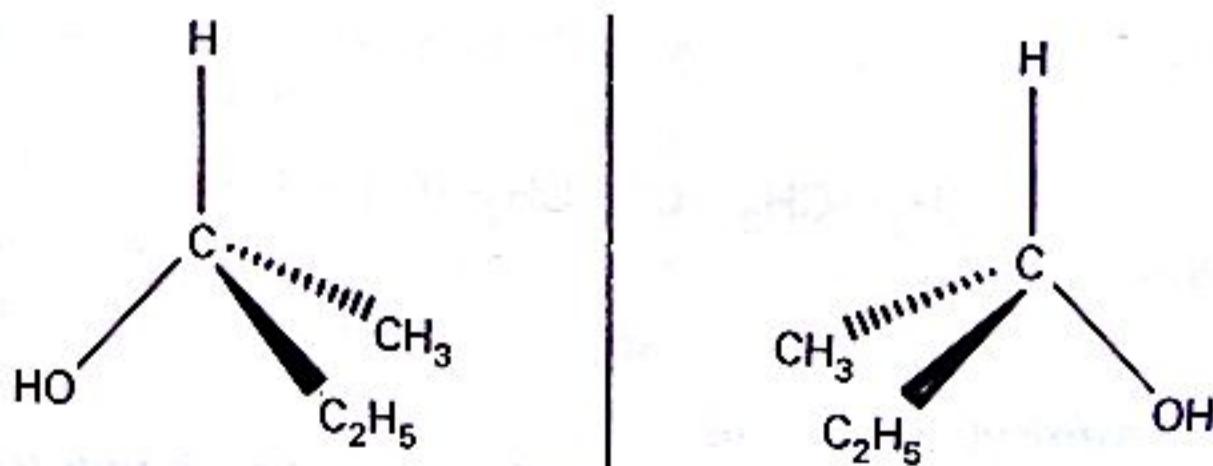


Il s'agit du **méthyl-3 pentène-1**.

3° Le carbone asymétrique de l'alcool chiral le plus simple porte les groupes : $-\text{OH}$, H , CH_3 et $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. C'est donc le **butanol-2** :



Les deux énantiomères sont représentés ci-dessous ; ils sont symétriques par rapport au plan vertical.



****Problème n° 10-3. Carbones asymétriques.**

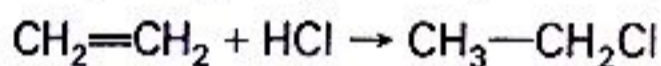
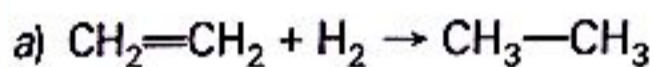
Écrire les réactions décrites ci-dessous et dire si elles peuvent engendrer un carbone asymétrique :

a) addition de dihydrogène ou de dichlore ou de chlorure d'hydrogène sur l'éthylène ;

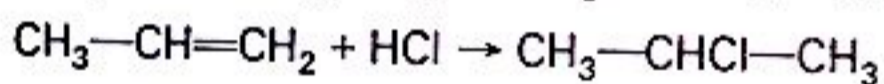
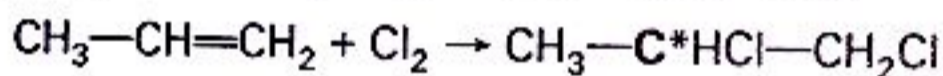
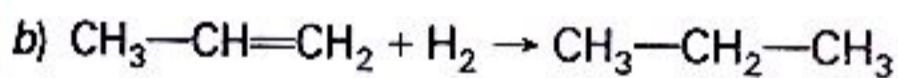
b) addition de ces mêmes composés sur le propène ;

c) addition de ces mêmes composés sur les butène-1 et butène-2.

Nous allons mettre en évidence les atomes de carbone asymétriques à chaque fois qu'ils apparaissent.

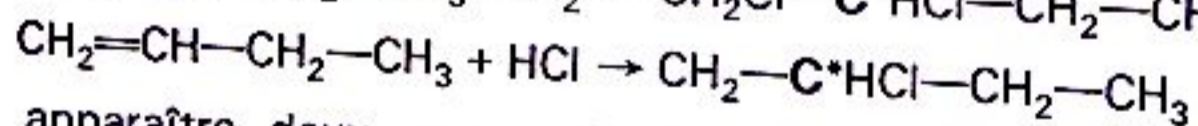
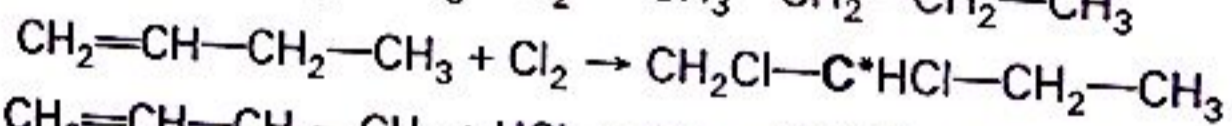
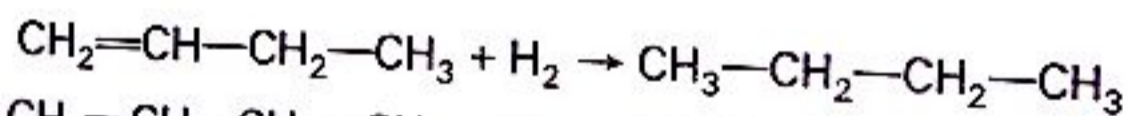


Il n'apparaît aucun carbone asymétrique.



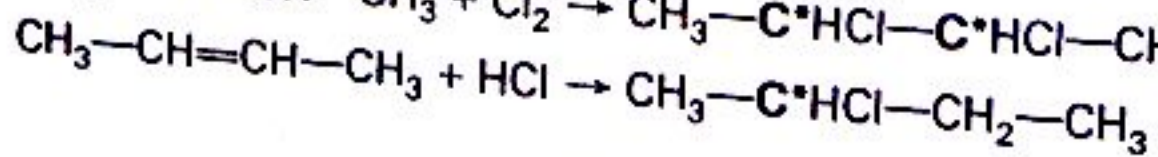
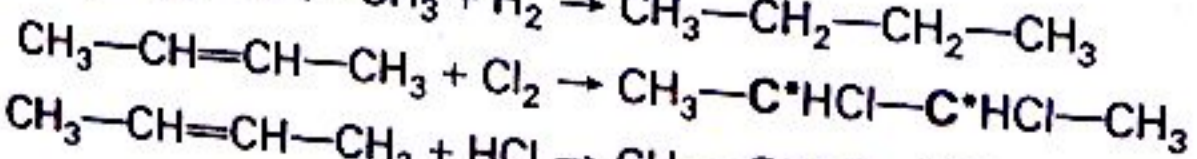
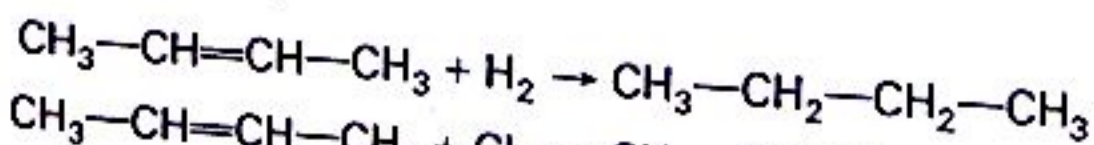
La molécule de dichloro-1,2 propane est chirale (les groupes $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2\text{Cl}$ sont différents). Dans la dernière réaction, l'atome Cl se fixe sur le carbone n° 2 ; le chloro-2 propane n'est pas actif à cause des deux groupes identiques $-\text{CH}_3$.

c) • Pour le butène-1 :



On voit apparaître deux composés à carbone asymétrique : le dichloro-1,2 butane et le chloro-2 butane. Notez que, dans la troisième réaction, l'atome Cl se fixe sur le carbone n° 2 qui est le carbone qui porte le moins d'atome H.

• Pour le butène-2 :



Le dichloro-2,3 butane possède deux atomes de carbone asymétriques mais son étude n'est pas à votre programme. Le chloro-2 butane est une molécule chirale.

Attention : dire qu'un atome de carbone asymétrique peut être engendré ne signifie pas que le produit de la réaction est actif à la lumière polarisée. En effet, celle-ci peut former les deux énantiomères en quantités égales, c'est-à-dire le mélange racémique.

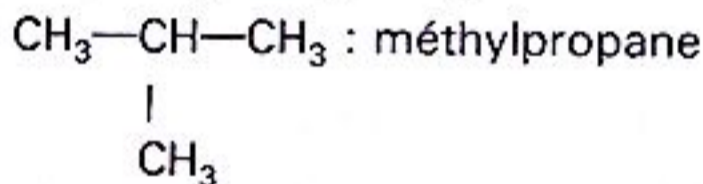
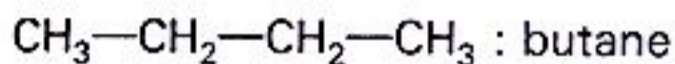
****Problème n° 10-4.** Recherche d'isomères.

On considère tous les composés de formule brute C_4H_9Cl .

a) Écrire la formule développée et donner le nom de chaque isomère.

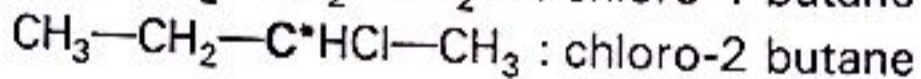
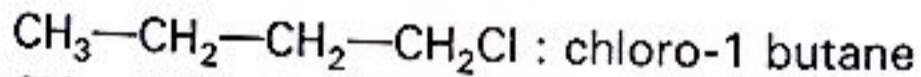
b) Quel est le nombre total d'isomères ?

a) Commençons par écrire les deux isomères du butane C_4H_{10} :



Puis, remplaçons, de toutes les façons possibles, un atome H par un atome Cl ; on obtient :

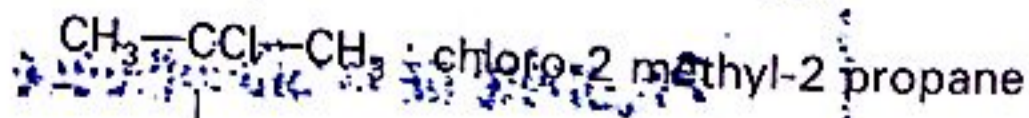
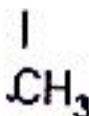
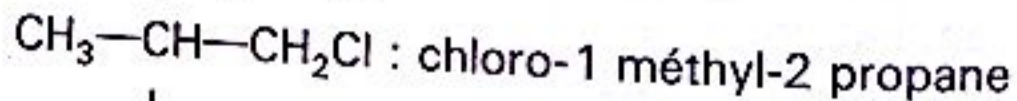
• Pour le butane :



Le chloro-2 butane possède un carbone asymétrique.

Attention : les chloro-2 et -3 butane s'identifient à ces deux derniers. En fait, ils n'existent pas !

• Pour le méthyl-propane :



Notez que les trois groupes $-\text{CH}_3$ du méthylpropane sont équivalents et qu'un seul remplacement est suffisant. Vérifiez qu'aucun atome C n'est asymétrique.

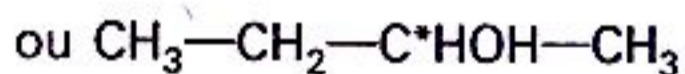
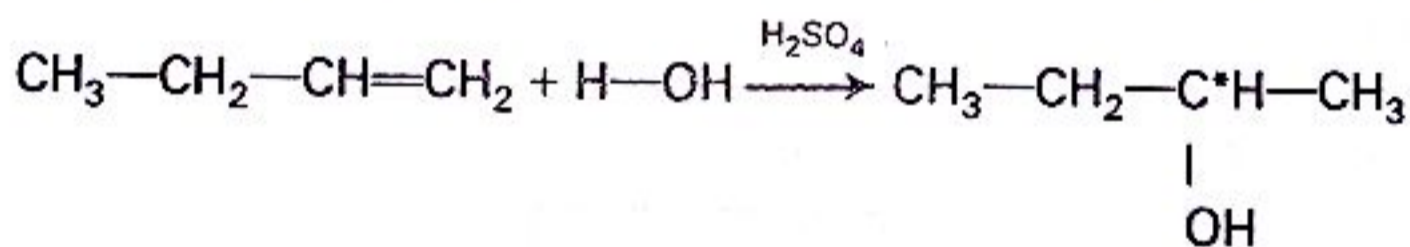
b) Il existe au total **5 isomères** de formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ car le chloro-2-butane (molécule chirale) existe sous deux formes isomères : il doit être compté pour **2**.

****Problème n° 10-5.** Hydratation d'un alcène.

1° On réalise l'hydratation en milieu sulfurique du butène-1. On obtient majoritairement un alcool. Quelle est la formule semi-développée de cet alcool? S'agit-il d'une molécule chirale? Justifier votre réponse.

2° L'alcool obtenu après purification est placé dans la cuve d'un polarimètre. On ne décèle aucune activité optique. Pouvez-vous interpréter ce résultat?

L'hydratation d'un alcène conduit à l'addition des groupes $-\text{OH}$ et H sur chacun des carbones doublement liés. On sait que le groupe $-\text{OH}$ se fixe préférentiellement sur le carbone le moins hydrogéné. On obtient donc majoritairement le butanol-2 selon l'équation-bilan.



Le butanol-2 possède une **molécule chirale** car elle comporte un atome de **carbone asymétrique**; le carbone-2 est en effet lié à 4 groupes différents : $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

2° Si on ne décèle aucune activité optique pour une substance dont la molécule est chirale, c'est que les **2 énantiomères** du composé étudié sont présents **en quantités égales**; ainsi l'hydratation du butène-1 ne conduit pas à l'un ou à l'autre des 2 énantiomères du butanol-2 mais au **mélange racémique**.

ALCOOLS - POLYALCOOLS

Les parties signalées en marge par un pointillé rouge ne figurent pas au programme des Terminales C et E.

RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

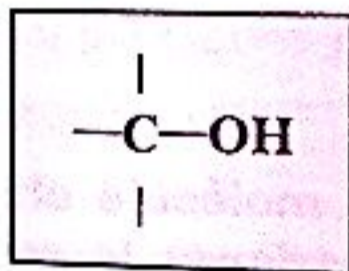
A. LES TROIS CLASSES D'ALCOOLS. NOMENCLATURE

1. Définition des alcools; nomenclature

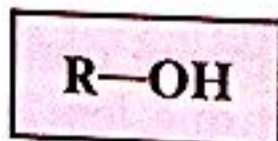
a) Définition

Les alcools possèdent un groupe hydroxyle —OH lié à un atome de carbone tétraédrique.

- Le groupe fonctionnel des alcools s'écrit :



- La formule générale d'un alcool est :

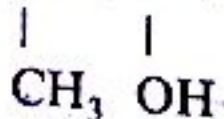


où R— est un groupe alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$

b) Nomenclature

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le e final par la terminaison *ol*; un numéro, le plus petit possible, précise, s'il y a lieu, la position du groupe —OH .

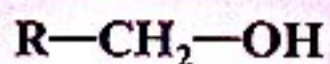
Exemple : $\text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_3$ méthyl-3 butanol-2



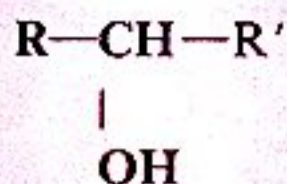
2. Les 3 classes d'alcools

La classe d'un alcool est liée au nombre de groupes alkyle portés par le carbone fonctionnel.

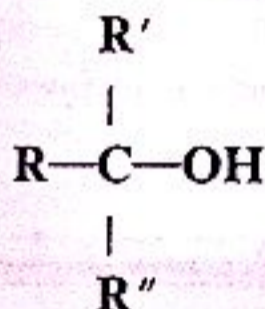
alcool primaire :



alcool secondaire :

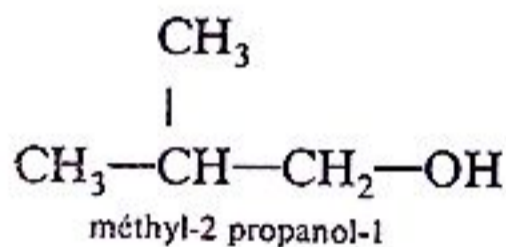
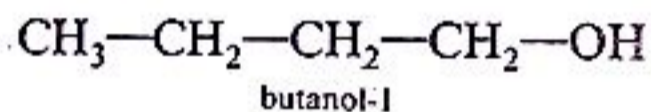


alcool tertiaire :

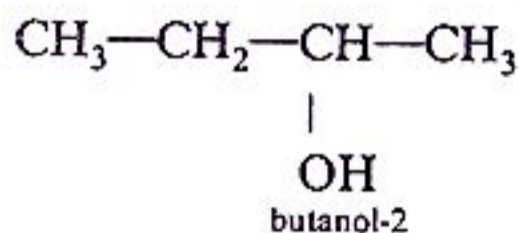
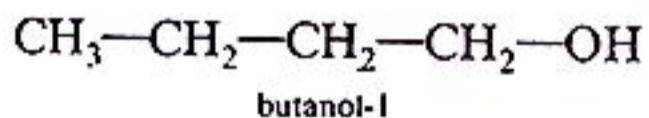


3. Isomérisation

a) de squelette



b) de position de fonction



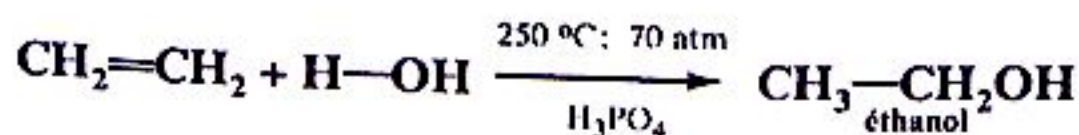
c) stéréoisomérisation des alcools dont la molécule renferme un carbone asymétrique.

Exemple : le butanol-2 : $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ existe sous forme de deux énantiomères.

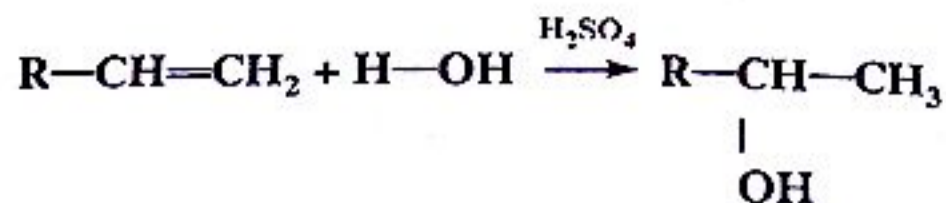
B. PRÉPARATION DES ALCOOLS

1. Préparation générale par hydratation d'un alcène

a) Hydratation de l'éthylène



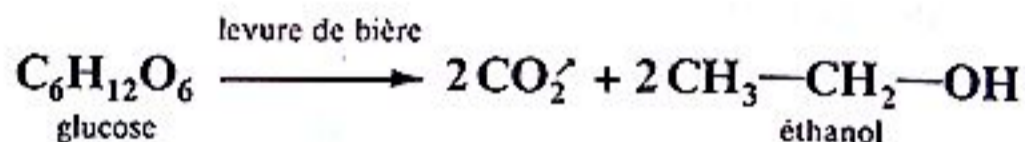
b) Hydratation d'un alcène dissymétrique



On obtient préférentiellement l'alcool de la classe la plus élevée car le groupe $-\text{OH}$ se fixe de façon prépondérante sur le carbone le moins hydrogéné.

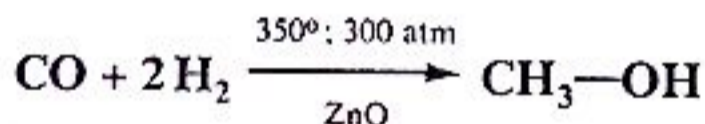
2. Préparation de l'éthanol par fermentation

La fermentation des jus sucrés conduit à l'éthanol par une réaction biologique catalysée par des enzymes.



3. Cas particulier du méthanol

On le prépare industriellement à partir du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) :



C. PROPRIÉTÉS DES ALCOOLS

1. Action du sodium (expérience : fig. 1)

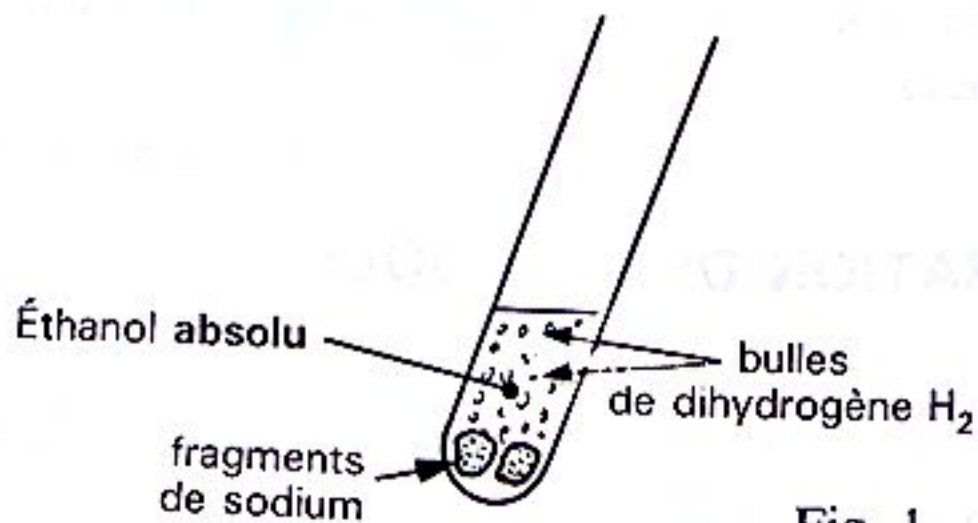
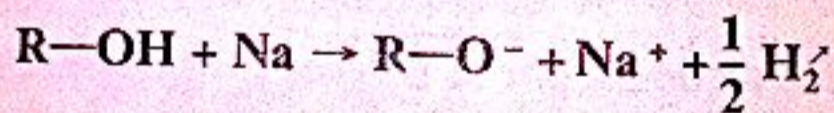
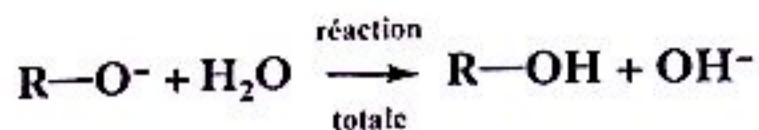


Fig. 1

- C'est une réaction d'oxydoréduction : le sodium est oxydé, du nombre d'oxydation 0 à +1 par l'éthanol.

- L'ion alcoolate $R-O^-$ obtenu est une base forte : en solution aqueuse, il est totalement converti en son acide conjugué $R-OH$ avec production d'une quantité équivalente d'ions OH^- :



$R-OH$ est donc un acide de force nulle en solution aqueuse.

2. Déshydratation

a) Déshydratation intramoléculaire : elle conduit à un alcène

- Exemple (fig. 2)

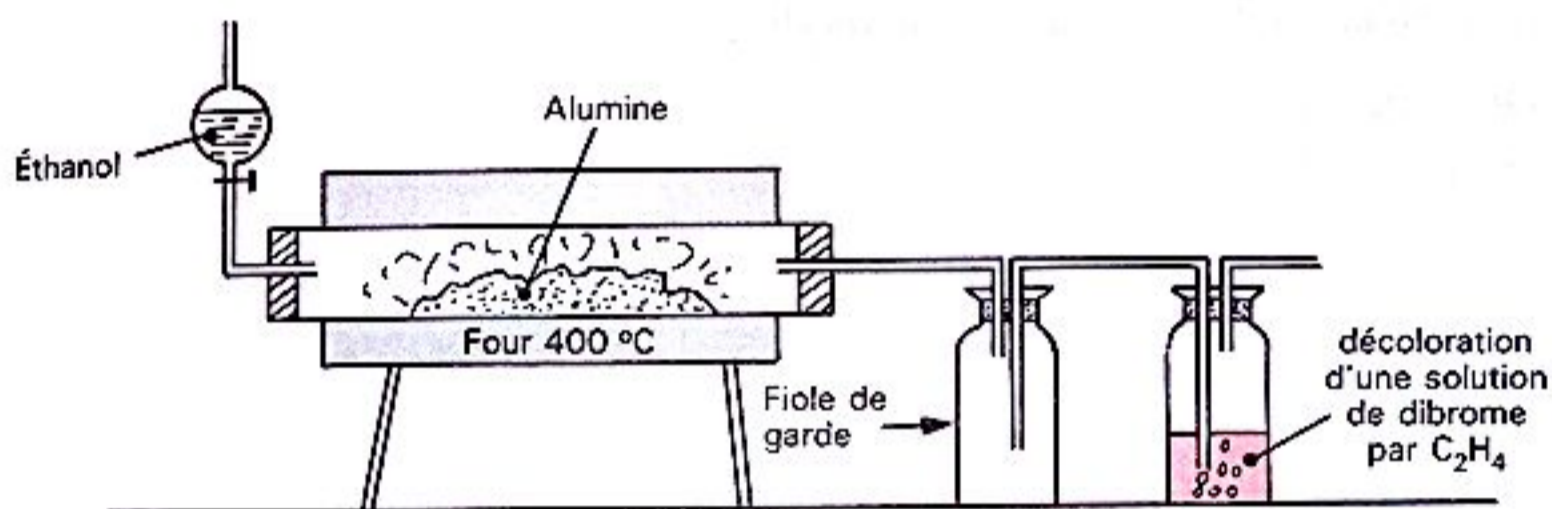
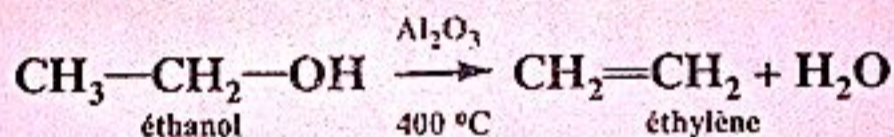


Fig. 2



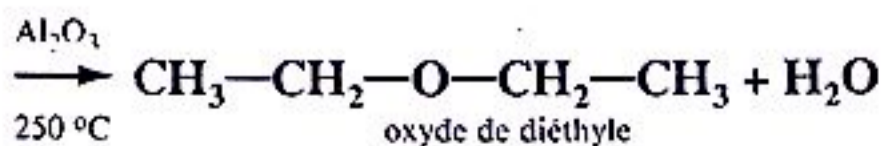
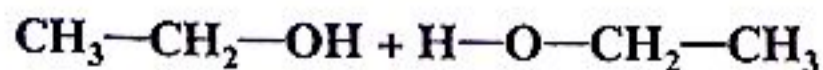
C'est la réaction inverse de l'hydratation de l'éthylène.

- De manière générale, la déshydratation catalytique à température élevée conduit à des alcènes, que l'alcool soit primaire, secondaire ou tertiaire. Les alcools tertiaires se déshydratent plus facilement (dès 200 °C).

b) Déshydratation intermoléculaire : elle conduit à un éther-oxyde

Elle se produit à une température moins élevée.

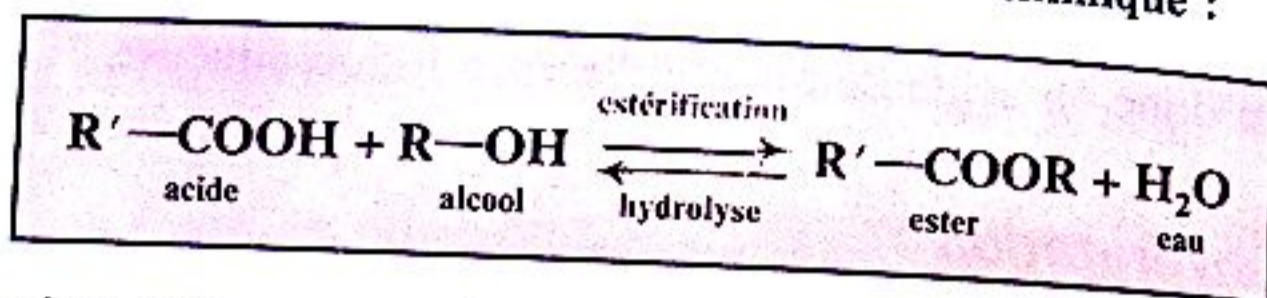
- Exemple :



3. Estérification

a) Définition

C'est la réaction, limitée par la réaction inverse d'hydrolyse, d'un acide carboxylique avec un alcool, conduisant à un équilibre chimique :

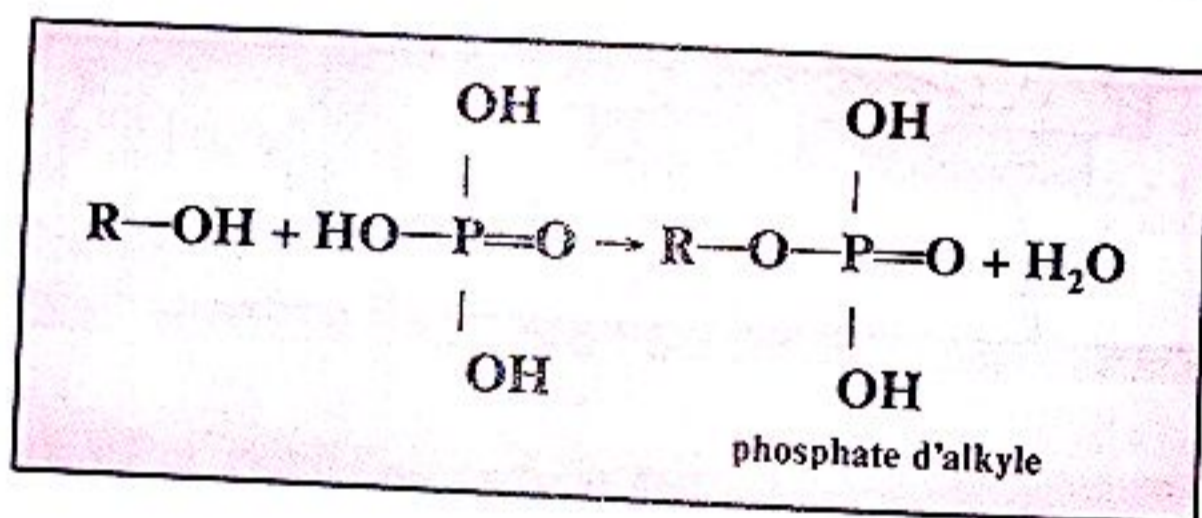


Cette réaction déjà vue en classe de 1^{re} sera étudiée avec les acides carboxyliques (chap. 14).

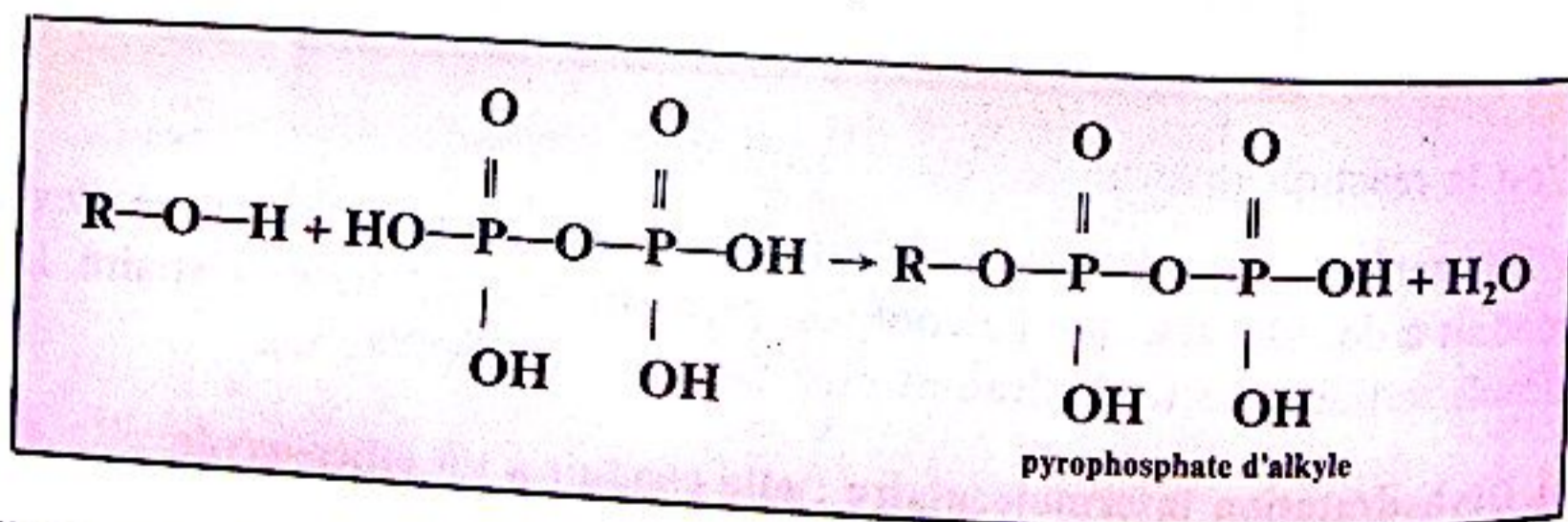
b) Obtention des phosphates d'alkyle

On peut les considérer comme des esters :

— de l'acide phosphorique H_3PO_4 :



— de l'acide pyrophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:

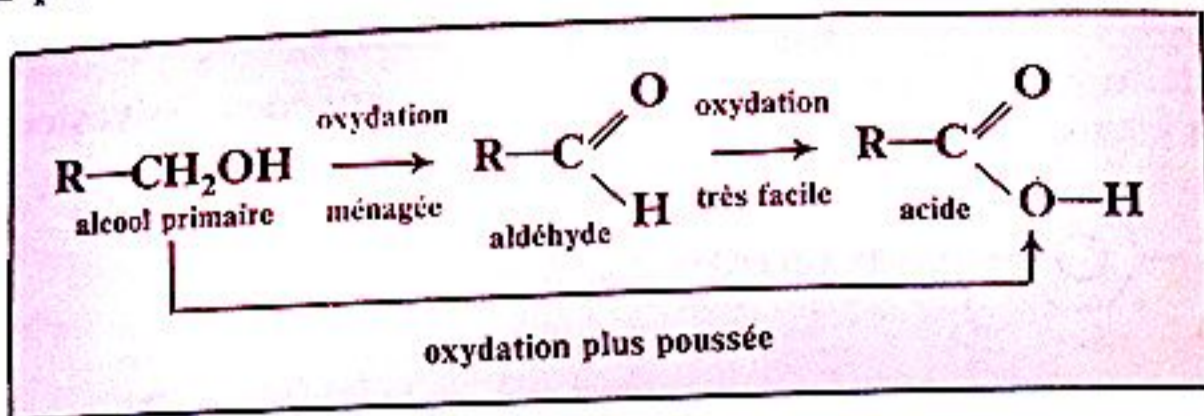


Ils jouent un rôle essentiel dans le métabolisme.

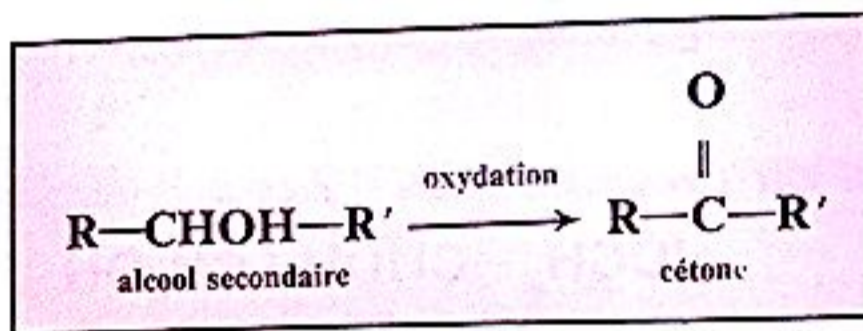
4. Oxydation des alcools

Elle sera vue en détail au chapitre 12. Retenez les résultats essentiels suivants :

- Alcools primaires



- Alcools secondaires



- Alcools tertiaires

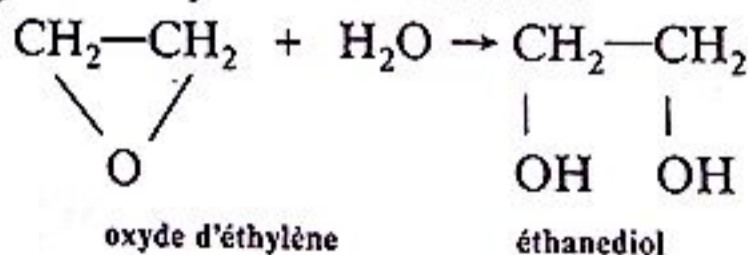
Ils résistent à une oxydation ménagée.

D. POLYALCOOLS (OU POLYOLS)

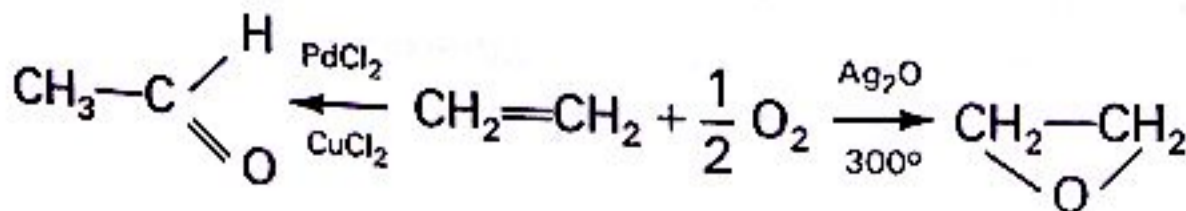
1. Le glycol ou éthanediol : HO—CH₂—CH₂—OH

a) Préparation

Hydratation de l'oxyde d'éthylène à l'autoclave

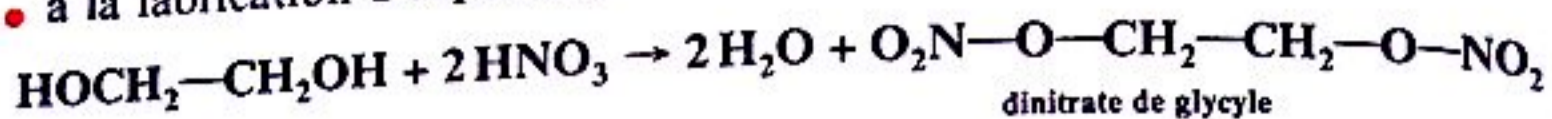


Remarque : l'oxyde d'éthylène ou époxyéthane résulte de l'oxydation de l'éthylène par le dioxygène de l'air en présence d'oxyde d'argent (alors que l'oxydation en présence de PdCl₂ et de CuCl₂ conduit à l'éthanal) :

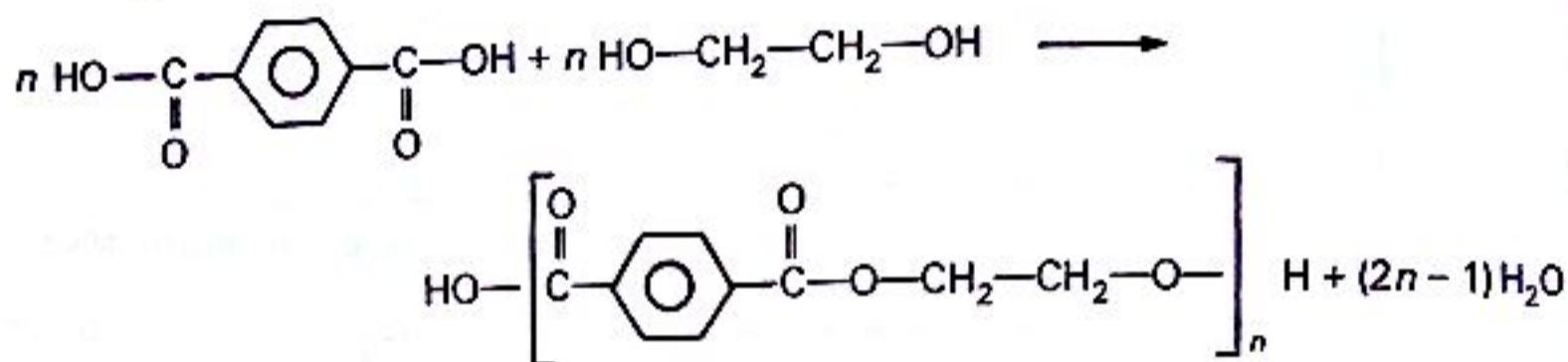


b) Utilisations

- comme antigel;
- à la fabrication d'explosifs;



- à l'obtention de macromolécules; notamment des polyesters comme le Tergal :



2. Le glycérol ou propanetriol-1,2,3 :

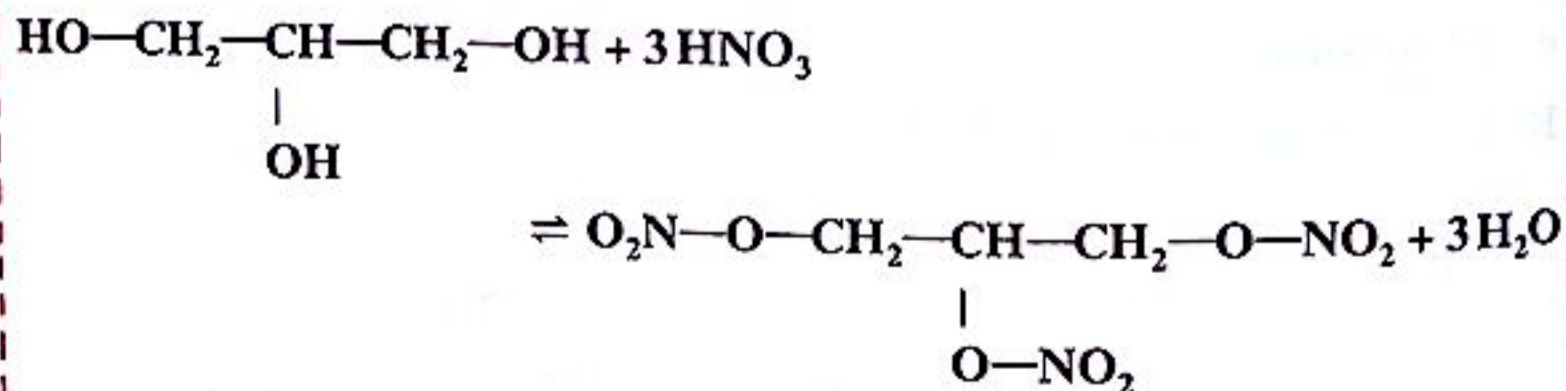


a) Particularité

- C'est un triol car il possède 3 fonctions alcools.
- Selon les cas, il conduit à des mono, à des di, ou à des triesters ainsi qu'à des polyesters.

b) La « nitroglycérine »

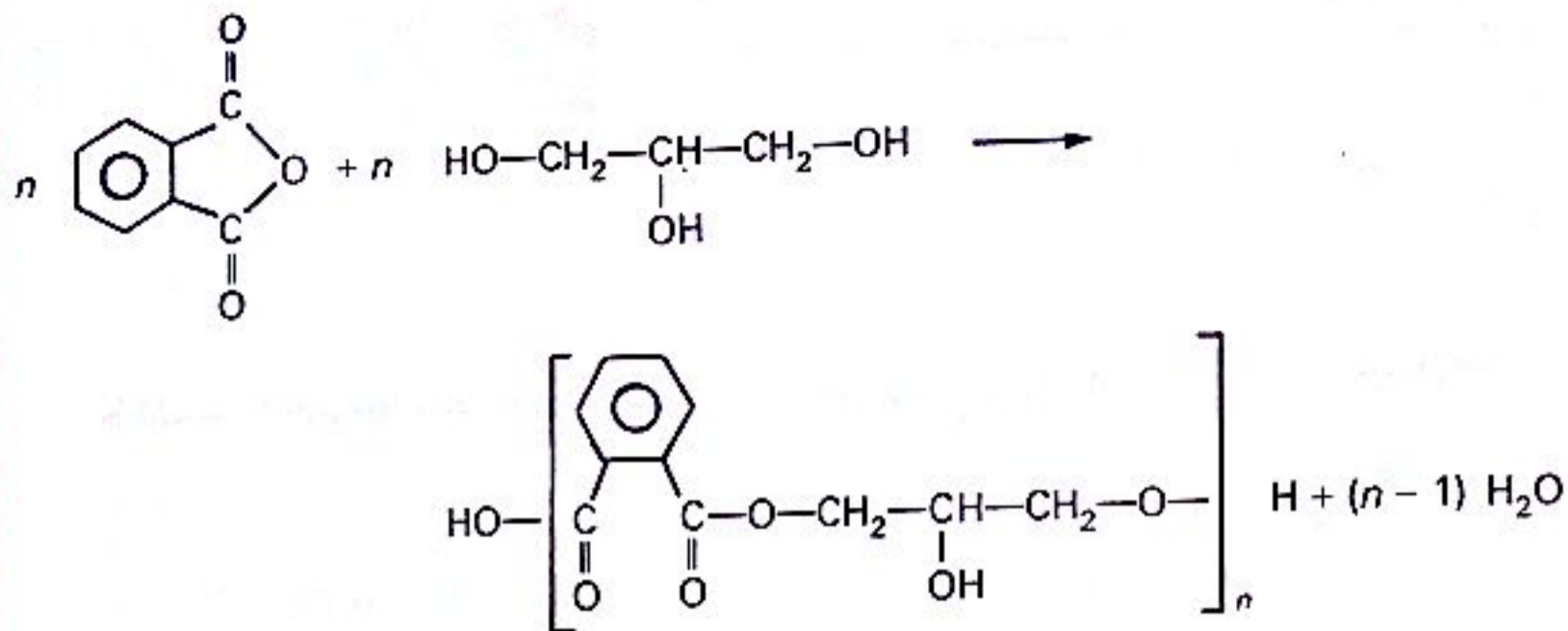
- C'est le nom impropre du trinitrate de glycéryle, triester de l'acide nitrique et du glycérol :



- Il s'agit d'un explosif particulièrement brisant, explosant au moindre choc; on le stabilise en l'absorbant par une poudre inerte. On obtient ainsi la dynamite.

c) Les laques glycérophtaliques

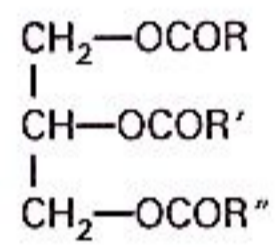
Ce sont des polyesters résultant de la condensation du glycérol avec l'anhydride phtalique. Dans un premier temps il se forme des chaînes macromoléculaires.



Puis celles-ci subissent un pontage du fait de la réaction de l'anhydride phtalique avec les groupes —OH restants des groupes glycéryle.

d) Les corps gras

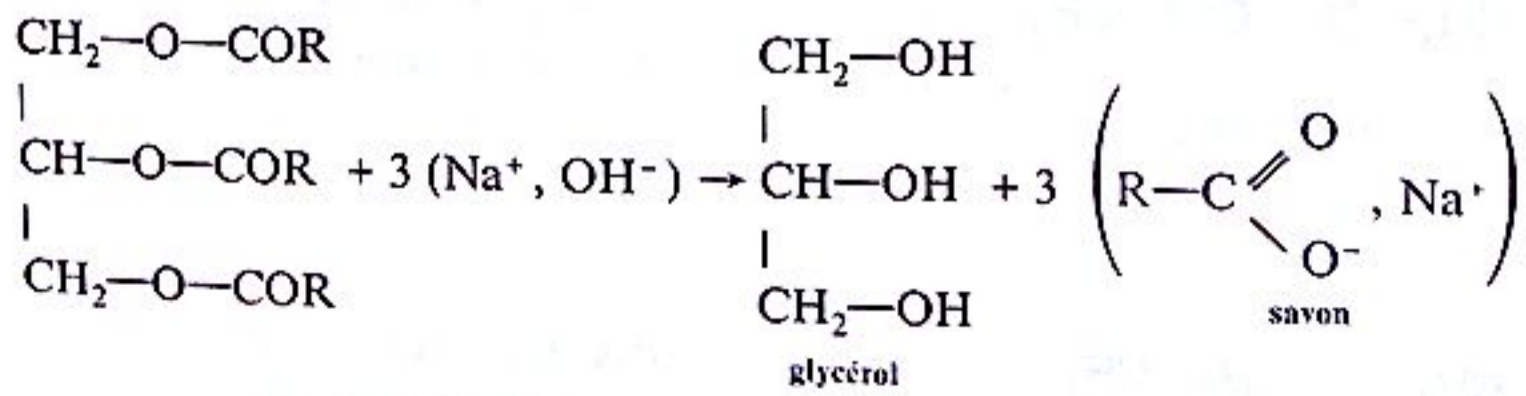
Ce sont essentiellement des triesters du glycérol et d'acides carboxyliques R—COOH, en général à longue chaîne (saturée ou non), appelés **acides gras**. Ils répondent à la formule :



Exemples d'acides gras :

- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$: acide butyrique (butanoïque)
- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$: acide stéarique
- $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$: acide oléique (insaturé)

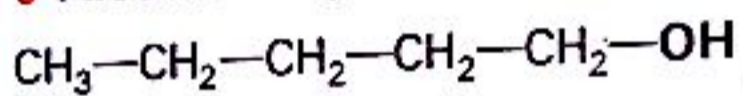
L'hydrolyse des corps gras permet d'obtenir le glycérol. La réaction d'hydrolyse est lente, réversible, et conduit à un équilibre. On a une réaction beaucoup plus rapide et totale en traitant le triester par une solution de soude ou de potasse. La réaction prend alors le nom de **saponification** car elle conduit aux savons :



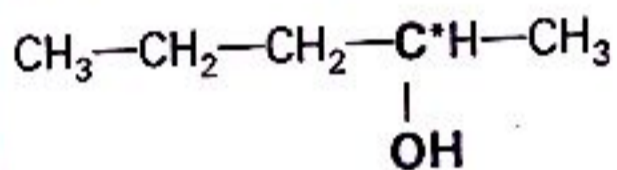
****Problème n° 11-1. Isomérisie, nomenclature et classe d'alcools.**

Rechercher les différents alcools isomères de formule générale $C_5H_{12}O$. Donner leur formule développée, leur nom et préciser leur classe.
Distinguer les différents types d'isomérisie rencontrés.

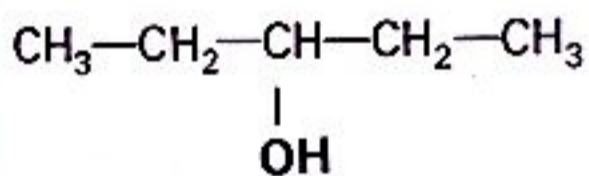
• **Alcools à squelette linéaire :**



pentanol-1 (alcool primaire)

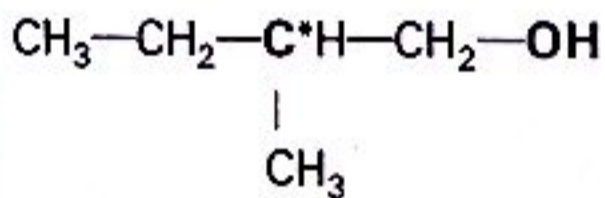


pentanol-2 (alcool secondaire)

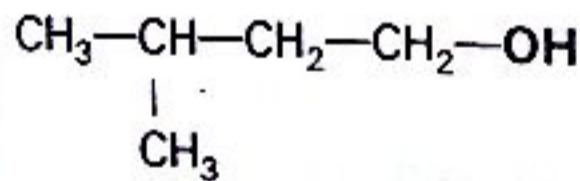


pentanol-3 (alcool secondaire)

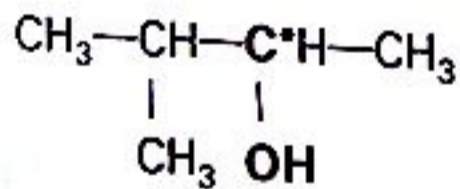
• **Alcools à squelette ramifié :**



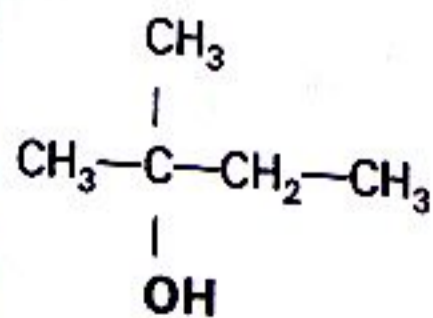
méthyl-2 butanol-1
(alcool primaire)



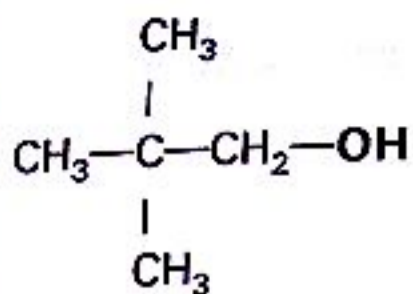
méthyl-3 butanol-1
(alcool primaire)



méthyl-3 butanol-2
(alcool secondaire)



méthyl-2 butanol-2
(alcool tertiaire)



diméthyl-2,2 propanol-1
(alcool primaire)

• Différents types d'isomérie.

1° **Isomérie de squelette** : les 3 premiers alcools ont un squelette linéaire, les 4 suivants ont un squelette ramifié avec une seule ramification méthyle, et le dernier un squelette avec 2 ramifications méthyle.

2° **Isomérie de position** : par exemple, les 3 premiers alcools possèdent le même squelette, mais la position du groupe hydroxyle est différente (en - 1, - 2 ou - 3).

3° **Isomérie optique ou énantiomérie.**

Il s'agit d'un cas de stéréoisomérie présentée par les alcools possédant un **atome de carbone asymétrique** qui rend leur molécule **chirale** (voir chapitre 10). C'est le cas du pentanol-2; du méthyl-2 butanol-1 et du méthyl-3 butanol-2; observez le carbone asymétrique.

****Problème n° 11-2.** Préparation d'alcools par hydratation d'alcènes.

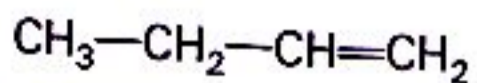
1° Quels sont les différents alcènes isomères répondant à la formule C_4H_8 ?

2° On effectue l'hydratation en milieu sulfurique de ces différents isomères. Préciser dans chaque cas :

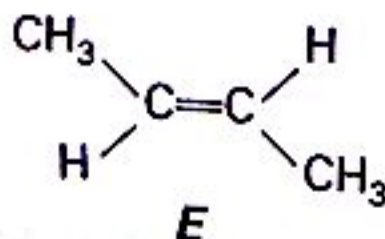
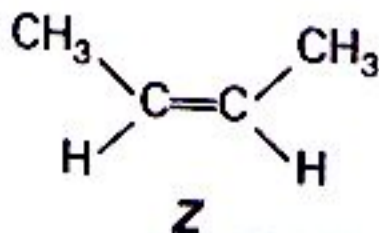
- quels sont les alcools susceptibles de se former ;
- quel est l'isomère prépondérant obtenu.

1° Les alcènes isomères de formule C_4H_8 sont :

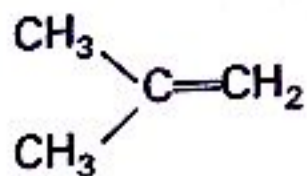
a) le butène-1 :



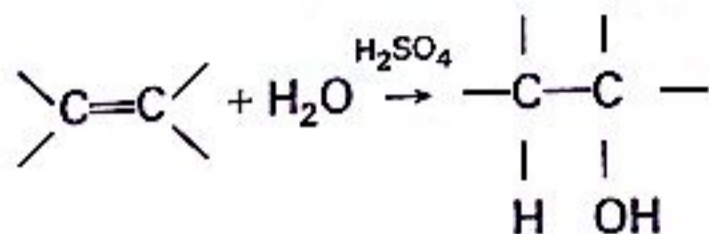
b) les butènes-2 *Z* et *E* isomères géométriques :



c) le méthylpropène :



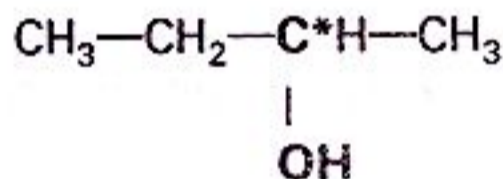
2° L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool par fixation de H et OH sur les atomes de carbone doublement liés :



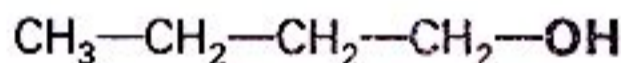
On notera que le groupe OH peut se fixer sur l'un ou l'autre des 2 atomes de carbone doublement liés, ce qui peut engendrer éventuellement 2 alcools isomères de position. On sait que l'alcool obtenu de manière prépondérante est celui qui résulte de la **fixation du groupe OH sur le carbone le moins hydrogéné.**

L'alcool majoritaire est donc celui dont la classe est la plus élevée. D'où les résultats :

a) on obtient le butanol-2 :

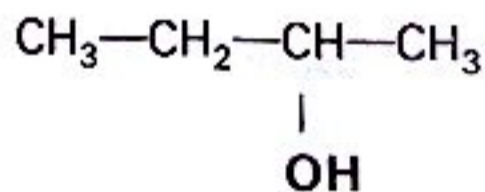


très majoritaire par rapport au butanol-1 :



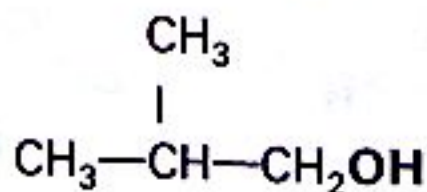
Remarque : le butanol-2 possède un atome de carbone asymétrique.

b) Que l'on parte de l'isomère Z ou de l'isomère E, et que l'on fixe le groupe OH sur le carbone n° 2 ou n° 3, on obtient le même alcool, le butanol-2

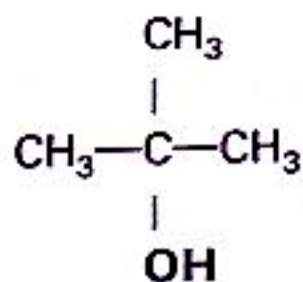


c) Ici deux alcools sont susceptibles de se former :

— le méthylpropanol-1 (alcool primaire) :



— le méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire) :



C'est ce dernier, dont la classe est la plus élevée, qui se forme de façon prépondérante.

****Problème n° 11-3.** Action du sodium sur un alcool.

On fait réagir 4,5 g d'un alcool saturé inconnu sur du sodium en excès en recueillant le gaz qui se dégage dans une éprouvette retournée sur une cuve à mercure.

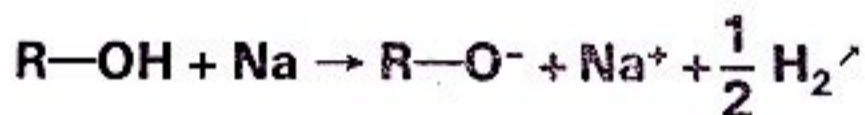
a) Écrire l'équation de la réaction et préciser la nature du gaz formé.

b) Sachant que le gaz recueilli occupe un volume (mesuré dans les conditions normales) de 840 cm³, en déduire la formule brute de l'alcool étudié. Quelles sont les formules développées possibles pour cet alcool?

Masses atomiques molaires (en g · mol⁻¹) :

$$\text{H} : 1; \quad \text{C} : 12; \quad \text{O} : 16.$$

a) L'action du sodium sur un alcool s'écrit :



Le gaz dégagé est le dihydrogène.

b) L'équation précédente montre qu'une mole d'alcool conduit à 0,5 mole de dihydrogène. Or 840 cm³ correspondent à :

$$\frac{840}{22400} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mole de dihydrogène.}$$

On a donc traité par le sodium une quantité double d'alcool, soit : 7,5 · 10⁻² mole. La masse molaire de l'alcool étudié vaut donc :

$$M = \frac{4,5}{7,5 \cdot 10^{-2}} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La formule brute de l'alcool étant C_nH_{2n+2}O, on peut exprimer M en fonction de n :

$$D'o\grave{u} : n = \frac{60 - 18}{14} = 3$$

La formule brute de l'alcool est donc C_3H_8O . Deux formules d\`evelopp\`ees sont alors possibles :

- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$: propanol-1.
- $CH_3-CHOH-CH_3$: propanol-2.

****Probl\`eme n\`o 11-4.** Oxydation et deshydratation; alcools isom\`eres.

On dispose de 2 alcools isom\`eres A et B r\`epondant \`a la formule $C_4H_{10}O$.

Une solution de dichromate de potassium en milieu acide est sans action sur A \`a froid, alors que B est oxyd\`e par un exc\`es de ce r\`eactif en un d\`eriv\`e C ne pr\`esentant pas de propri\`et\`es acides.

La deshydratation intramol\`eculaire de A conduit \`a un alc\`ene unique alors que celle de B conduit \`a un m\`elange d'alc\`enes.

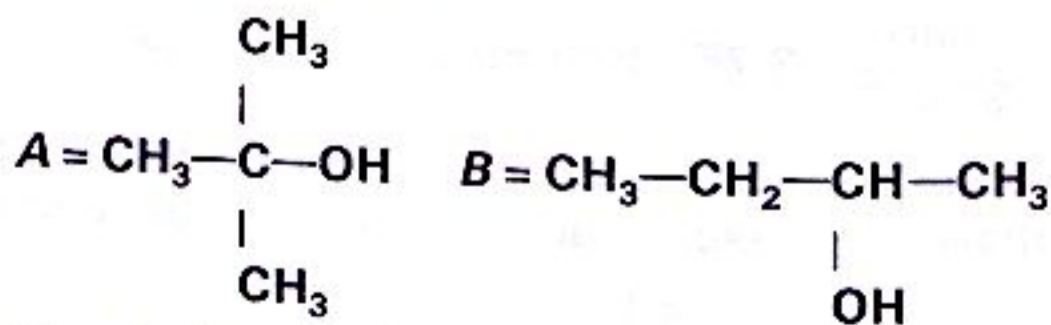
- a) D\`eduire de ces donn\`ees les formules d\`evelopp\`ees des alcools A et B.
- b) Pr\`eciser la formule du d\`eriv\`e C.
- c) Quels sont les alc\`enes fournis par la deshydratation de A et B?

a) Utiliser les rappels de cours du paragraphe C. 4 pour en d\`eduire que :

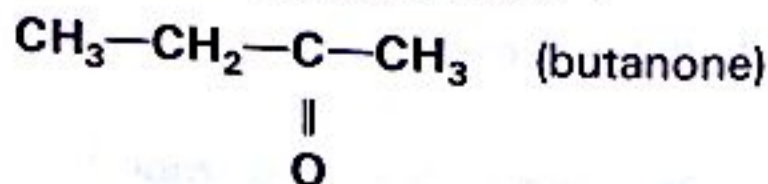
— A est un alcool tertiaire (il n'est pas oxyd\`e \`a froid) ;

— B est un alcool secondaire (car un alcool primaire conduirait par oxydation pouss\`ee \`a un acide carboxylique).

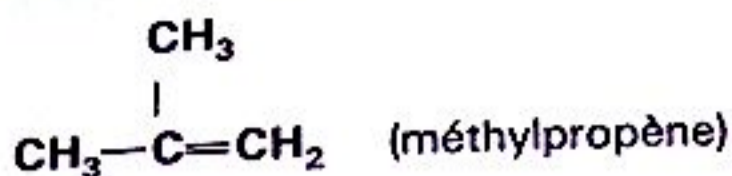
D'o\`u les formules d\`evelopp\`ees :



b) L'oxydation de B conduit \`a la c\`etone C :



c) La déshydratation intramoléculaire de A conduit à un alcène unique :

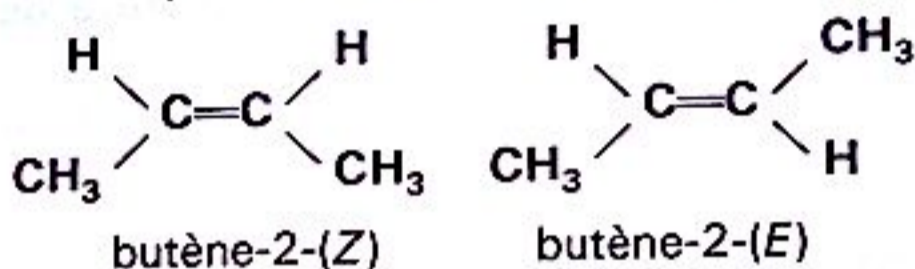


Celle de B peut conduire à 2 isomères de position suivant que le groupe $-\text{OH}$ s'élimine avec un atome d'hydrogène appartenant au groupe $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-$. On obtient ainsi :

— le butène-1 : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

— le butène-2 : $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Mais ce dernier composé existe sous 2 configurations différentes :



*****Problème n° 11-5.** Hydratation d'un alcène conduisant à un alcool chiral.

Un hydrocarbure présente une composition en masse de 85,7 % de carbone et 14,3 % d'hydrogène. Sa masse molaire est voisine de $70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1° Déterminer sa formule brute. Déterminer ensuite les formules développées possibles sachant que cet hydrocarbure est un alcène.

2° Cet alcène a une chaîne carbonée sans ramification et son hydratation conduit à un alcool de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ possédant un carbone asymétrique.

— Établir la formule développée de cet alcool.

— Donner son nom et sa classe.

— Donner les représentations spatiales des deux configurations correspondant à chaque énantiomère.

3° Au cours de l'hydratation de l'alcène, il peut se former également un autre alcool n'ayant pas de carbone asymétrique et capable par oxydation ménagée de donner une cétone. Montrer que cette remarque permet de déterminer la formule de l'alcène dont on donnera le nom.

1° Soit C_xH_y la formule de l'hydrocarbure.
 Exprimons la composition élémentaire en masse de cet hydrocarbure :

$$\% C = \frac{12x}{M} = \frac{85,7}{100}; \quad \% H = \frac{y}{M} = \frac{14,3}{100}$$

$$\frac{12x}{85,7} = \frac{y}{14,3} = \frac{M}{100}$$

D'où

$$\begin{cases} x = \frac{70 \cdot 85,7}{12 \cdot 100} = 4,99 \\ y = \frac{14,3 \cdot 70}{100} = 10,01 \end{cases}$$

x et y étant des nombres entiers, la formule brute de l'hydrocarbure est C_5H_{10} .

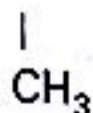
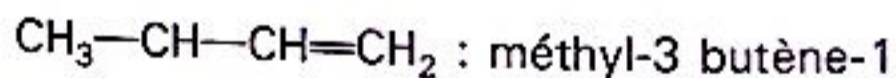
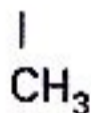
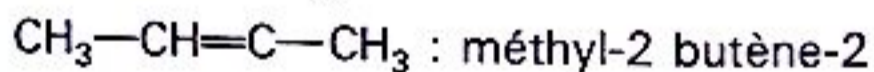
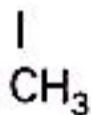
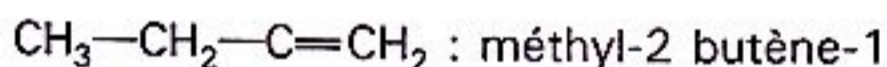
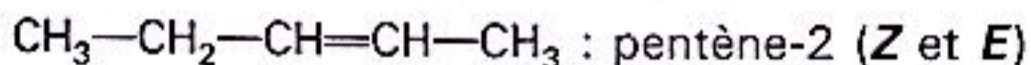
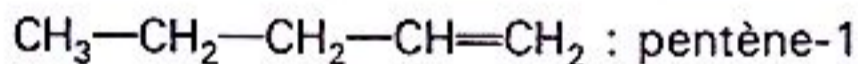
On vérifie bien qu'elle peut correspondre à celle d'un alcène dont la formule générale est C_nH_{2n} .

Formules développées possibles

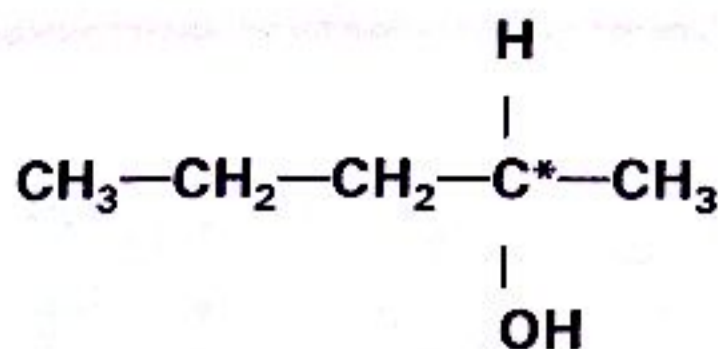
Tenons compte des différentes causes d'isomérisation :

- isomérisation de squelette (linéaire ou ramifié) ;
- isomérisation de position (de la double liaison) ;
- éventuellement isomérisation de configuration (Z ou E) de la double liaison, ou isomérisation de configuration d'un carbone asymétrique.

D'où les différentes formules possibles :



2° Les 3 dernières formules peuvent être écartées car elles présentent une ramification (le groupe $-CH_3$). L'alcool résultant de l'hydratation de l'alcène, possédant un carbone asymétrique, peut être obtenu, soit à partir du pentène-1, soit à partir des deux pentène-2 (Z ou E), par fixation du groupe $-OH$ sur le carbone-2. Sa formule développée est :



dans laquelle le carbone en position 2 porte 4 groupes différents. Il s'agit du **pentanol-2**. Représentation spatiale des 2 énantiomères (fig. 3).

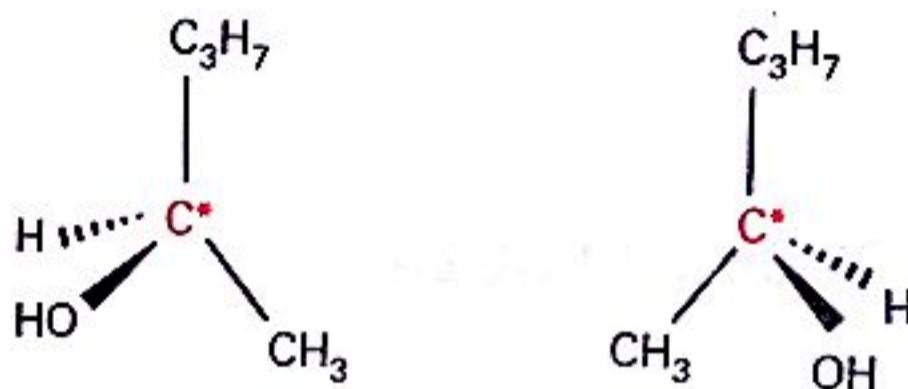
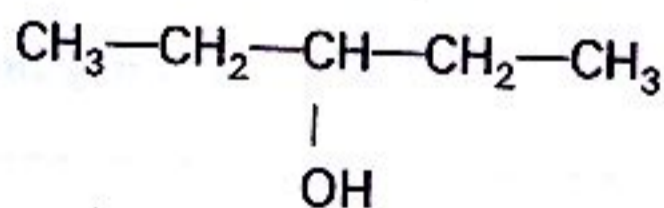


Fig. 3

3° Pour obtenir une cétone par oxydation ménagée d'un alcool, il faut partir d'un **alcool secondaire**.

Recherchons si le second alcool résultant de l'hydratation de l'alcène est bien un alcool secondaire.

Ce n'est pas le cas si l'on part du pentène-1 qui, outre l'alcool précédent, fournit (de manière minoritaire) un alcool primaire. En revanche, si l'on part des pentène-2 (*Z* ou *E*), le second alcool obtenu par fixation du groupe —OH sur le carbone n° 3 est bien un alcool secondaire :



On peut donc ainsi déterminer la formule de l'alcène étudié : il s'agit d'un **pentène-2**, mais on ne peut préciser s'il s'agit du stéréoisomère *Z* ou du stéréoisomère *E*.

OXYDATION DES ALCOOLS ALDÉHYDES ET CÉTONES

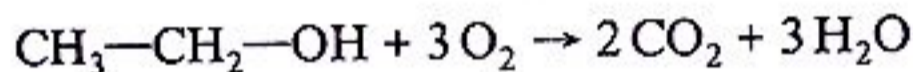
RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

A. OXYDATION DES ALCOOLS

1. *Oxydation totale ou combustion*

Comme toute substance organique, les alcools, en présence d'un excès de dioxygène ou d'air, peuvent subir une combustion complète.

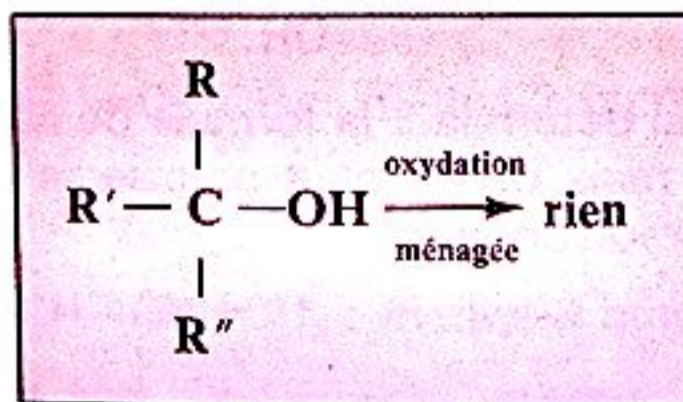
Exemple



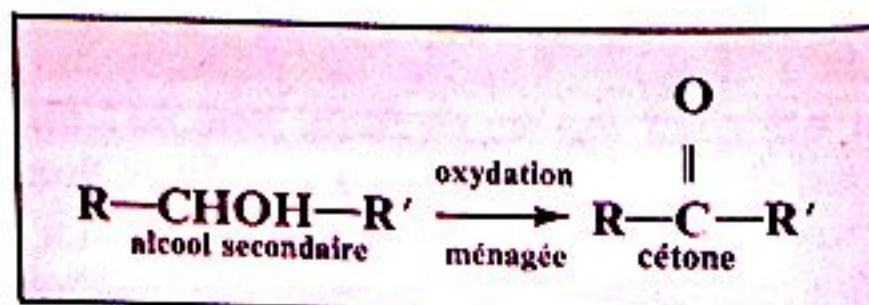
2. *Oxydation ménagée des alcools*

a) Les résultats à retenir

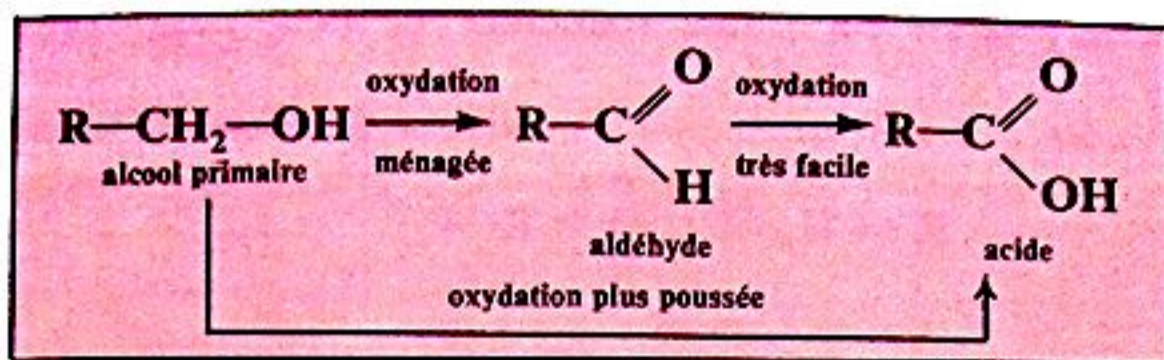
- Un alcool tertiaire n'est pas touché par les oxydants :



- Un alcool secondaire est oxydé en cétone :



- Un alcool primaire est d'abord oxydé en aldéhyde, ensuite en acide carboxylique :

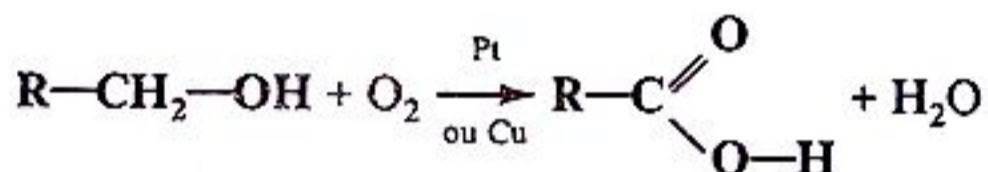
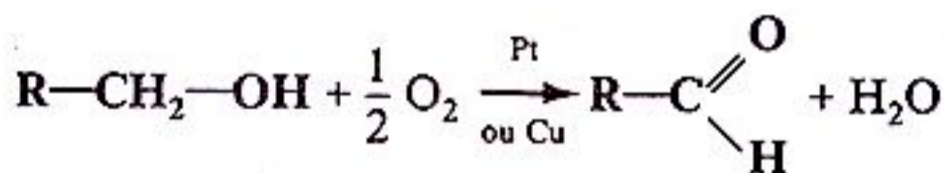


Remarque : les aldéhydes sont très sensibles à l'oxydation de sorte qu'il est difficile de s'arrêter au stade aldéhyde lors de l'oxydation d'un alcool primaire.

Conseil pratique : reprenez impérativement ces résultats; ils vous permettront de reconnaître la classe d'un alcool dans les problèmes.

b) Les procédés d'oxydation ménagée et de déshydrogénation des alcools

- L'oxydation catalytique par le dioxygène de l'air :



Elle conduit à un mélange d'aldéhyde et d'acide carboxylique au départ d'un alcool primaire comme le montre l'expérience de la *lampe sans flamme* (fig. 1).

le papier imbibé de réactif de Schiff devient rouge violacé (formation d'éthanal)

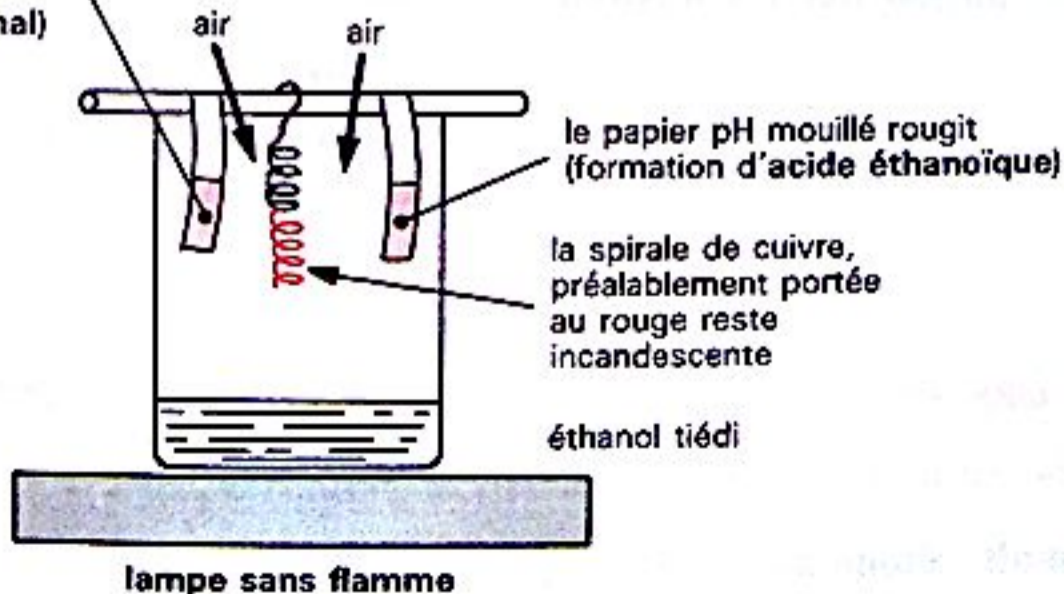


Fig. 1

• **La déshydrogénation catalytique sur cuivre :**

— c'est la meilleure méthode pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde; celui-ci étant produit en milieu réducteur ne peut être oxydé en acide (fig. 2) :

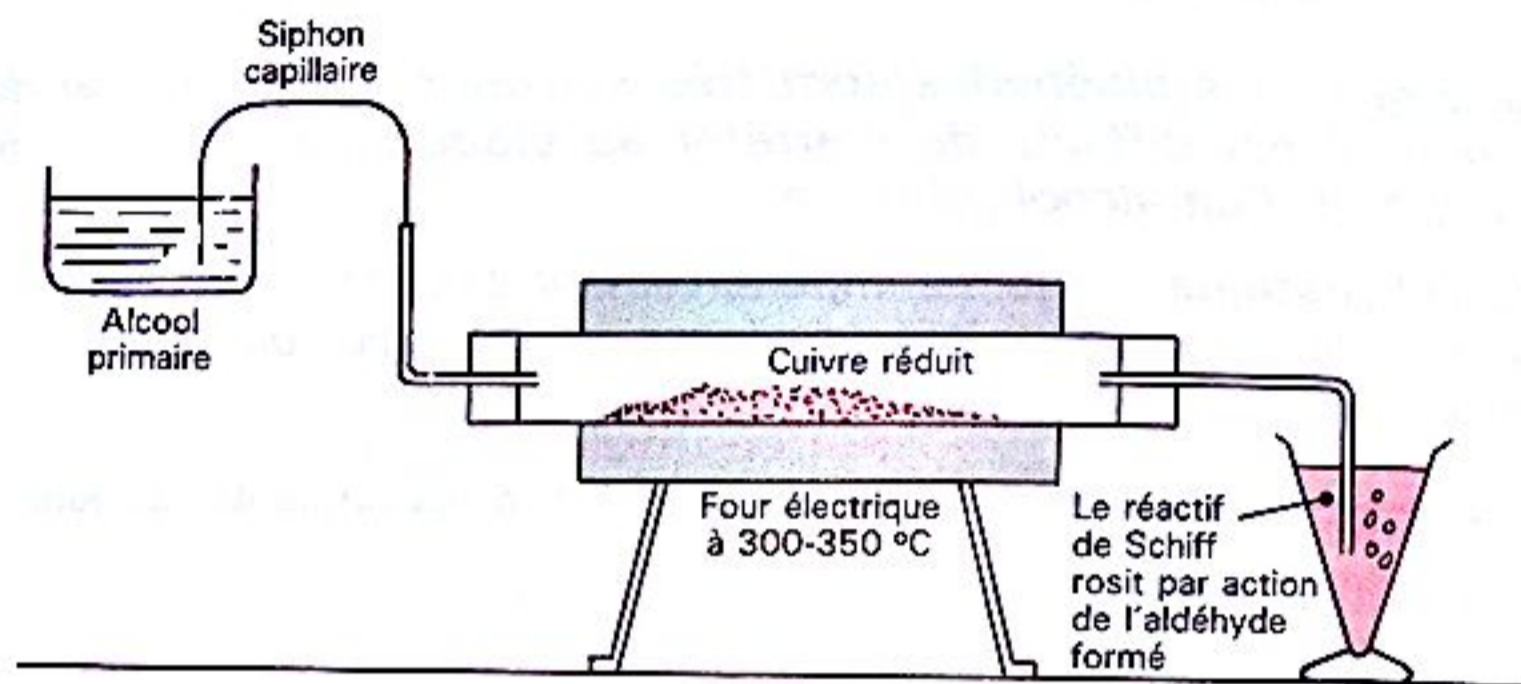
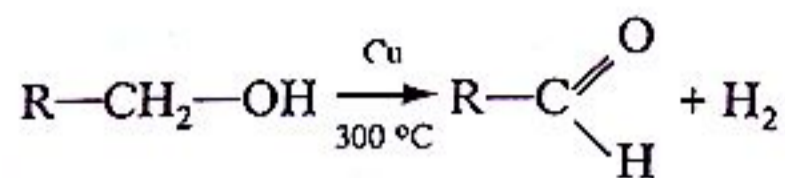
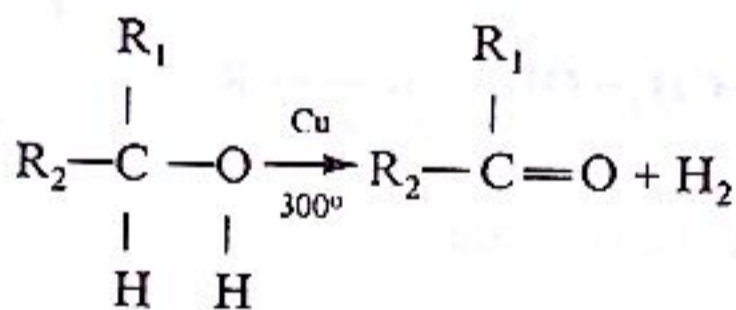


Fig. 2

— un alcool secondaire est déshydrogéné en cétone :



— un alcool tertiaire, ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur le carbone fonctionnel ne peut être déshydrogéné.

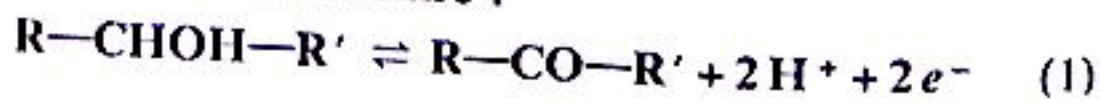
• **L'oxydation par les oxydants classiques :**

Un certain nombre d'oxydants classiques, comme l'ion permanganate MnO_4^- ou l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide, oxydent les alcools dès la température ambiante.

3. Les équations des réactions d'oxydation des alcools

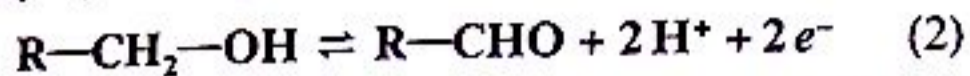
a) Les couples oxydant/réducteur à connaître

• **Couple cétone-alcool secondaire :**



Remarque : on écrit ici la demi-équation électronique dans le sens correspondant à l'oxydation du réducteur puisqu'on souhaite oxyder l'alcool. Retenez que l'on place toujours les électrons du côté de l'oxydant du couple.

- couple aldéhyde/alcool primaire :

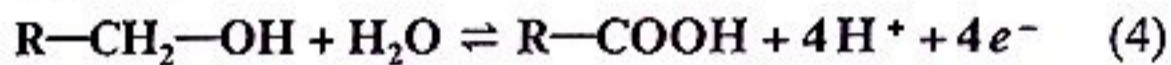


- couple acide carboxylique/aldéhyde :

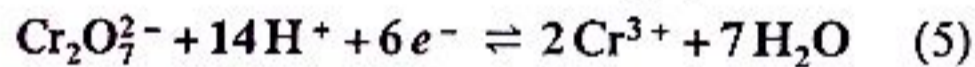


- couple acide carboxylique/alcool primaire :

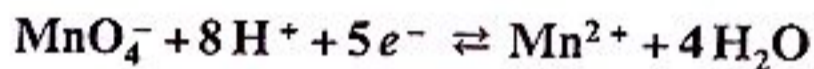
La demi-équation électronique s'obtient soit directement, soit en effectuant la somme (2) + (3) :



- couple ion dichromate/ion chrome III : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



- couple ion permanganate/ion manganèse : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



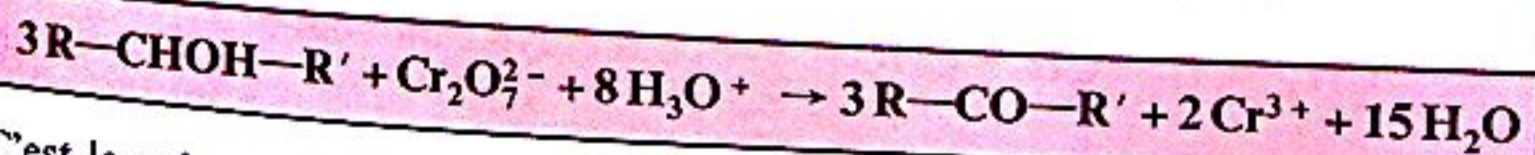
Conseil pratique : sachez établir ces demi-équations électroniques. Pour les équilibrer :

- on applique d'abord le principe de la conservation des éléments (si l'hydrogène est en excès au premier membre, on fait apparaître des ions H^+ au second ; si l'oxygène est en défaut, on ajoute des molécules d'eau) ;
- puis on applique le principe de la conservation des charges en ajoutant le nombre d'électrons nécessaires (toujours du côté de l'oxydant).

b) Les équations des réactions d'oxydo-réduction

- Oxydation d'un alcool en dérivé carbonylé par les ions dichromate en milieu sulfurique.

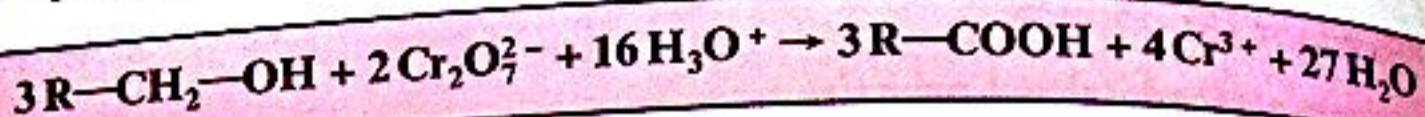
Elle s'obtient en ajoutant membre à membre les demi-équations électroniques (1) et (5), après avoir multiplié la première par 3 pour éliminer les électrons ;



C'est la même équation que l'on oxyde :

- un alcool secondaire en cétone ($-\text{R}'$ est un groupe alkyle)
- un alcool primaire en aldéhyde ($-\text{R}'$ est un atome H).

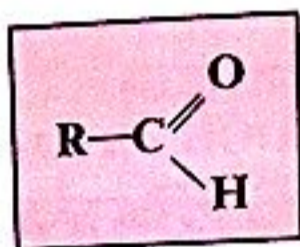
- Oxydation d'un alcool primaire en acide carboxylique.
L'équation-bilan s'obtient ici en effectuant la somme $3 \times (4) + 2 \times (5)$.



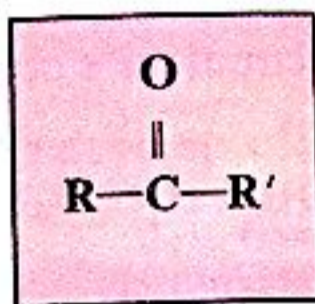
B. CARACTÉRISATION DES ALDÉHYDES ET CÉTONES

1. Définition, nomenclature

a) Définition :

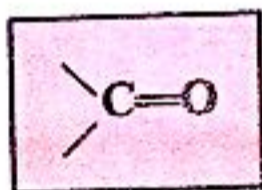


aldéhyde



cétone

Ils possèdent en commun le groupe carbonyle :



(d'où leur nom de dérivés carbonylés) mais le carbone fonctionnel des aldéhydes porte un atome d'hydrogène.

b) Nomenclature :

Le nom des aldéhydes et des cétones s'obtient à partir de celui des alcanes correspondants en remplaçant la terminaison *ane* respectivement par les terminaisons *al* et *one*. Dans le cas des aldéhydes, l'atome C du groupe carbonyle porte forcément le n° 1. Dans le cas des cétones, on précise la place du groupe carbonyle par un numéro qui doit être le plus petit possible.

Exemples : $H-CHO$: méthanal; CH_3-CHO : éthanal

Formule	Nom
CH_3-CH_2-CHO	propanal
$CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CHO$	méthyl-2 butanal
$CH_3-CO-CH_3$	propanone
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	pentanone-2

2. Le test à la dinitro-2,4 phénylhydrazine

C'est une réaction commune aux aldéhydes et aux cétones permettant de caractériser le groupe carbonyle >C=O (fig. 3).

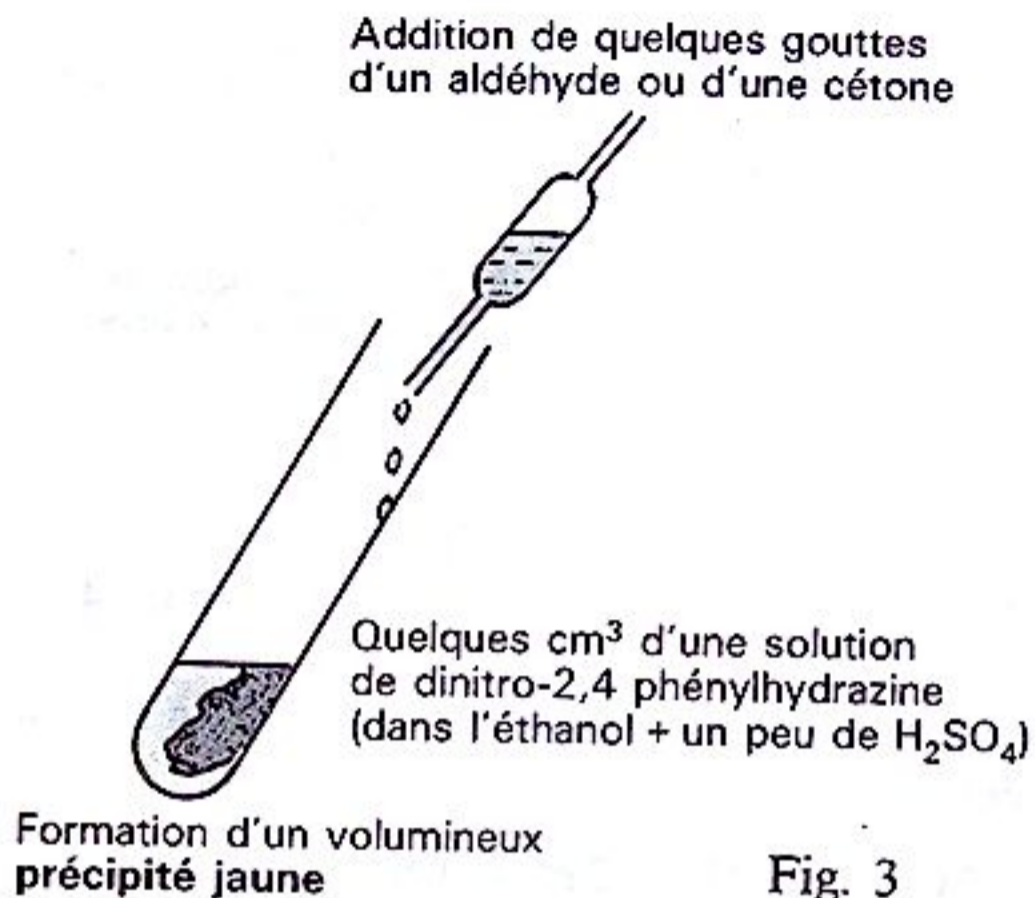
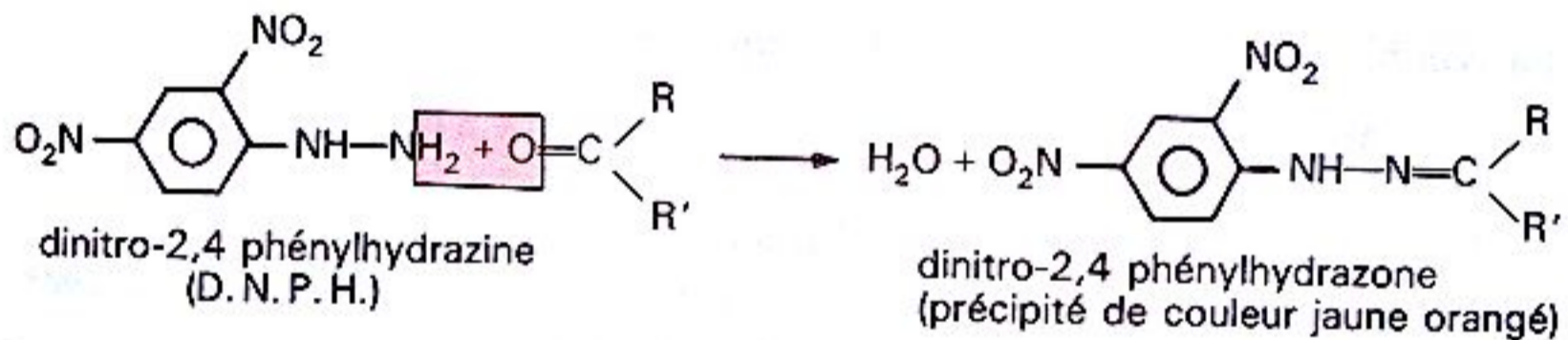


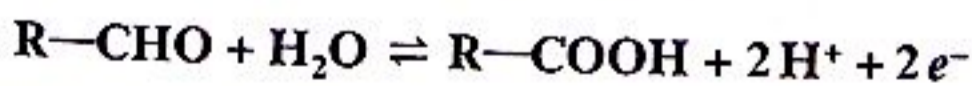
Fig. 3



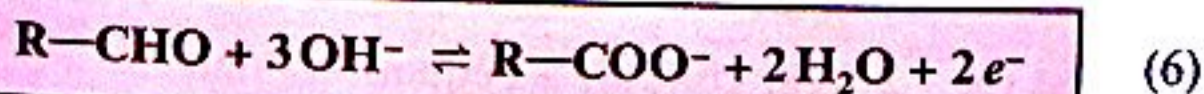
3. Le caractère réducteur des aldéhydes

Les aldéhydes se distinguent des cétones par la facilité avec laquelle ils sont oxydés, ce qui leur confère des propriétés réductrices.

Ils peuvent en effet être oxydés en acides carboxyliques. Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est le couple $\text{R}-\text{COOH}/\text{R}-\text{CHO}$ dont la demi-équation électronique s'écrit, en milieu acide :



En milieu basique, cette demi-équation devient :



C'est cette dernière qui intervient avec les deux réactifs suivants (*que vous devez connaître*) et qui mettent en évidence le caractère réducteur des aldéhydes.

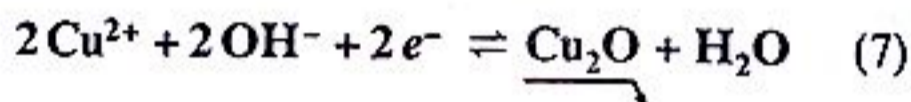
a) La liqueur de Fehling

C'est une solution bleue qui contient l'ion Cu^{2+} complexé. Ces ions Cu^{2+} sont réduits par les aldéhydes à l'état d'oxyde de cuivre I : Cu_2O qui forme un précipité rouge brique (fig. 4).

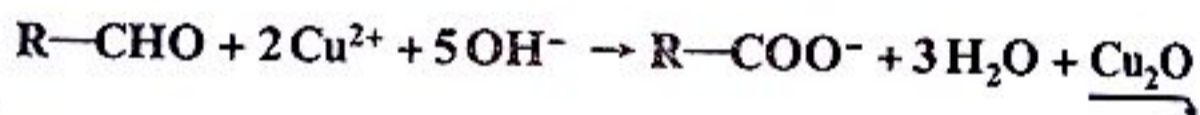


Fig. 4

Demi-équation électronique du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ en milieu basique (sous forme simplifiée) :



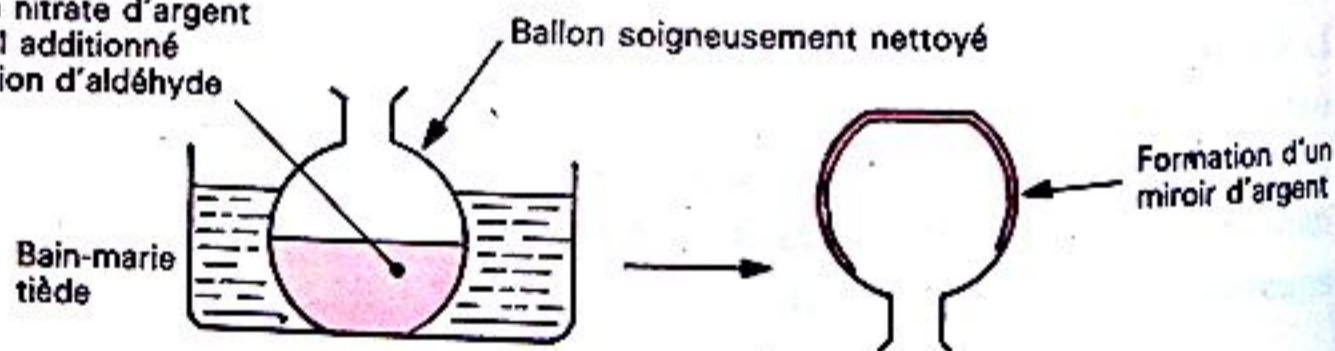
La combinaison (6) + (7) conduit à l'équation-bilan :



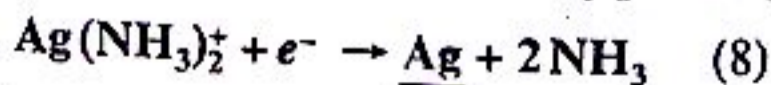
b) Le nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens)

Ce réactif contient l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; il est réduit par un aldéhyde en argent métal qui se dépose sous forme d'un miroir d'argent sur la paroi d'un récipient bien propre (fig. 5).

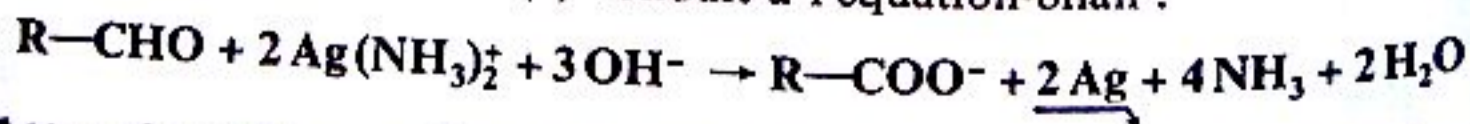
Solution de nitrate d'argent ammoniacal additionné d'une solution d'aldéhyde



Demi-équation électronique du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$:

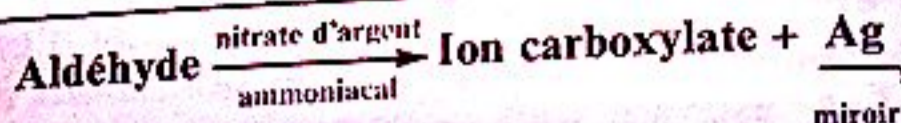
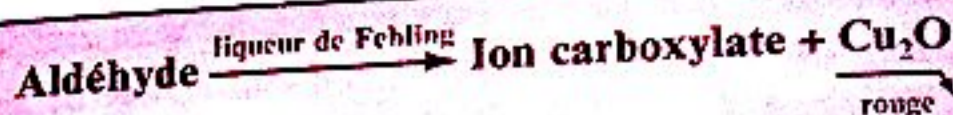


La combinaison (6) + 2 × (8) conduit à l'équation-bilan :



Attention : les oxydations des aldéhydes par la liqueur de Fehling et par le nitrate d'argent ammoniacal s'effectuent en milieu basique.

c) Résultats à retenir



Les aldéhydes possèdent également la propriété de colorer en rose le réactif de Schiff.

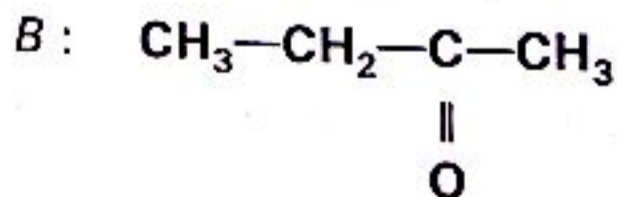
Problèmes résolus

*Problème n° 12-1. Identification d'un alcool.

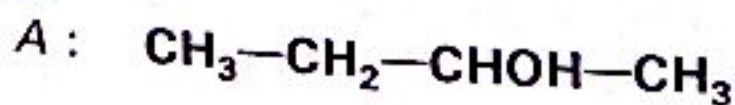
Un alcool *A* de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ est soumis à une oxydation ménagée par action du dichromate de potassium en milieu acide. Le dérivé organique *B* résultant donne un précipité jaune avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine (D.N.P.H.) et est sans action sur la liqueur de Fehling.

En justifiant votre réponse, identifier l'alcool *A* et son produit d'oxydation *B*.

- *B* réagissant avec la D.N.P.H., il possède un groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$; il peut s'agir d'un aldéhyde ou d'une cétone.
- *B* étant sans action sur la liqueur de Fehling n'est pas un aldéhyde; c'est donc une **cétone**. Il n'existe qu'une seule cétone possédant 4 atomes de carbone; c'est la **butanone** :



- Elle provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire; *A* est le **butanol-2** :



****Problème n° 12-2. Identification d'alcools isomères.**

Un alcool de formule brute $C_4H_{10}O$ a 4 isomères que l'on désignera par *A*, *B*, *C* et *D*. On dispose de 3 de ces isomères *A*, *B*, *C*.

1° On effectue avec chacun d'eux un essai d'oxydation par une solution de dichromate de potassium en milieu acide. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

	composé obtenu
<i>A</i>	A_1
<i>B</i>	rien
<i>C</i>	C_1

Tableau 1

	Test 1 : D.N.P.H.	Test 2 : liqueur de Fehling
A_1	positif	négatif
C_1	positif	positif

Tableau 2

Quel est des 4 isomères *A*, *B*, *C*, *D*, celui qui ne subit pas d'oxydation ménagée? Pourquoi?

2° On soumet ensuite les composés A_1 et C_1 aux deux tests dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Qu'observe-t-on dans le test 1? Quel groupe fonctionnel met-on en évidence? Quels sont les corps possédant ce groupe fonctionnel?

3° a) Quelle propriété met-on en évidence par le test 2? À quelle fonction du composé C_1 correspond ce test?

b) Sachant que la chaîne carbonée de C_1 ne comporte pas de ramification, quels sont sa formule développée et son nom?

c) Quels sont la formule développée et le nom de A_1 ?

4° Donner les formules développées des 4 isomères *A*, *B*, *C*, *D* et les nommer.

1° Les alcools tertiaires résistent à l'oxydation ménagée; **B** est donc un alcool tertiaire.

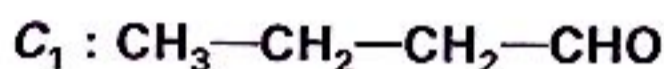
2° Dans le test 1, effectué avec la D.N.P.H., on observe la formation d'un précipité jaune de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

On met ainsi en évidence le **groupe carbonyle** $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ que l'on rencontre dans les **aldéhydes** $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ et dans les **cétones** $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$.

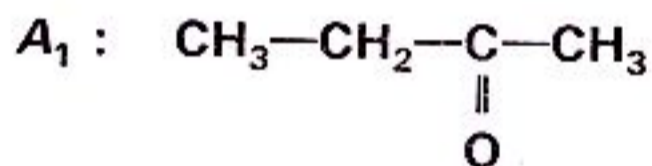
3° a) Le test à la liqueur de Fehling met en évidence les **propriétés réductrices des aldéhydes**.

C_1 possède donc une fonction **aldéhyde**.

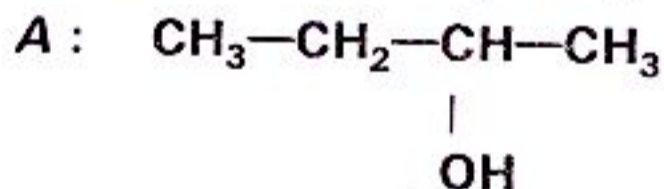
b) Puisque la formule de C_1 ne comporte pas de ramification, sa formule est celle du **butanal** :



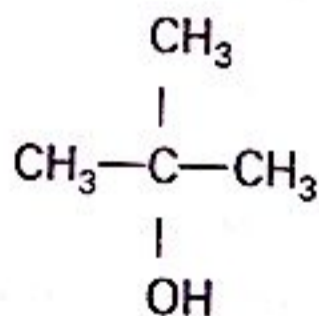
c) A_1 n'est pas un aldéhyde puisque le test à la liqueur de Fehling est négatif; comme le test à la D.N.P.H. est positif, c'est une **cétone**, dont la seule formule possible est celle de la **butanone** :



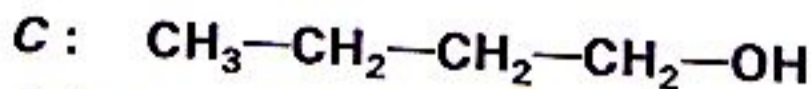
4° • A , conduisant à la cétone A_1 par oxydation ménagée est un **alcool secondaire** de même squelette que A_1 ; c'est le **butanol-2** :



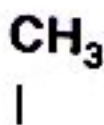
• B est un **alcool tertiaire**; c'est le **méthyl-2 propanol-2** :



• C conduisant au butanal est un **alcool primaire**, c'est donc le **butanol-1** :



• D qui n'a pas été soumis aux tests précédents est le 4^e isomère de cet alcool; c'est le **méthyl-2 propanol-1**, alcool primaire à chaîne ramifié :



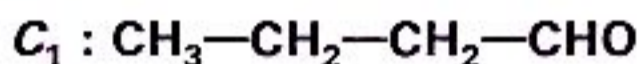
2° Dans le test 1, effectué avec la D.N.P.H., on observe la formation d'un précipité jaune de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

On met ainsi en évidence le **groupe carbonyle** $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ que l'on rencontre dans les **aldéhydes** $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ et dans les **cétones** $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$.

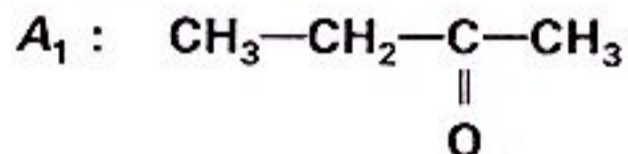
3° a) Le test à la liqueur de Fehling met en évidence les **propriétés réductrices des aldéhydes**.

C_1 possède donc une fonction **aldéhyde**.

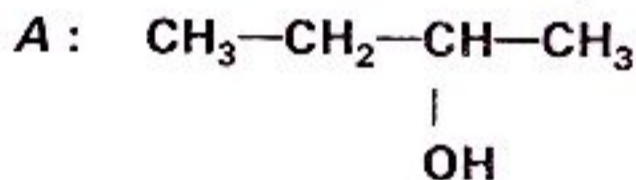
b) Puisque la formule de C_1 ne comporte pas de ramification, sa formule est celle du **butanal** :



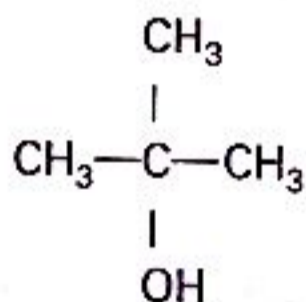
c) A_1 n'est pas un aldéhyde puisque le test à la liqueur de Fehling est négatif; comme le test à la D.N.P.H. est positif, c'est une **cétone**, dont la seule formule possible est celle de la **butanone** :



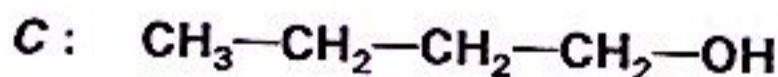
4° • A , conduisant à la cétone A_1 par oxydation ménagée est un **alcool secondaire** de même squelette que A_1 ; c'est le **butanol-2** :



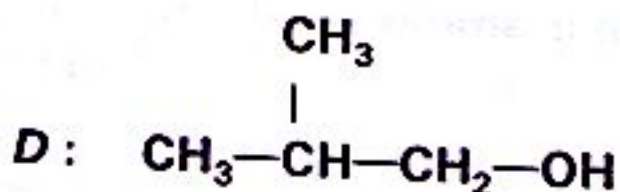
• B est un **alcool tertiaire**; c'est le **méthyl-2 propanol-2** :



• C conduisant au butanal est un **alcool primaire**, c'est donc le **butanol-1** :



• D qui n'a pas été soumis aux tests précédents est le 4^e isomère de cet alcool; c'est le **méthyl-2 propanol-1**, alcool primaire à chaîne ramifiée :



****Problème n° 12-3. Distinction entre aldéhyde et cétone.**

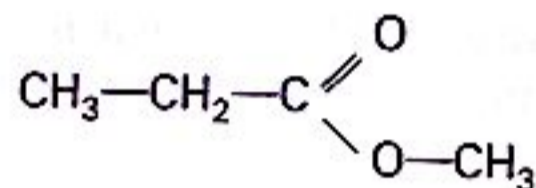
Le propanal et la propanone sont des isomères de formule brute C_3H_6O .

1° Donner les formules développées de ces deux composés.

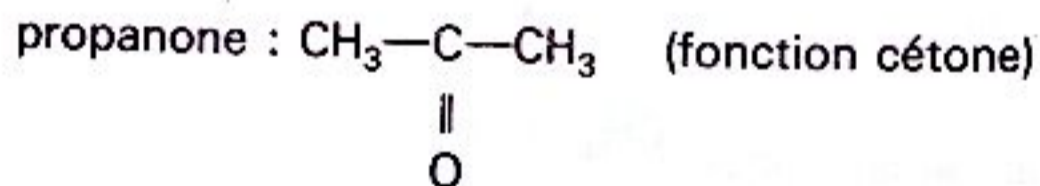
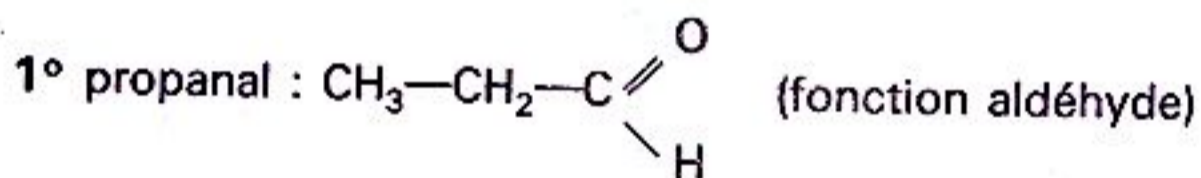
2° Comment peut-on les différencier expérimentalement?

3° Chacun de ces composés peut être obtenu à partir d'un alcool. Donner la formule développée et le nom de ces alcools.

4° L'oxydation du propanal donne un composé A qui réagit sur un composé B pour donner un composé C de formule :

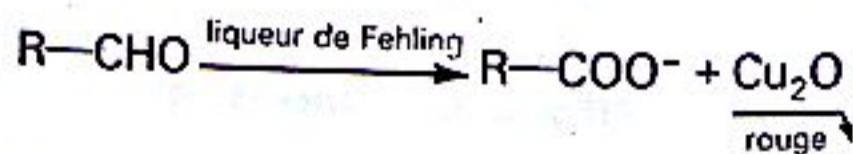


- Quel est le nom de ce composé C?
- Donner la formule et le nom des composés A et B.
- Citer succinctement les principales caractéristiques de la réaction conduisant à C.

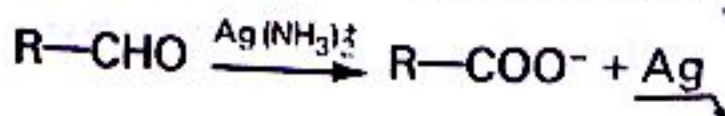


2° On peut les différencier par les **propriétés réductrices** que possèdent les **aldéhydes** et dont les cétones sont dépourvues. Ces propriétés réductrices se manifestent vis-à-vis :

— de la **liqueur de Fehling** :

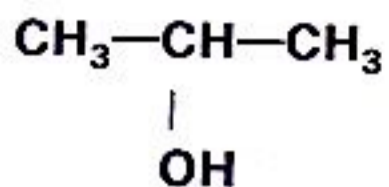


— du **nitrate d'argent ammoniacal** dont l'ion diammine argent est réduit à l'état d'argent métallique se déposant sous forme d'un miroir



3° Un aldéhyde peut s'obtenir par oxydation ménagée (ou mieux par deshydrogénation) d'un alcool primaire : le propanal à partir du propanol-1 : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.

Une cétone peut s'obtenir par oxydation d'un alcool secondaire : la propanone à partir du propanol-2 :

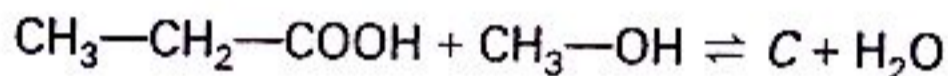


4° a) C est l'ester dérivé de l'acide propanoïque et du méthanol. C'est le propanoate de méthyle.

b) A, résultant de l'oxydation du propanal est l'acide propanoïque : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$.

B est le méthanol : $\text{CH}_3\text{—OH}$

c) La réaction conduisant à C est une réaction d'estérification dont l'équation-bilan est la suivante



C'est une réaction réversible et lente conduisant à un équilibre chimique. Elle peut être catalysée par des ions H_3O^+ .

*****Problème n° 12-4. Dosage d'un mélange d'alcools.**

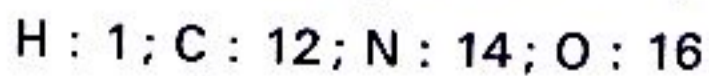
1° On réalise l'oxydation de 1,85 g d'un mélange de butanol-1 et de butanol-2 par un excès de dichromate de potassium en milieu acide.

Préciser la nature des produits formés à partir de chacun de ces deux alcools ; écrire les équations des réactions correspondantes.

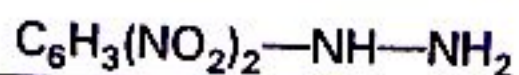
2° Après réaction, les composés organiques sont extraits du milieu réactionnel et sont opposés à un excès de dinitro-2,4 phénylhydrazine. Il se forme un précipité dont on précisera la nature.

Sachant que la masse de précipité isolé et séché est de 3,78 g, en déduire la composition du mélange d'alcools étudié.

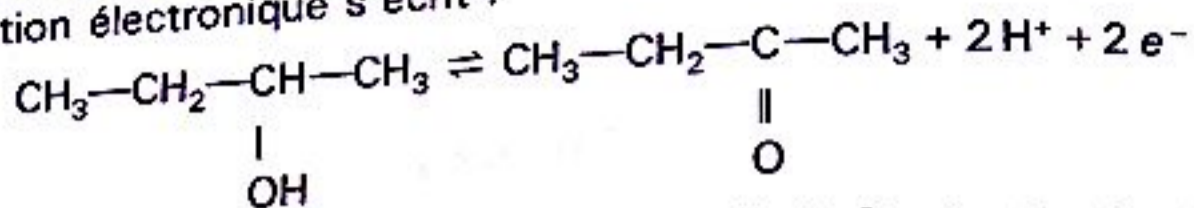
On donne les masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :



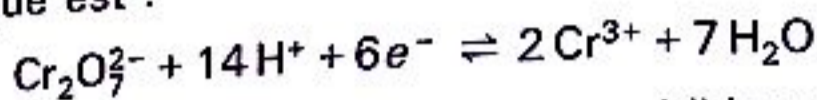
ainsi que la formule de la dinitro-2,4 phénylhydrazine :



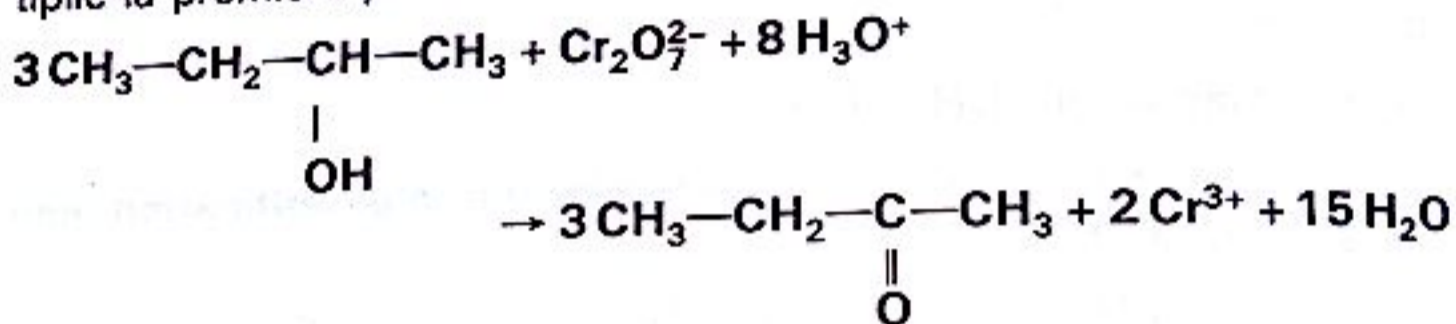
1° • L'alcool secondaire, le butanol-2, est oxydé en cétone qui résiste à une oxydation ultérieure. La réaction, qui conduit à la butanone, met en jeu le couple cétone/alcool secondaire dont la demi-équation électronique s'écrit :



Le couple antagoniste est le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ dont la demi-équation électronique est :

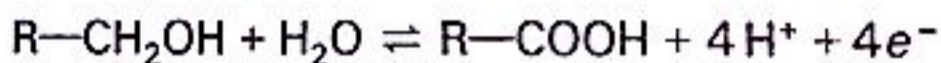


L'équation-bilan de la réaction s'obtient par addition après avoir multiplié la première par 3 :



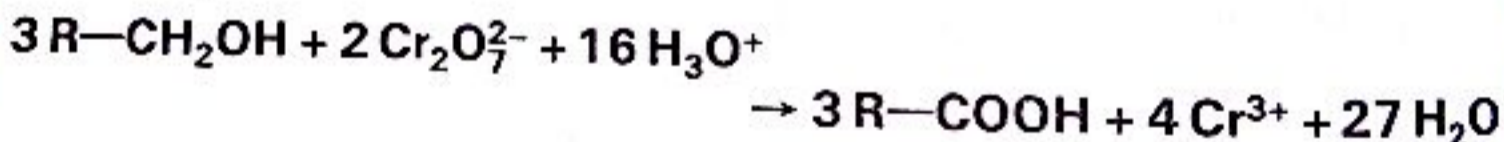
• Le butanol-1, alcool primaire, est d'abord oxydé en aldéhyde (le butanal) qui est très sensible aux oxydants ; comme on opère avec un excès d'oxydant, l'aldéhyde est transformé en acide, ici l'acide butanoïque.

Il faut donc envisager le couple acide/alcool primaire dont la demi-équation électronique s'écrit :

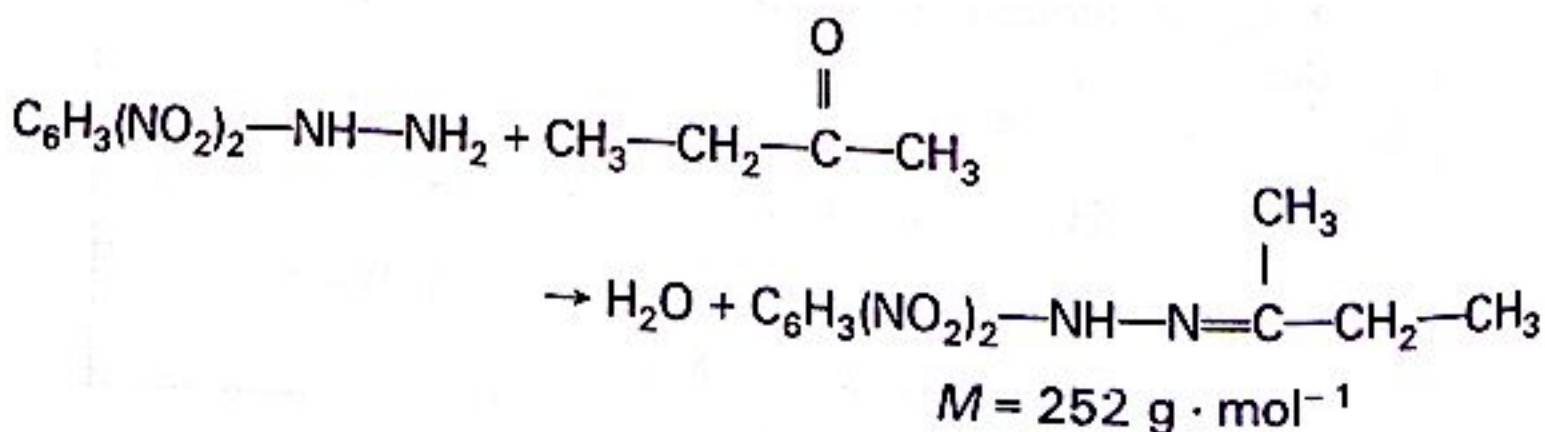


(avec $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$).

D'où l'équation-bilan :



2° La D.N.P.H. est un réactif caractéristique des dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones) ; elle réagit ici uniquement avec la butanone pour conduire à un précipité de dinitro-2,4 phénylhydrazone selon l'équation :



3,78 g de précipité correspondent à $\frac{3,78}{252} = 0,015$ mole de dinitro-2,4 phénylhydrazone ; celle-ci s'est formée à partir de 0,015 mole de butanone, laquelle provient de l'oxydation de 0,015 mole de butanol-2 (dont la masse molaire est $M' = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le mélange contenait donc :

$$74 \times 0,015 = 1,11 \text{ g de butanol-2}$$

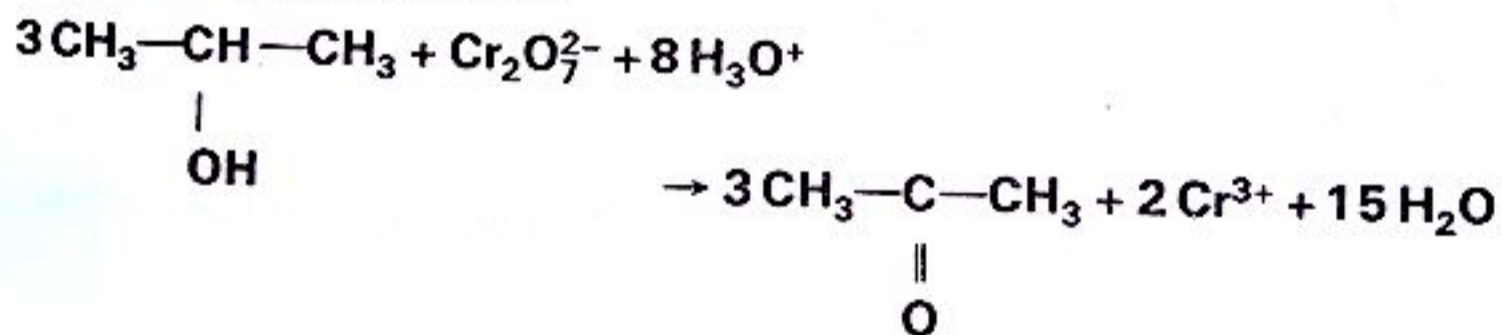
et $1,85 - 1,11 = 0,74 \text{ g de butanol-1.}$

*****Problème n° 12-5. Dosage en retour.**

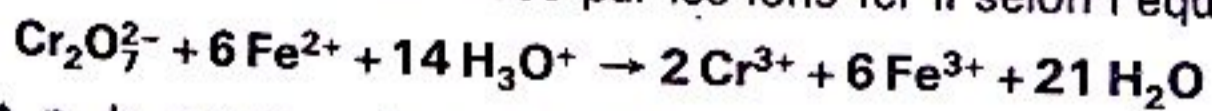
Pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse de propanol-2, on ajoute 10 cm^3 de cette solution à 40 cm^3 d'une solution acide de dichromate de potassium contenant 29,4 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par litre. Après réaction, on dose l'excès de dichromate au moyen d'une solution de sulfate de fer II contenant une demi-mole d'ions fer II par litre. 8 cm^3 de cette dernière solution sont nécessaires pour obtenir le virage d'un indicateur approprié. Écrire les réactions qui interviennent dans ce dosage et déterminer la masse de propanol-2 dans un litre de la solution étudiée.

On donne : $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$

Oxydation du propanol-2 :



L'excès de dichromate est dosé par les ions fer II selon l'équation :



Soient n_o le nombre de moles d'électrons captés par une mole d'ions dichromate (l'oxydant), n_r et n'_r le nombre de moles d'électrons cédés respectivement par une mole de propanol-2 et une mole d'ions fer II (les réducteurs). Désignons par c_o et v_o la concentration et le volume (en ℓ) de la solution de dichromate intervenant dans le dosage, par c_r et v_r ces mêmes grandeurs relatives à la solution de propanol-2, et par c'_r et v'_r celles relatives à la solution d'ions fer II.

La solution oxydante a capté $n_o \cdot c_o \cdot v_o$ moles d'électrons ; ceux-ci ont été fournis par la solution de propanol-2 (pour $n_r \cdot c_r \cdot v_r$) et par la solution d'ions fer II (pour $n'_r \cdot c'_r \cdot v'_r$). On a donc la relation :

$$n_o \cdot c_o \cdot v_o = n_r \cdot c_r \cdot v_r + n'_r \cdot c'_r \cdot v'_r$$

Déterminons c_o :

$$c_o = \frac{29,4}{294} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

L'énoncé nous donne : $c'_r = 0,5 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, $v'_r = 8 \cdot 10^{-3} \ell$ ainsi que $v_o = 4 \cdot 10^{-2} \ell$ et $v_r = 10^{-2} \ell$.

Les demi-équations électroniques relatives à chacun des couples intervenant dans ce dosage nous donnent :

$$n_o = 6; \quad n_r = 2; \quad n'_r = 1$$

$$\text{D'où : } c_r = \frac{n_o c_o v_o - n'_r c'_r v'_r}{n_r v_r} = \frac{6 \cdot 10^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-2}}$$

$$c_r = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

La solution étudiée contient donc 60 g de propanol-2 par litre.

****Problème n° 12-6. Réalisation d'une argenture.**

On veut réaliser un dépôt métallique d'argent de 0,05 mm d'épaisseur sur les parois d'une cuve parallélépipédique dont les dimensions (en cm) sont :

$$L = 50; \quad \ell = 20; \quad h = 20$$

Pour cela, on remplit presque entièrement la cuve à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ammoniacal et on complète, jusqu'au bord supérieur de la cuve, avec une solution de méthanal.

1° Établir l'équation-bilan de la réaction qui se produit lorsqu'on tiédit le mélange.

2° En supposant que l'argent formé se dépose sous forme d'une couche d'épaisseur uniforme, calculer, en admettant une réaction totale :

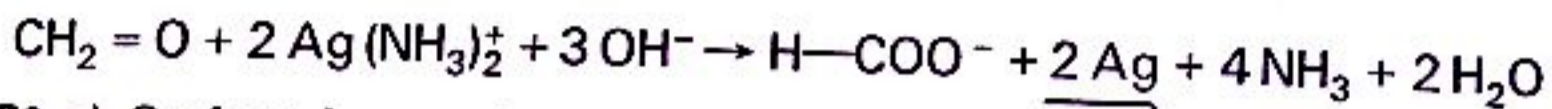
a) la masse de nitrate d'argent nécessaire à la préparation du réactif pour obtenir le dépôt souhaité ;

b) la masse minimale de méthanal qui doit être apportée par la solution utilisée.

On donne la masse volumique de l'argent métallique : $\mu = 10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ainsi que les masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; N : 14 ; Ag : 108.

1° L'équation-bilan de la réaction de réduction de l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ par le méthanal :



2° a) Surface à argenter :

— base : $50 \times 20 = 1000 \text{ cm}^2$;

— faces : $2(50 \times 20) + 2(20 \times 20) = 2800 \text{ cm}^2$.

Total : $S = 3800 \text{ cm}^2$.

Volume d'argent nécessaire :

$$v = S \cdot e = 3800 \times 5 \cdot 10^{-3} = 19 \text{ cm}^3$$

Masse d'argent déposée :

$$m = V \cdot \mu = 19 \times 10,5 = 199,5 \text{ g}$$

Quantité de matière d'argent nécessaire :

$$\frac{m}{M} = \frac{199,5}{108} = 1,847 \text{ mol}$$

Masse molaire de AgNO_3 : $M' = 170 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse de nitrate d'argent nécessaire :

$$m' = 1,847 \times 170 = 314 \text{ g}.$$

b) Les proportions de la réaction sont de 2 ions $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ pour une mole de méthanal $\text{CH}_2 = \text{O}$ ($M = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Il faut utiliser au minimum

$\frac{1,847}{2} = 0,9235 \text{ mol}$ de méthanal, soit une masse minimale de

$$m = 0,9235 \times 30 = 27,7 \text{ g}.$$

Ce chapitre ne figure pas au programme des Terminales C et E à l'exception du paragraphe B relatif aux propriétés basiques des amines et du paragraphe C-3 correspondant au passage aux amides.

RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

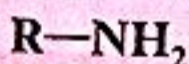
A. LES TROIS CLASSES D'AMINES

1. Définition

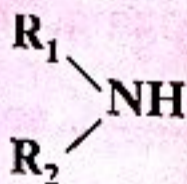
La formule d'une amine s'obtient en remplaçant un, deux ou trois atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac NH_3 par un, deux ou trois groupes alkyle $\text{R}-$ ou aryle (comme C_6H_5-).

2. Les trois classes d'amines

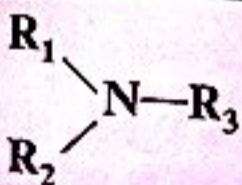
- Amines primaires :



- Amines secondaires :



- Amines tertiaires :



Retenez :

1° La classe d'une amine est liée au nombre de groupes alkyle (ou aryle) portés par l'atome d'azote.

2° L'atome d'azote d'une amine tertiaire ne porte pas d'atome d'hydrogène.

Attention : $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ n'est pas une amine tertiaire !

C'est une amine primaire car l'atome d'azote n' est lié qu'à un seul groupe alkyle.

3. Nomenclature ; isomérisation

• La nomenclature usuelle consiste à faire précéder le nom *amine* du nom des groupes alkyle liés à l'atome d'azote, classés par ordre alphabétique.

• Exemples :

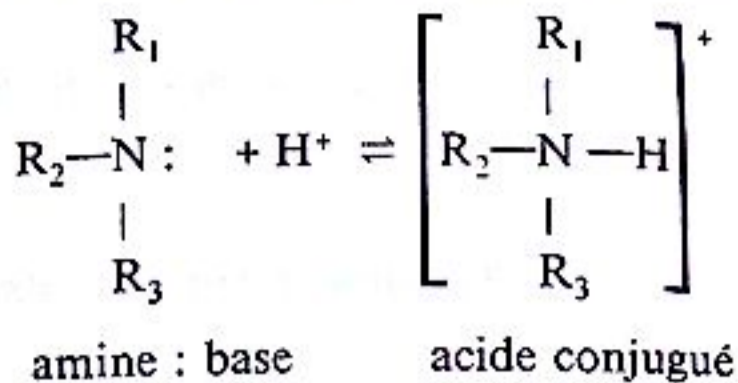
Formule développée de l'amine	Nom
CH_3-NH_2	méthylamine
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	éthylamine
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	diméthylamine
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	propylamine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$	isopropylamine
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$	éthylméthylamine
$\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$	triméthylamine
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 \end{array}$	phénylamine ou aniline

B. CARACTÈRE BASIQUE DES AMINES

1. Le couple acide/base : ion alkylammonium/amine

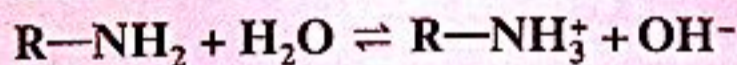
L'atome d'azote des amines possède un doublet libre, comme dans la molécule d'ammoniac. Ce doublet est toujours disponible pour fixer un proton : les amines sont donc des bases dont l'acide conjugué est un ion ammonium substitué par un, deux ou trois groupes alkyle.

Par exemple, dans le cas d'une amine tertiaire, on peut écrire le schéma :



2. Réaction acido-basique en solution aqueuse

Écrivons l'action d'une amine primaire avec l'eau :



Les amines réagissent avec l'eau en produisant des ions OH^- selon une réaction réversible conduisant à un équilibre chimique. Ce sont donc des bases faibles.

3. Constante d'acidité K_a et pK_a du couple ion alkylammonium/amine

- Pour le couple $R-NH_3^+ / R-NH_2$

$$K_a = \frac{[R-NH_2] \cdot [H_3O^+]}{[R-NH_3^+]}$$

et

$$pK_a = -\log K_a$$

- En général pour les alkylamines :

$$9,8 \leq pK_a \leq 11$$

Les alkylamines sont plus basiques que l'ammoniac; en effet : $pK_a = 9,2$ pour le couple NH_4^+ / NH_3 et NH_4^+ est donc un acide « plus fort » que l'ion alkylammonium. Sa base conjuguée NH_3 est donc plus faible que les amines.

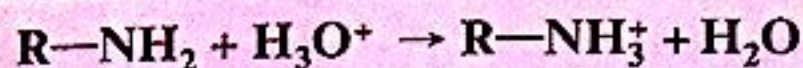
4. Courbe de variation du pH lors de l'addition d'un acide fort à une solution d'amine

a) Détermination expérimentale

Dans un bécher contenant un volume connu v_b d'une solution d'amine de concentration c_b , on ajoute progressivement un volume v d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration c_a . On relève le pH après chaque addition et on trace la courbe $pH = f(v)$.

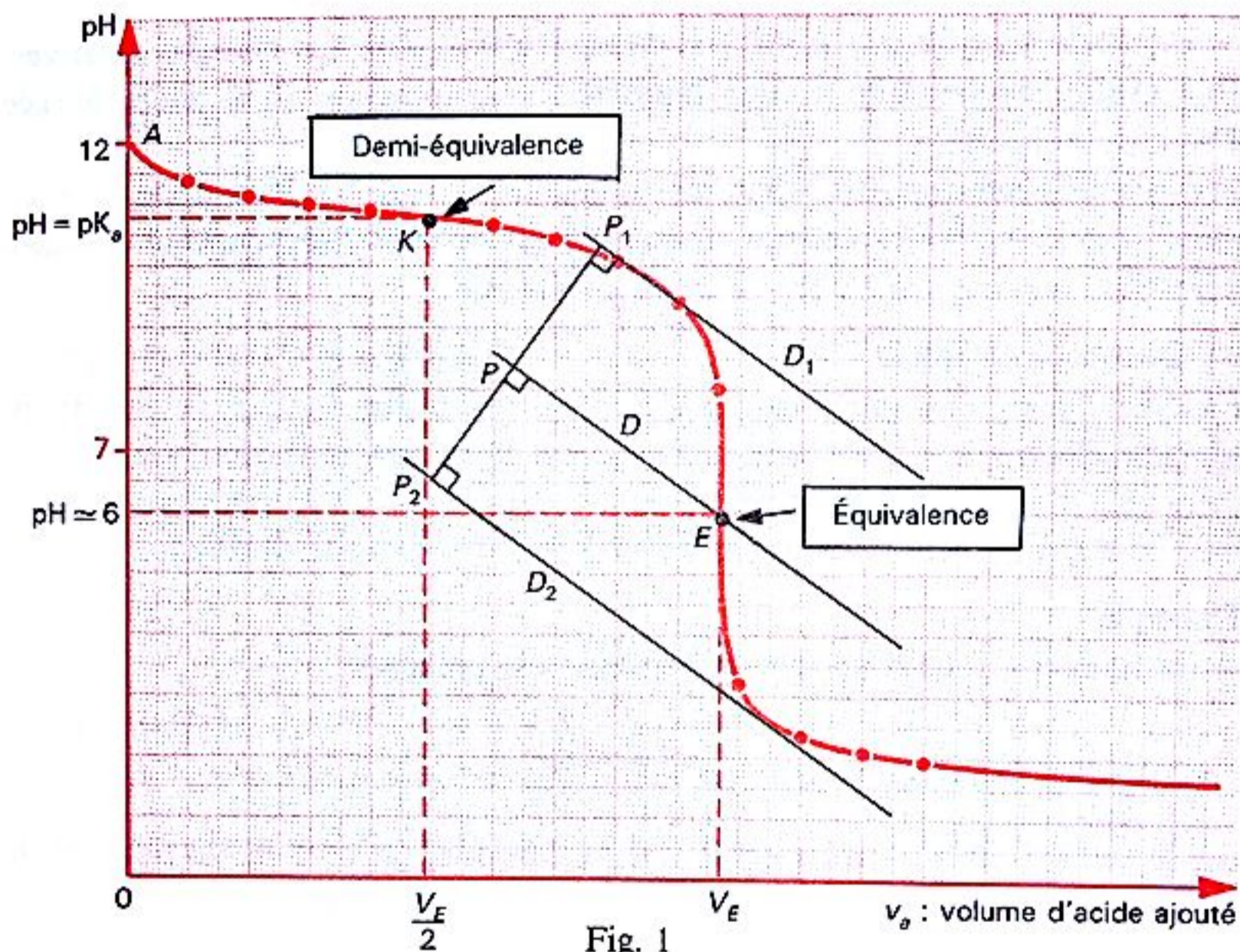
b) Équation-bilan de la réaction

Les ions H_3O^+ apportés par la solution acide réagissent avec les molécules d'amine selon une réaction quasi totale :



c) Caractéristiques de la courbe (fig. 1)

- Reportez-vous au chapitre 5 paragraphe C. 4 pour les caractéristiques de la courbe et la façon de déterminer le point d'équivalence (méthode des tangentes parallèles).



- Les points remarquables sont :

— A : situé à pH basique, c'est le pH de la solution initiale d'amine.

— E : point d'équivalence est situé à pH acide; c'est le pH d'une solution de l'acide R-NH_3^+ .

En ce point, on a la relation :

$$c_a \cdot v_E = c_b \cdot v_b$$

Application : dosage d'une solution d'amine par un acide fort (voir problèmes 13-3 et 13-4). L'indicateur à utiliser est l'hélianthine, ou mieux le rouge de méthyle.

— K : point de demi-équivalence; en ce point :

$$\text{pH} = \text{p}K_a \text{ du couple } \text{R-NH}_3^+ / \text{R-NH}_2$$

Application : détermination du $\text{p}K_a$ d'un couple ion alkylammonium/amine.

C. CARACTÈRE NUCLÉOPHILE DES AMINES

1. Définitions

a) Réactif nucléophile

Nucléophile signifie *qui aime les noyaux* c'est-à-dire les charges positives. Une espèce nucléophile a donc tendance à s'approcher d'une zone chargée d'électricité positive.

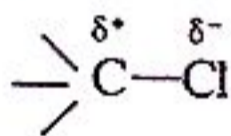
Les réactifs nucléophiles sont les anions (OH^- , Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^- \dots$) mais également les molécules possédant un doublet libre comme l'ammoniac $\bar{\text{N}}\text{H}_3$ ou une amine $\text{R-N}\bar{\text{H}}_2$, $\text{R}_1\text{-}\bar{\text{N}}\text{H-R}_2 \dots$

b) Centre électrophile

Électrophile signifie *qui aime les électrons* c'est-à-dire les charges négatives. Un site électrophile dans une molécule est donc une zone chargée positivement. Le plus souvent, elle résulte d'une répartition dissymétrique du doublet de liaison entre deux atomes liés d'électronégativité différente.

Exemples

— la liaison C-Cl d'un dérivé halogéné est polarisée :



car le chlore, plus électronégatif que le carbone, attire à lui le doublet de liaison. Le carbone d'un dérivé halogéné est un centre électrophile;

— la double liaison C=O d'un dérivé carbonyle est polarisée car l'oxygène, plus électronégatif que le carbone, attire les électrons de la double liaison. Le carbone est un centre électrophile.

c) Réactif nucléophile et centre électrophile

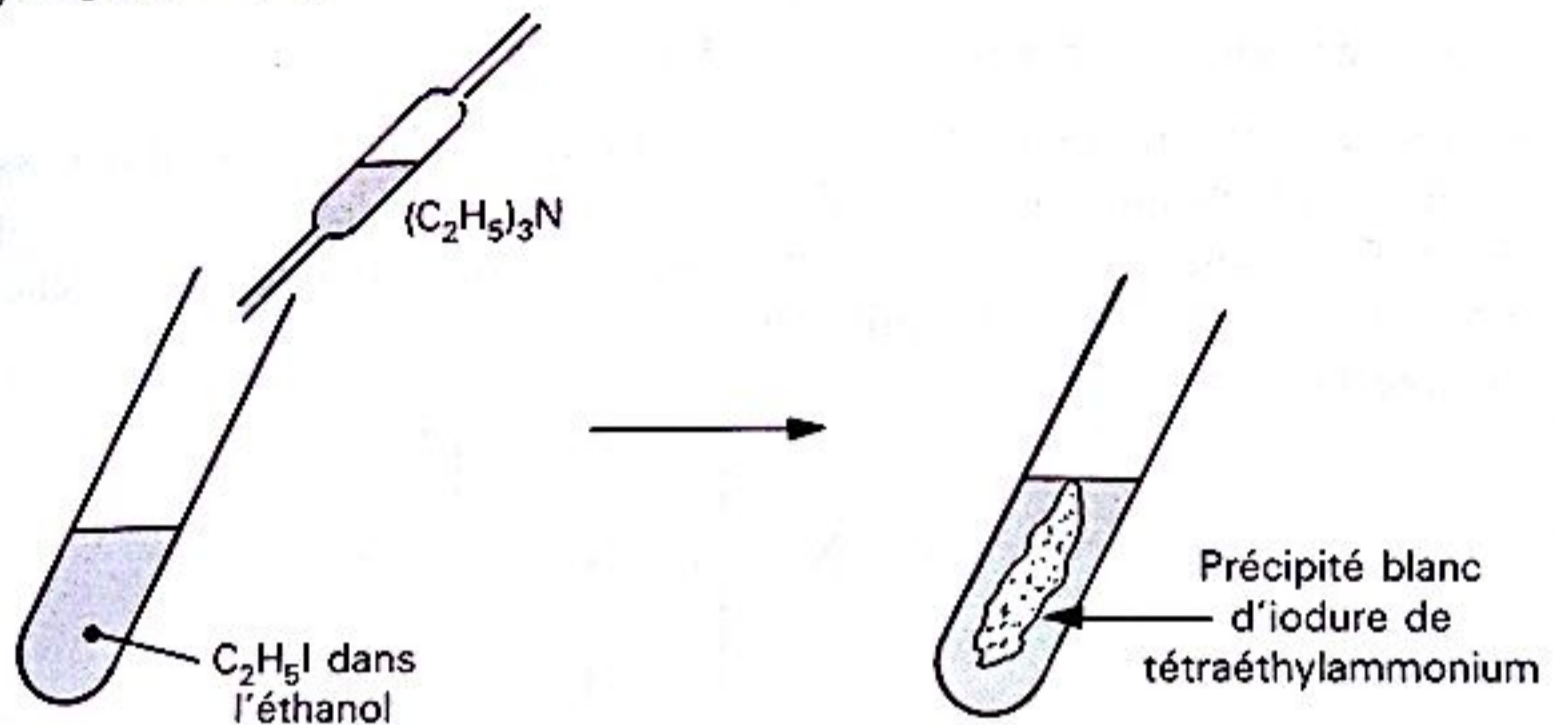
Une espèce nucléophile va vers une zone chargée positivement c'est-à-dire vers un site électrophile. Donc :

Les réactifs nucléophiles attaquent les centres électrophiles des molécules organiques.

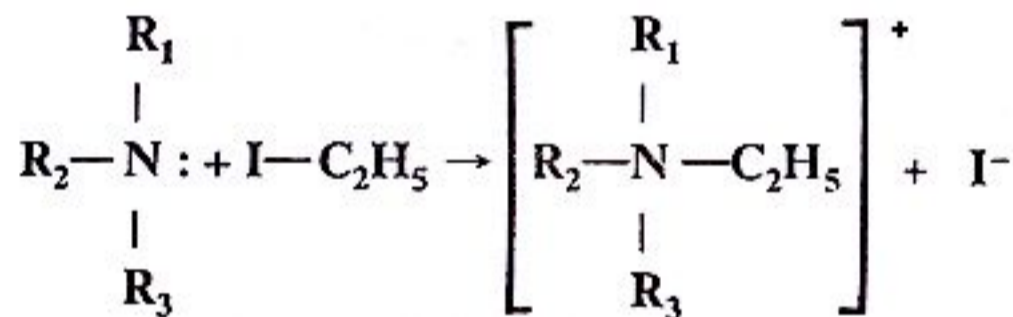
2. Réaction des amines avec les dérivés halogénés

C'est la réaction d'Hofmann; elle est commune aux amines des 3 classes, mais c'est avec les amines tertiaires qu'elle est la plus simple.

a) Expérience (fig. 2) :

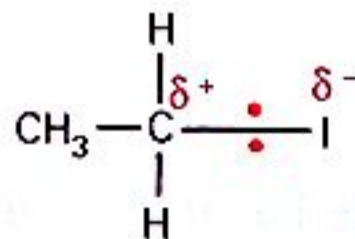


b) Équation-bilan de la réaction

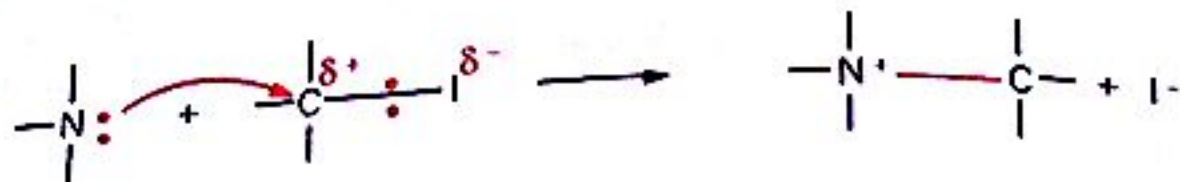


c) Interprétation

- Le dérivé halogéné présente un centre électrophile : l'atome de carbone lié à l'halogène ; en effet, ce dernier plus électronégatif que le carbone attire à lui le doublet de liaison, ce qui confère une charge partielle positive à l'atome de carbone :



- L'amine possède un doublet libre sur son atome d'azote ; c'est donc un réactif nucléophile.
- L'atome d'azote attaque par son doublet libre l'atome de carbone positif du dérivé halogéné. Cela contribue à éloigner davantage du carbone le doublet de la liaison C—I qui finit par se rompre, l'iode emportant le doublet et formant l'ion I⁻ en même temps que se forme une liaison azote-carbone.

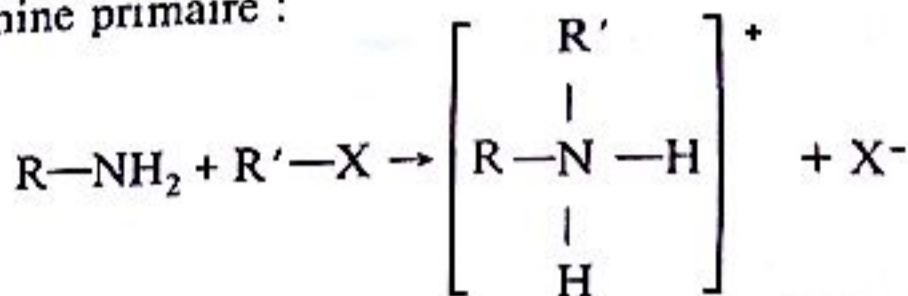


Conclusion : il y a formation d'une liaison entre l'atome d'azote de l'amine et l'atome de carbone du dérivé halogéné.

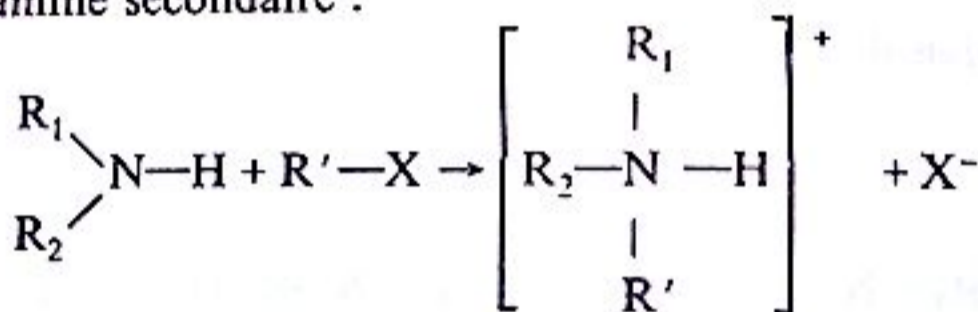
d) Cas des amines primaires et secondaires

Possédant, comme les amines tertiaires, un doublet libre, ce sont des réactifs nucléophiles qui donnent également la réaction d'Hofmann; mais celle-ci est plus complexe car on observe une succession de plusieurs réactions (voir problème n° 13-6). La première étape s'écrit :

— avec une amine primaire :



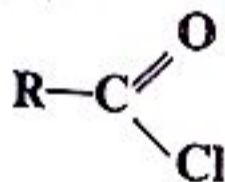
— avec une amine secondaire :



3. Réaction des amines primaires et secondaires avec les chlorures d'acyle : passage aux amides

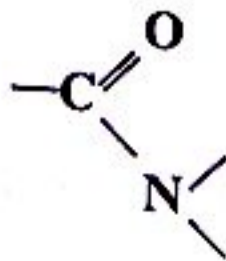
a) Définitions

- Un chlorure d'acyle a pour formule :



Il résulte du remplacement de l'hydroxyde du groupe carboxyle $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ par un atome de chlore. Il est considérablement plus réactif qu'un acide.

- La fonction amide se caractérise par le groupe fonctionnel :



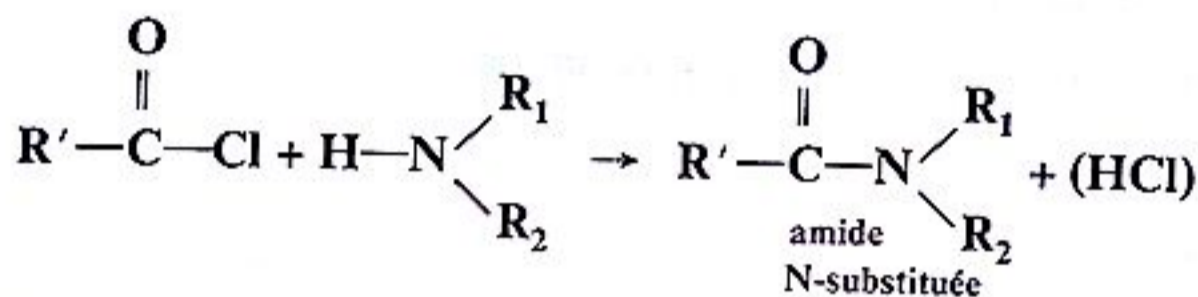
On distingue :

— les amides non substitués à l'azote : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

— les amides monosubstitués : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR}_1$

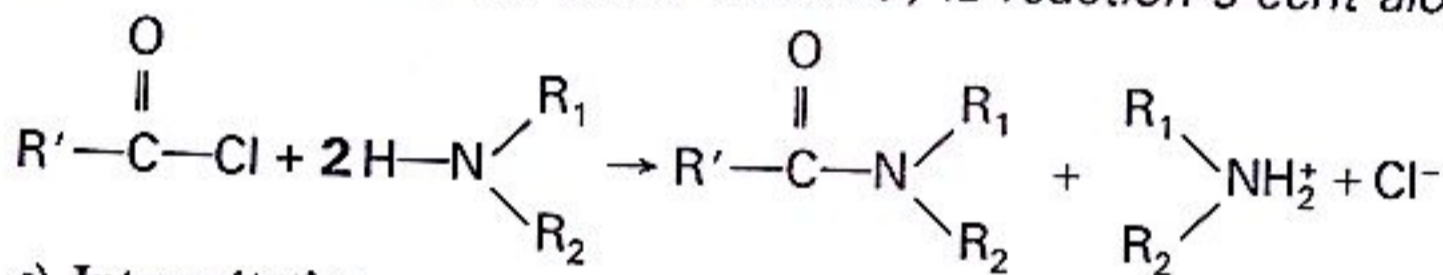
— les amides disubstitués : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$

b) Équation-bilan de la réaction d'un chlorure d'acyle avec une amine primaire ou secondaire



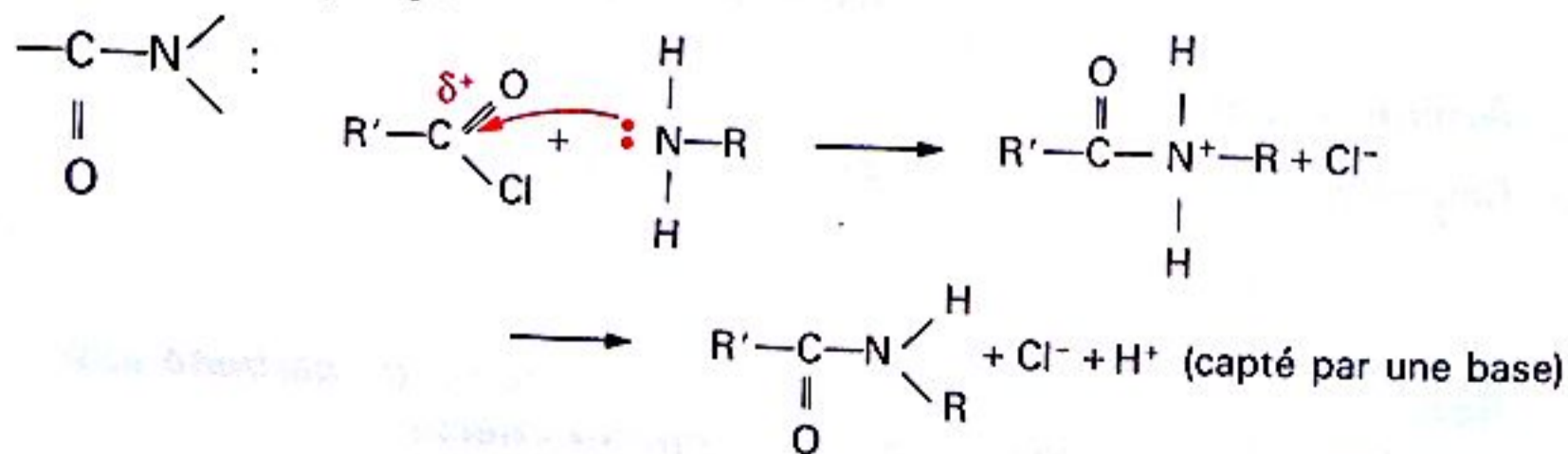
Attention : une amine tertiaire ne conduit pas à la formation d'amide car il n'existe pas d'atome H sur l'azote pour « partir » avec l'atome Cl.

Remarque : dans l'équation ci-dessus HCl est placé entre parenthèses, car en fait il réagit avec l'amine utilisée, par une réaction acide/base, ce qui limite le rendement en amide. On y remédie généralement en utilisant un excès d'amine ; la réaction s'écrit alors :



c) Interprétation

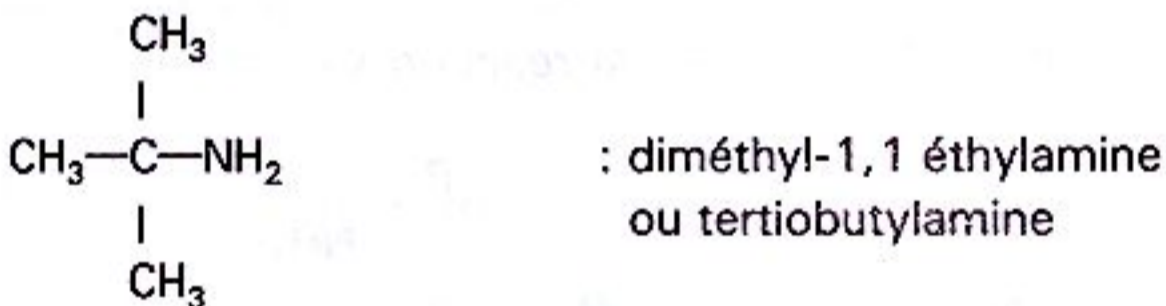
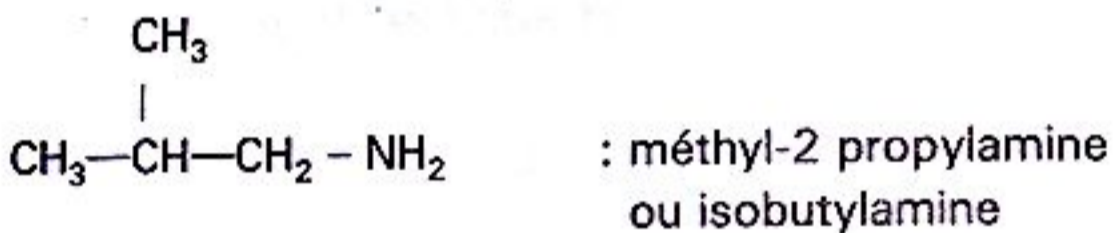
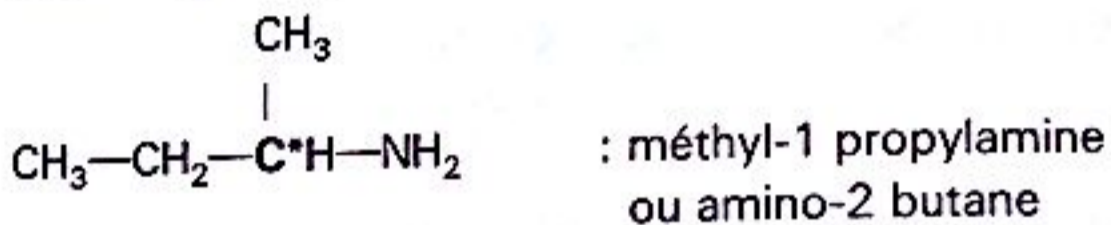
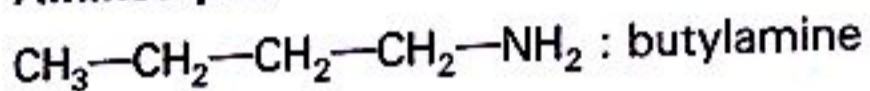
Dans cette réaction l'amine se comporte en réactif nucléophile vis-à-vis du centre électrophile que constitue le carbone fonctionnel du chlorure d'acyle. Ce dernier possède un caractère positif marqué car, à l'effet attracteur de l'atome de chlore, s'ajoute celui de l'oxygène également plus électronégatif que le carbone. D'où le schéma explicitant la formation de la liaison carbone-azote du groupe



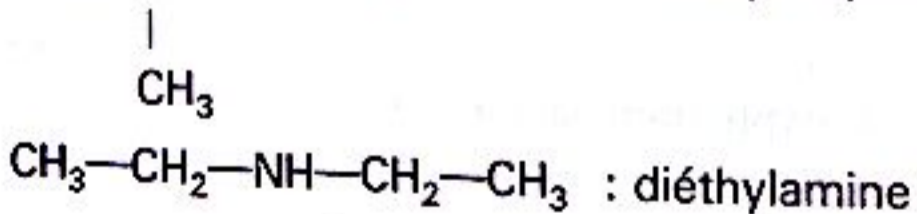
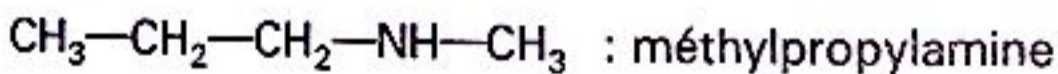
****Problème n° 13-1. Nomenclature, isomérisation et classe d'amines.**

Rechercher les formules semi-développées des amines isomères de formule brute $C_4H_{11}N$; les classer selon leur classe et donner leur nom.

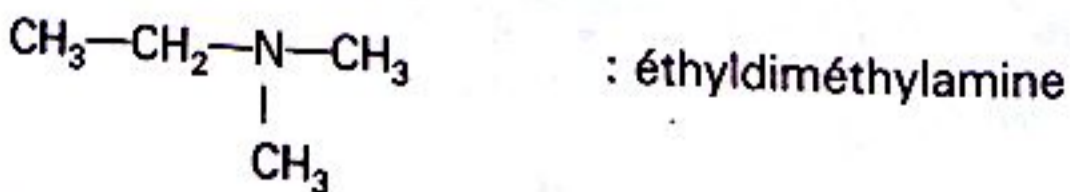
Amines primaires :



Amines secondaires :



Amine tertiaire :



Remarque : l'amino-2 butane présente un atome de carbone asymétrique, il existe sous forme de 2 énantiomères.

****Problème n° 13-2. Basicité comparée d'amines.**

On donne les formules brutes de quelques amines et le pK_a du couple acide/base correspondant :

- a) Méthylamine : CH_5N : $pK_a = 10,6$
- b) Diméthylamine : C_2H_7N : $pK_a = 10,7$
- c) Éthylamine : C_2H_7N : $pK_a = 10,8$
- d) Triméthylamine : C_3H_9N : $pK_a = 9,8$.

1° Donner les formules semi-développées et préciser la classe de chacune de ces amines.

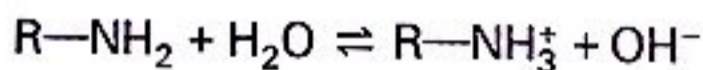
2° Les solutions aqueuses de ces amines sont-elles acides? Écrire les couples acide/base correspondants et indiquer :

- l'acide le plus fort,
- la base la plus forte.

3° Écrire les formules semi-développées des différentes amines de formule brute C_3H_9N et indiquer leur classe.

- 1° a) CH_3-NH_2 : amine primaire
b) $CH_3-NH-CH_3$: amine secondaire
c) $CH_3-CH_2-NH_2$: amine primaire
d) $(CH_3)_3N$: amine tertiaire.

2° Non; les solutions aqueuses d'amines sont **basiques** du fait de leur réaction sur l'eau qui s'écrit, dans le cas d'une amine primaire :

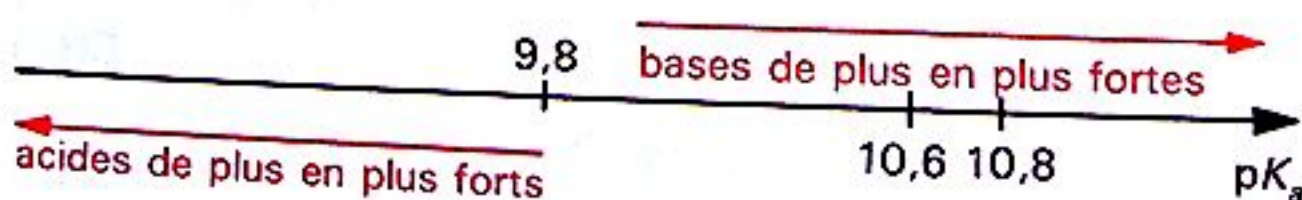


La réaction fournit des ions OH^- ; d'où un pH basique.

Les couples acide/base sont :

- a) $CH_3-NH_3^+ / CH_3-NH_2$
- b) $(CH_3)_2NH_2^+ / (CH_3)_2NH$
- c) $C_2H_5-NH_3^+ / C_2H_5-NH_2$
- d) $(CH_3)_3NH^+ / (CH_3)_3N$

Un acide est d'autant plus fort que le pK_a du couple associé est plus faible et, corrélativement, la base conjuguée est d'autant plus faible.



L'acide le plus fort est donc l'ion triméthylammonium $(CH_3)_3NH^+$ et la base la plus forte l'éthylamine.

3° Inspirez-vous du problème n° 13-1, vous devez trouver : 2 amines primaires, une amine secondaire et une amine tertiaire.

***Problème n° 13-3.** Dosage d'une solution de méthylamine.

Reportez-vous au problème n° 5-10.

****Problème n° 13-4.** Dosage pH-métrique d'une solution d'éthylamine.

Reportez-vous au problème n° 5-11.

*****Problème n° 13-5.** Réaction d'Hofmann.

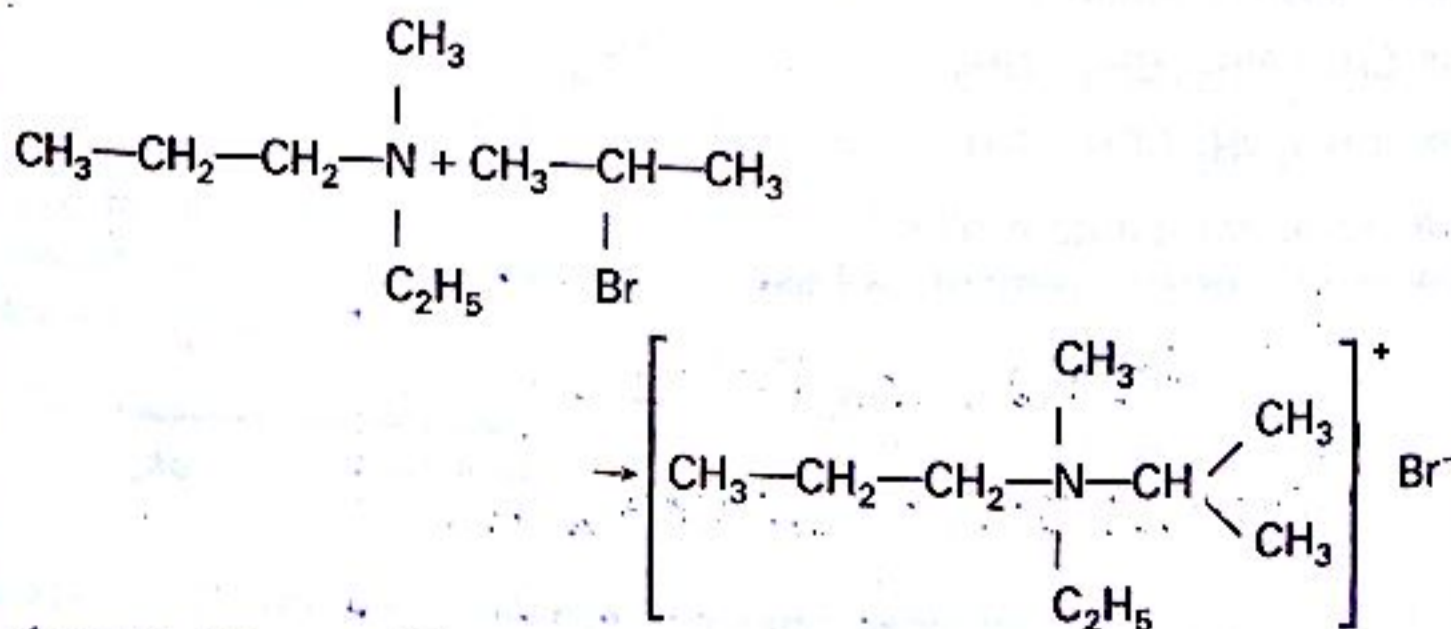
1° On fait réagir le bromo-2 propane sur l'éthylméthylpropylamine.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction et donner le nom du composé obtenu A.

b) Sachant que la structure spatiale d'un ion ammonium est la même que celle d'un atome de carbone tétraédrique peut-on prévoir une isomérisation pour le dérivé A? Donner la représentation spatiale des deux isomères de A. En quoi diffèrent-ils?

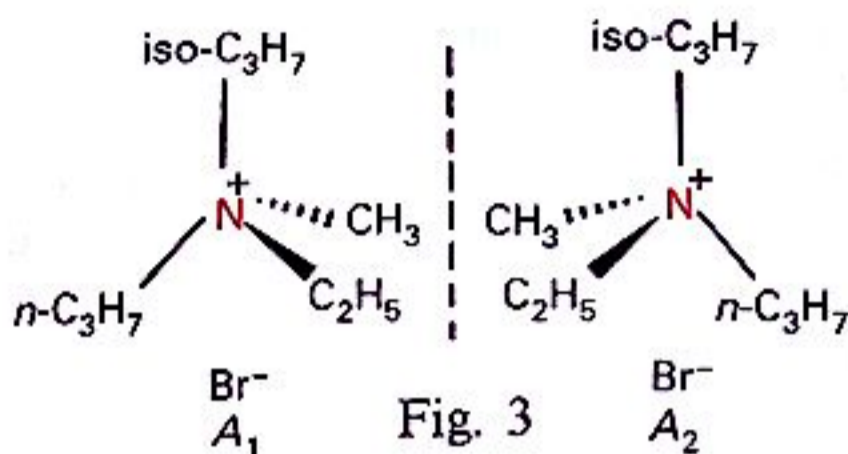
2° Quelle amine faut-il faire réagir respectivement sur
— le bromure d'éthyle
— le bromo-1 propane pour obtenir le même dérivé A?

1° a) Il s'agit de la réaction d'Hofmann :



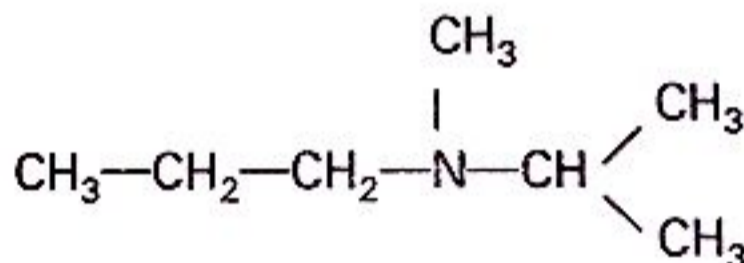
A est le bromure d'éthylméthylpropylisopropylammonium.

L'atome d'azote d'un ion ammonium possède une structure tétraédrique comme un atome de carbone. Ici, il comporte 4 groupes différents et il est donc analogue à un carbone asymétrique. Cet ion ammonium substitué est donc **chiral** : il donne lieu à **énantiomérisme**. Il existe deux isomères de A : A_1 et A_2 qui sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables (fig. 3).

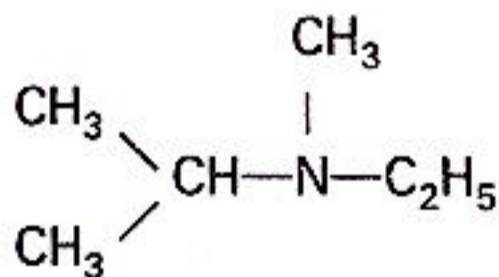


Pour passer de l'un à l'autre, il est nécessaire de rompre et de reformer des liaisons : ces 2 isomères diffèrent par la **configuration** de leur atome d'azote tétrasubstitué.

2° L'amine qui par réaction sur le bromure d'éthyle engendre A et la méthylpropylisopropylamine :



Celle qui conduit à A par réaction avec le bromure de propyle est l'éthylméthylisopropylamine :



***Problème n° 13-6. Réactions d'Hofmann successives au départ d'une amine primaire.

1° On considère l'action de l'iodure de méthyle sur l'éthylamine en solution hydroalcoolique.

a) Quel est le produit primaire formé dans cette réaction? Le nommer. Quel caractère de l'amine cette réaction met-elle en évidence?

b) Quel caractère présente le cation appartenant à ce produit primaire. À quel équilibre donne-t-il lieu en solution aqueuse?

2° L'équilibre envisagé en 1° b) se produit effectivement en solution hydroalcoolique.

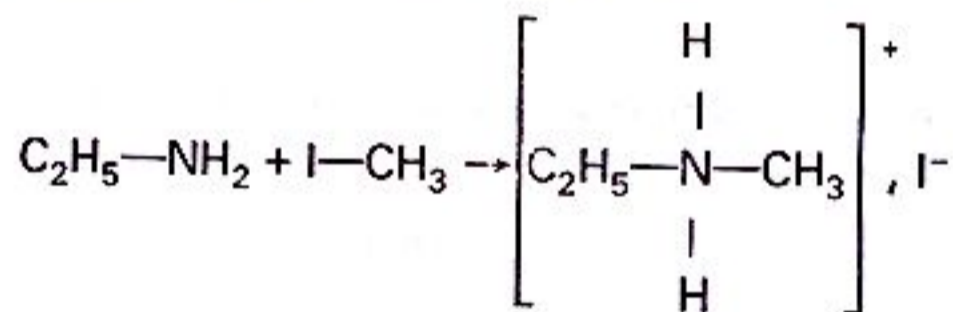
Peut-on alors prévoir une seconde, puis une troisième réaction, consommant l'iodure de méthyle supposé être en excès.

Écrire les équations de cette suite de réactions et nommer le produit final susceptible de se former.

3° Quel serait l'intérêt d'effectuer cette cascade de réaction en présence d'ions carbonate CO_3^{2-} ?

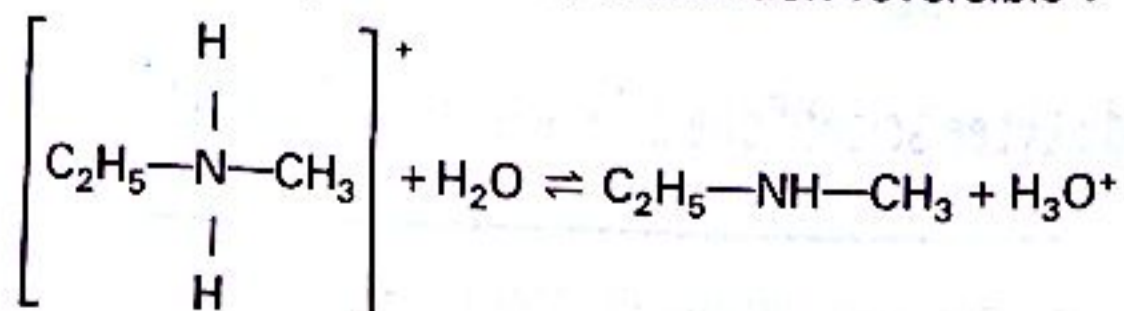
Écrire alors le bilan de la réaction globale.

1° a) L'équation de la première réaction est :



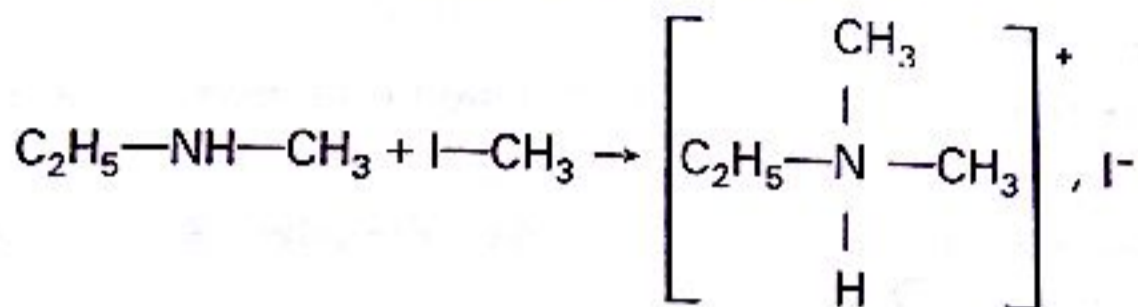
On obtient ainsi l'iodure d'éthylméthylammonium. Cette réaction met en évidence le **caractère nucléophile** de l'amine dont l'atome d'azote porte un doublet libre, ce qui lui permet d'attaquer le centre électrophile que constitue l'atome de carbone du dérivé halogéné. En effet, celui-ci est polarisé positivement du fait de l'effet attracteur de l'halogène sur le doublet de la liaison : $\text{C}^{\delta+}\text{—I}^{\delta-}$.

b) Le cation éthylméthylammonium formé est un **acide** ; en solution aqueuse, il réagit avec l'eau selon la réaction réversible :



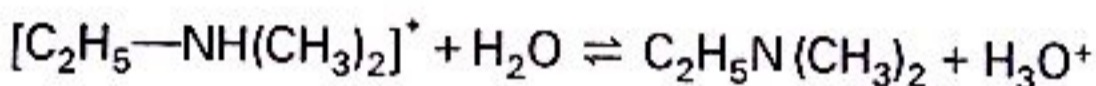
Il se forme ainsi la base conjuguée qui est une amine secondaire et qui présente un caractère nucléophile.

2° Du fait de ce caractère nucléophile, l'amine secondaire (présente dans le milieu réactionnel du fait de l'équilibre précédent) peut réagir sur l'iodure de méthyle en excès selon l'équation :

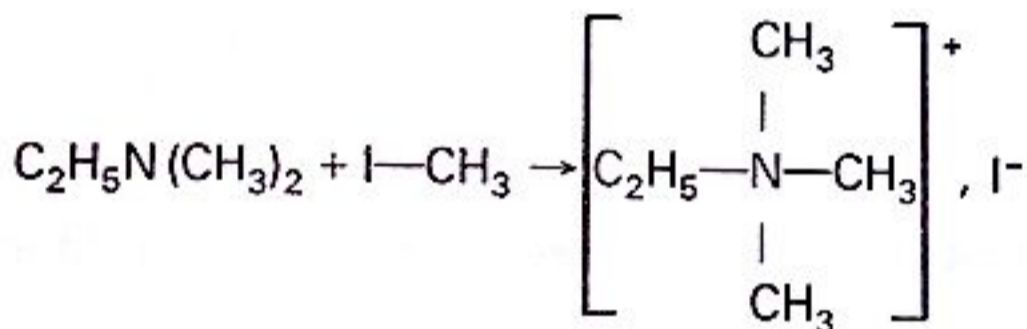


On obtient ainsi l'iodure d'éthyldiméthylammonium.

Le cation correspondant est un acide qui est en équilibre avec sa base conjuguée :

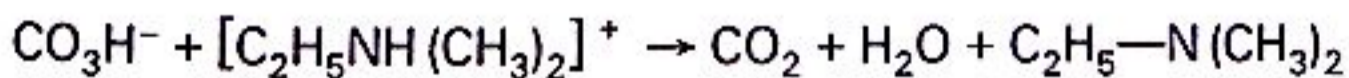
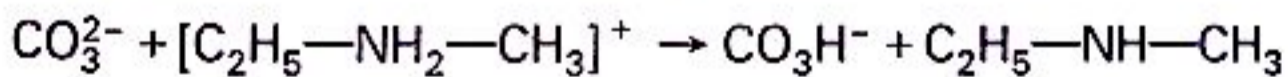


L'amine tertiaire résultante présente, elle aussi, un caractère nucléophile et peut donc réagir de nouveau avec ICH_3 selon l'équation

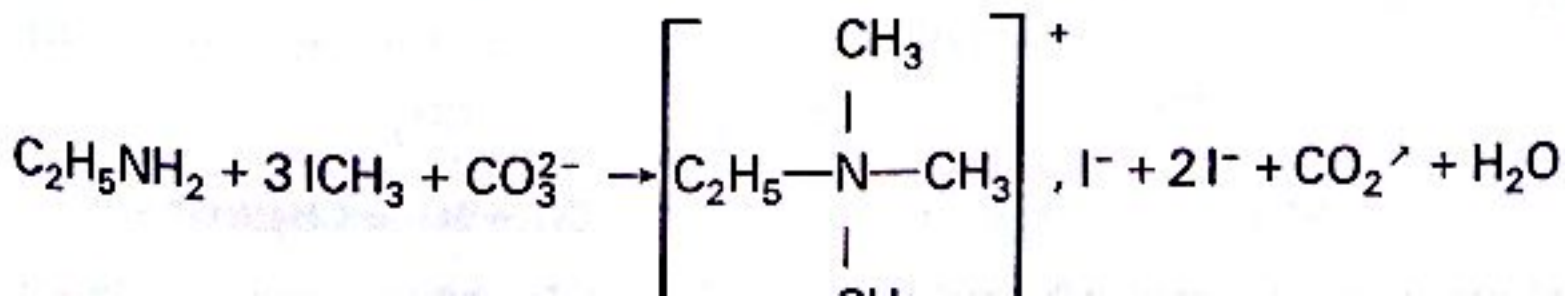


La réaction est donc susceptible de se poursuivre jusqu'à l'obtention de l'iodure d'éthyltriméthylammonium.

3° L'ion CO_3^{2-} est la base du couple $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^{2-}$ et CO_3H^- est la base du couple $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3\text{H}^-$. Les ions CO_3^{2-} pourront donc réagir avec les acides dialkyl et trialkylammonium présents dans la solution, du fait des réactions précédentes, en les transformant en amine secondaire et tertiaire. Par exemple :



Les amines libérées pourront alors réagir avec ICH_3 en excès. La cascade des réactions précédentes conduira alors quantitativement à l'iodure d'éthyltriméthylammonium selon l'équation-bilan :



****Problème n° 13-7. Formation d'amides.**

On considère les amines possédant trois atomes de carbone.

1° Écrire les formules développées de ces amines en précisant la classe de chacune d'elles.

2° Parmi ces isomères, on considère l'amine tertiaire.

a) On dissout cette amine dans l'eau. Écrire l'équation-bilan de la réaction observée. Préciser le caractère de l'amine.

b) On fait réagir cette amine sur l'iodométhane.

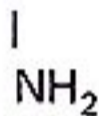
Écrire l'équation-bilan de la réaction observée.

Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence? Expliquer.

3° On fait réagir chacune des amines avec le chlorure d'éthanoyle?

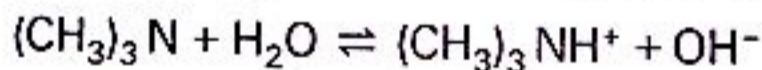
Écrire l'équation-bilan pour chacune, s'il y a réaction. Donner le produit obtenu en indiquant sa formule développée. Quelle fonction organique obtient-on?

1° $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (primaire); $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ (primaire)



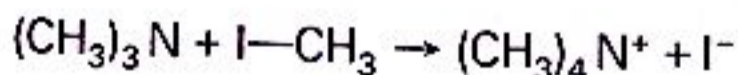
$\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_3$ (secondaire); $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (tertiaire).

2° a) La triméthylamine réagit avec l'eau selon l'équation-bilan :



Dans cette réaction, l'amine manifeste son caractère basique dû au doublet libre de l'azote qui lui permet de fixer un proton.

b) La réaction de l'iodométhane avec la triméthylamine a pour équation-bilan :

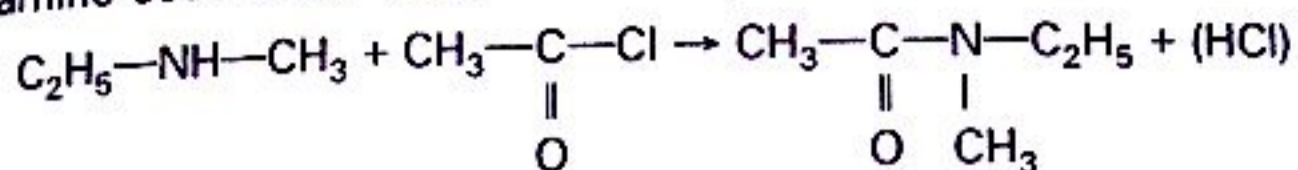


Dans cette réaction, l'amine manifeste son caractère nucléophile : le doublet de l'azote attaque le carbone polarisé positivement ; ce qu'on peut schématiser :

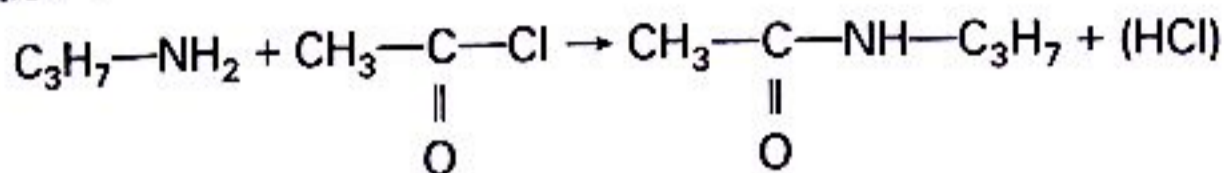


3° • Les amines tertiaires ne réagissent pas avec les chlorures d'acyle pour conduire à un amide.

• L'amine secondaire réagit selon l'équation :



• Les amines primaires (propyl et isopropylamine) réagissent selon l'équation :



La fonction organique ainsi obtenue est la fonction amide.

****Problème n° 13-8.** Formule d'une amine.

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

a) Écrire la formule générale d'une amine primaire saturée comportant *x* atomes de carbone puis la mettre sous la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$. Exprimer *y* en fonction de *x*.

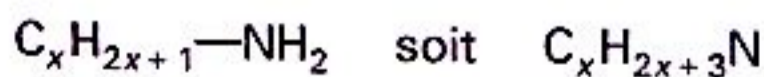
b) Déterminer *x* pour l'amine *B* à partir du pourcentage d'azote et de la formule générale obtenue en a).

c) Donner les formules semi-développées possibles de *B* et donner leur nom.

d) Identifier *B* sachant que l'atome de carbone relié à N est lié à deux autres atomes de carbone.

a) La formule générale d'une amine primaire saturée est R—NH_2 dans laquelle R désigne un groupe alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

La formule de l'amine primaire saturée à *x* atomes de carbone s'écrit donc :



Donc, si *y* est le nombre d'atomes d'hydrogène :

$$y = 2x + 3$$

b) La masse molaire de cette amine est :

$$M = 12x + 2x + 3 + 14 = 14x + 17$$

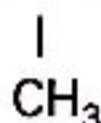
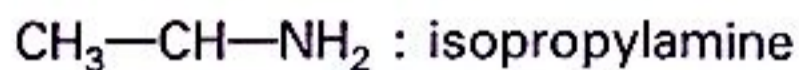
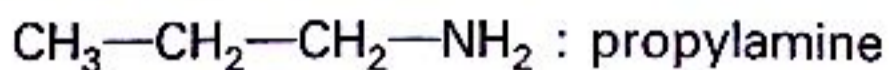
Exprimons le pourcentage d'azote :

$$\frac{14}{14x + 17} = \frac{23,7}{100}$$

D'où :

$$x = 3.$$

c) À la formule brute $C_3H_7-NH_2$ correspondent deux formules semi-développées d'amines primaires :



d) L'atome de carbone relié à l'atome d'azote étant lié à deux autres atomes de carbone, la seule formule possible pour B est celle de l'**isopropylamine**.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ; ESTÉRIFICATION ET HYDROLYSE

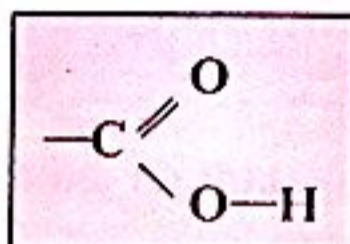
RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES

A. LES ACIDES CARBOXYLIQUES

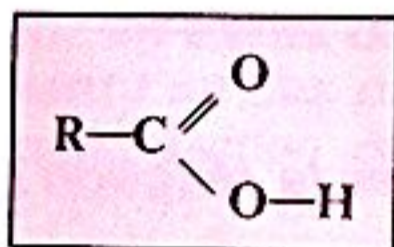
1. Formule des acides carboxyliques

a) Groupe fonctionnel :

Il porte le nom de groupe carboxyle :



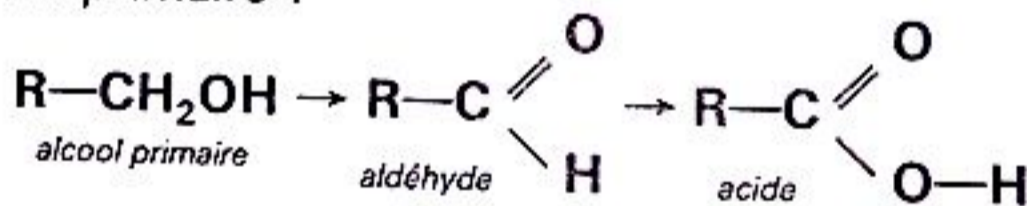
b) Formule générale :



ou



Remarque : Un acide carboxylique est le terme de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire :



c) Nomenclature

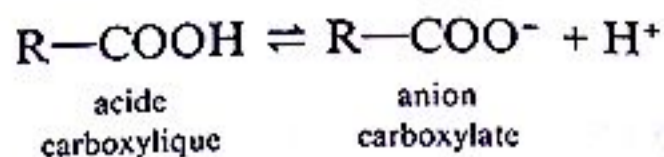
Le nom d'un acide s'obtient en ajoutant la terminaison *oïque* au nom de l'alcane correspondant, le nom résultant est précédé du terme *acide*. Le carbone du groupe carboxyle porte obligatoirement le numéro 1.

Exemples :

Formule	Nom
H-COOH	acide méthanoïque
CH ₃ -COOH	acide éthanoïque
C ₆ H ₅ -COOH	acide benzoïque
HOOC-COOH	acide éthanedioïque

2. Propriétés acides

- Couple : R—COOH/R—COO⁻



- Réaction avec l'eau :



C'est une réaction réversible conduisant à un équilibre chimique.

- Constante d'acidité du couple : K_a ; pK_a .

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

avec

$$pK_a = -\log K_a$$

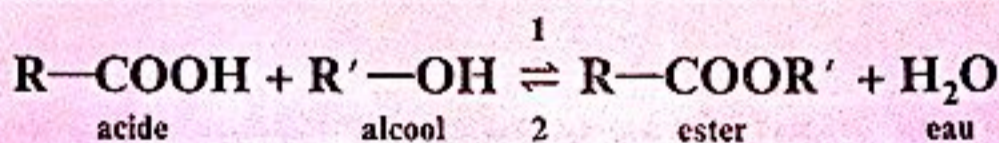
Le pK_a des couples mettant en jeu des acides carboxyliques usuels sont voisins de 5.

L'acide méthanoïque est le plus acide des acides usuels ($pK_a = 3,8$).

3. La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse

a) Définition

L'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre qui se produisent simultanément, conduisant à un équilibre chimique.



sens 1 : réaction d'estérification

sens 2 : réaction d'hydrolyse

b) Caractéristiques communes

Ce sont des réactions lentes, limitées et athermiques; elles sont catalysées par les acides forts et conduisent à la même limite.

c) Limite d'estérification

C'est la limite commune de ces deux réactions : on la définit par la fraction de mole d'ester formé à partir d'un mélange d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool.

Exemple : Dans le cas de la réaction mettant en jeu l'acide éthanoïque et l'éthanol, que l'on parte,

— soit d'une mole $\text{CH}_3\text{—COOH}$ et d'une mole $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$;

— soit d'une mole $\text{CH}_3\text{—COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ et une mole H_2O

on aboutit au même équilibre où coexistent ces quatre constituants dans les proportions suivantes :

$\text{CH}_3\text{—COOH} : 1/3 \text{ mol}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH} : 1/3 \text{ mol}$	$\text{CH}_3\text{—COO}(\text{C}_2\text{H}_5) : 2/3 \text{ mol}$ $\text{H}_2\text{O} : 2/3 \text{ mol}$
---	--

La limite d'estérification est, dans ce cas, de 2/3 ou 67 %.

Remarques

1° Cette limite d'estérification varie beaucoup avec la classe de l'alcool; pour un acide donné, comme l'acide éthanoïque, elle est de 67 % pour un alcool primaire, de 60 % pour un alcool secondaire et d'environ 5 % pour un alcool tertiaire.

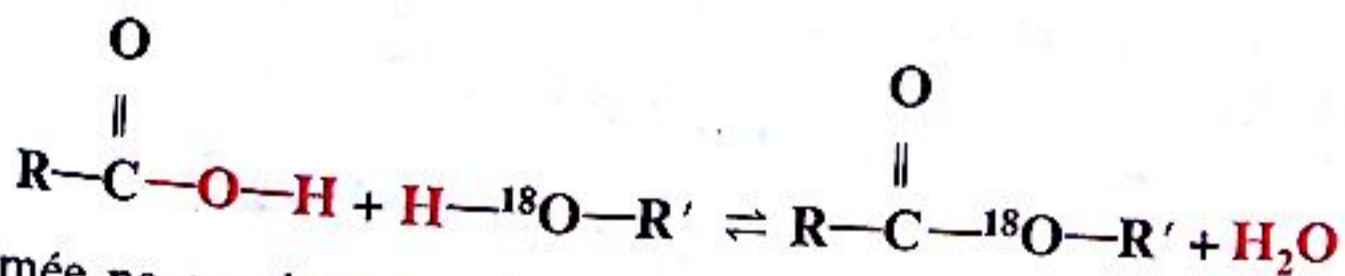
2° On peut déplacer l'équilibre en jouant sur les concentrations :
 — soit en mettant un excès de l'un des réactifs;
 — soit en éliminant l'un des produits.

On favorise alors la réaction consommant le réactif en excès et conduisant au produit éliminé.

Attention : une élévation de température ou l'emploi d'un catalyseur (ici un acide fort) ne modifient pas la limite d'estérification, ils permettent seulement de l'atteindre plus rapidement.

d) Origine de l'eau formée dans la réaction d'estérification

Dans l'estérification d'un alcool primaire, un marquage isotopique de l'alcool à l'aide de l'isotope 18 de l'oxygène (^{18}O) montre que l'eau se forme à partir du groupe —OH de l'acide et de l'hydrogène du groupe fonctionnel de l'alcool

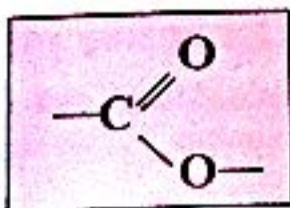


L'eau formée ne contient pas davantage d'isotope ^{18}O que l'eau ordinaire.

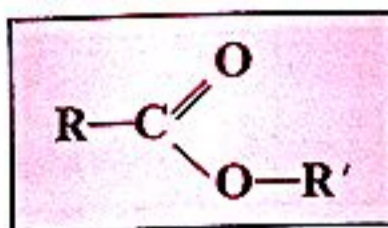
B. LES ESTERS

1. Formule des esters

a) Groupe fonctionnel :



b) Formule générale :



On passe de la formule d'un acide à celle d'un ester en remplaçant l'hydrogène du groupe carboxyle par un groupe alkyle.

c) Nomenclature

- Pour nommer un ester, rechercher l'acide et l'alcool dont il dérive.

- L'acide correspond à la partie $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ à laquelle on ajoute $-\text{OH} \Rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{OH}$;

- L'alcool correspond à la partie $-\text{O}-\text{R}'$ à laquelle on ajoute un hydrogène $\Rightarrow \text{R}'-\text{OH}$;

- Utiliser le nom de l'acide dont on remplace la terminaison *oïque* par *oate* et le faire suivre par le nom du groupe alkyle correspondant à l'alcool.

Exemples.

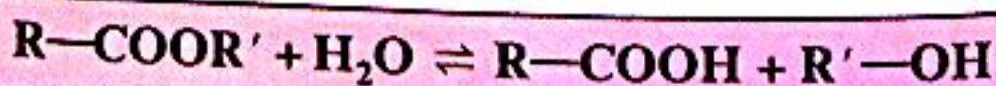
1° $\text{H}-\text{COO}(\text{CH}_3)$ dérive de $\text{H}-\text{COOH}$, acide méthanoïque et de CH_3-OH , le méthanol.

Son nom est méthanoate de méthyle.

2° $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ dérive de l'acide propanoïque $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$; ou le nomme propanoate d'éthyle.

2. Hydrolyse d'un ester, saponification

a) L'hydrolyse d'un ester est une réaction limitée par la réaction inverse d'estérification :



La limite d'hydrolyse est la même que la limite d'estérification.

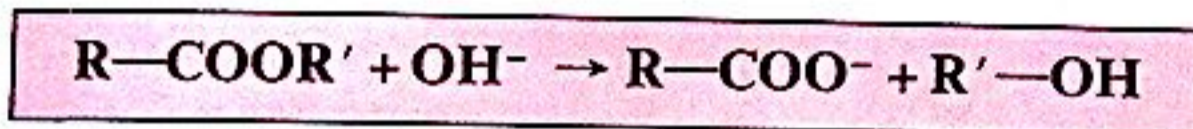
Exemple : en partant de 1 mole d'éthanoate d'éthyle et d'une mole d'eau, on aboutit à un mélange en équilibre où coexistent les 4 constituants :

ester : 2/3 mol eau : 2/3 mol	acide : 1/3 mol alcool : 1/3 mol
----------------------------------	-------------------------------------

On peut déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse en utilisant un excès d'eau.

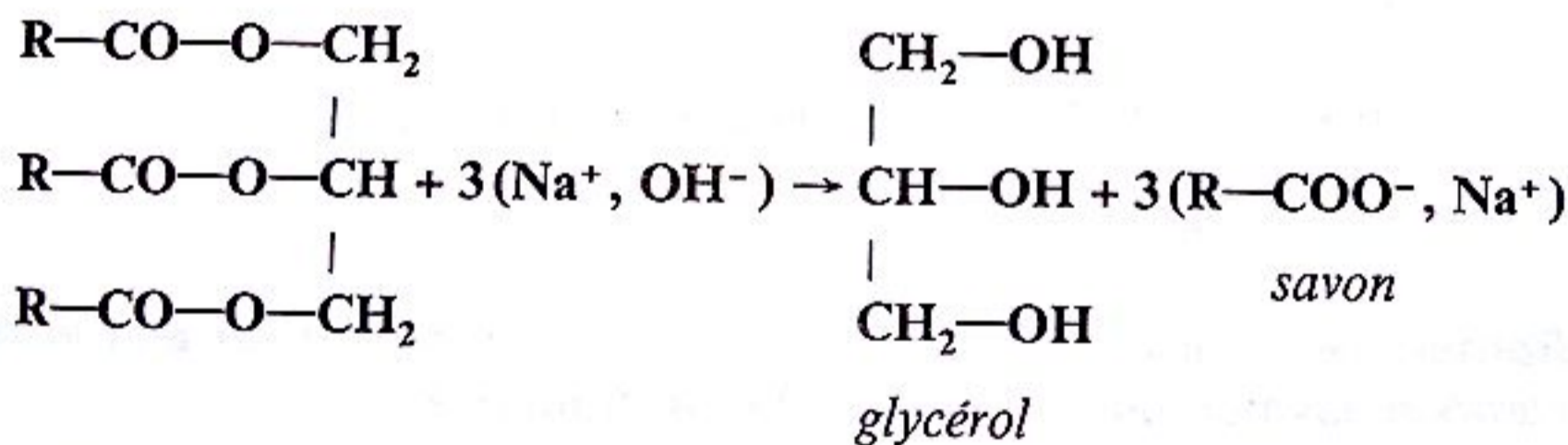
b) La réaction de saponification est une réaction totale.

- C'est la réaction des ions hydroxyde sur un ester :



La réaction est totale car elle conduit, non pas à l'acide, mais à sa base conjuguée, l'anion carboxylate, lequel ne réagit pas avec l'alcool formé.

- La saponification des corps gras revêt une importance particulière car elle conduit au glycérol et aux sels de sodium (ou de potassium) des acides gras qui constituent les savons.

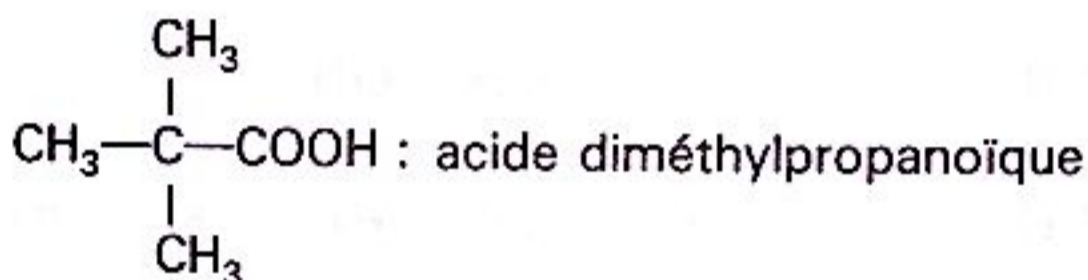
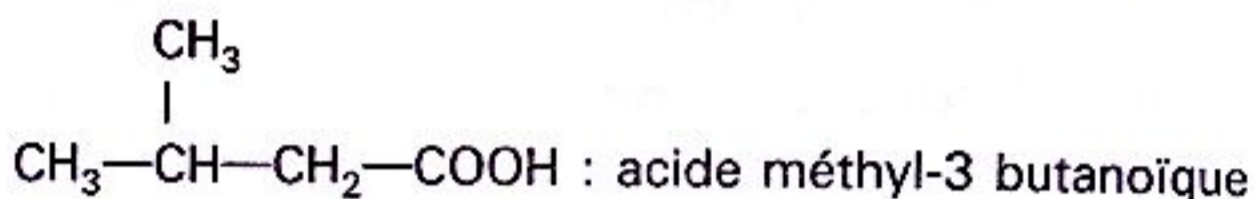
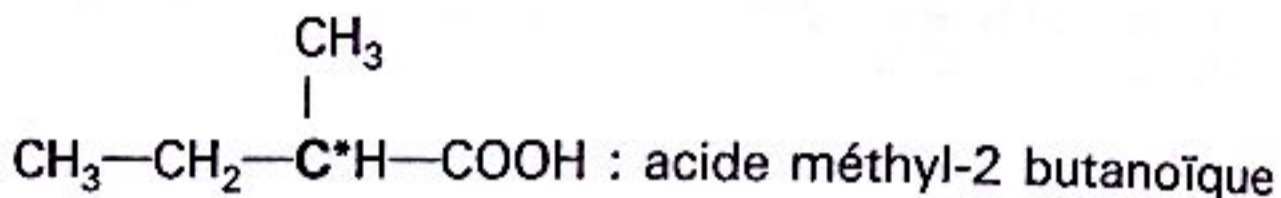
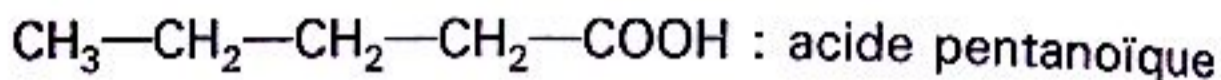


Les acides gras sont des acides carboxyliques comportant le plus souvent une longue chaîne carbonée saturée ou insaturée.

Propriété de la Bibliothèque
du Lycée scientifique d'Excellence de Diourbel

***Problème n° 14-1.** Isomérisie et nomenclature d'acides carboxyliques.

Quels sont les différents isomères de l'acide pentanoïque? Indiquer le nom correspondant à chacun d'eux.



Remarque : l'acide méthyl-2 butanoïque possédant un atome de carbone asymétrique donne lieu à énantiomérisie.

****Problème n° 14-2.** Formule d'un acide carboxylique.

Un échantillon d'un monoacide organique saturé de masse $m = 2,2$ g est dissous dans l'eau de manière à obtenir 100 cm^3 de solution. Celle-ci est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium en présence d'un indicateur coloré approprié. Le virage de celui-ci se produit après addition de 25 cm^3 de la solution de soude dont la concentration est égale à $1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

- Quel est l'indicateur coloré qu'il convient d'utiliser?
- Quelle est la masse molaire de l'acide étudié?
- Quelle est sa formule brute? Quelles sont les formules développées possibles?

a) Un acide organique est un **acide faible** qui réagissant avec une **base forte** (ion OH^- apportés par la soude) conduit à un **point d'équivalence situé à pH basique**. Il convient donc d'utiliser un indicateur comme la **phthaléine** dont la zone de virage est comprise entre $8,2 < \text{pH} < 9,6$.

b) Avec les notations habituelles pour les dosages acide-base, on a (pour un monoacide réagissant avec une monobase) :

$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b$$

$$c_a = \frac{c_b \cdot v_b}{v_a} = \frac{1 \times 25}{100} = 0,25 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

La quantité de matière d'acide contenu dans la solution dosée est :

$$n_a = c_a \cdot v_a = 0,25 \times 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'où la masse molaire de l'acide :

$$2,5 \cdot 10^{-2} M = 2,2 \text{ g}; \quad M = \frac{2,2}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

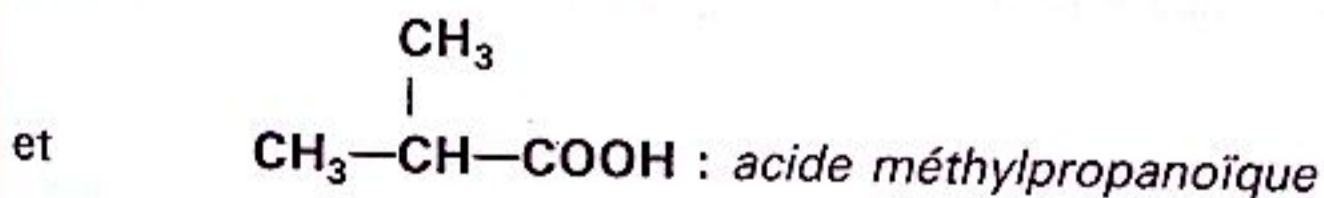
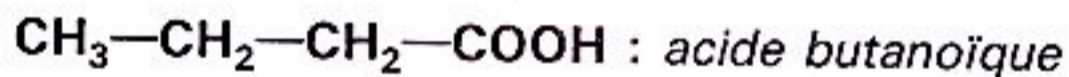
c) Puisque l'acide est saturé, sa formule s'écrit :

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—COOH}; \quad M = 12(n+1) + 2n + 2 + 2 \cdot 16 = 14n + 46$$

$$\text{On a donc : } 14n + 46 = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad n = \frac{88 - 46}{14} = 3$$

La formule brute de l'acide est $\text{C}_3\text{H}_7\text{—COOH}$.

Deux formules développées sont possibles :



****Problème n° 14-3. Détermination de pK_a .**

Reportez-vous aux problèmes n° 3-1 (couple acide éthanoïque/ion éthanoate) n° 3-7 (couple acide méthanoïque/ion méthanoate) et n° 4-3 (couple acide benzoïque/ion benzoate).

****Problème n° 14-4. Dosage pH-métrique d'acides.**

Reportez-vous aux problèmes n° 5-5 (acide éthanoïque) et n° 5-9 (acide benzoïque).

****Problème n° 14-5. Étude cinétique d'une estérification.**

Reportez-vous aux problèmes n° 6-4 et 7-2.

****Problème n° 14-6.** Étude cinétique d'une hydrolyse.

Reportez-vous au problème n° 7-4.

****Problème n° 14-7.** Étude cinétique d'une saponification.

Reportez-vous aux problèmes n°s 6-3 et 7-1.

****Problème n° 14-8.** Esters.

Un ester *C* répond à la formule moléculaire $C_4H_8O_2$.

1° Écrire les formules développées possibles pour *C*. Donner pour chacune d'elles : l'acide et l'alcool correspondant en précisant la classe de ce dernier. Nommer ces différents composés.

2° Par hydrolyse de *C*, on obtient 2 composés *A* et *B* que l'on sépare. *A* est un acide. *B* réagit avec le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit organique obtenu *D* est une cétone. Quelles sont les expériences permettant de le montrer ?

Donner la formule de *D* et celle de *B*; identifier *C*.

1° Un ester répond à la formule générale $R-COOR'$ et dérive de l'acide carboxylique $R-COOH$ et de l'alcool $R'-OH$. D'où les solutions :

Ester	Acide	Alcool	Classe
$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ <i>méthanoate de propyle</i>	$H-COOH$ <i>méthanoïque</i>	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ <i>propanol-1</i>	1 ^{aire}
$H-COO-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ <i>méthanoate d'isopropyle</i>	$H-COOH$ <i>méthanoïque</i>	$CH_3-CHOH-CH_3$ <i>propanol-2</i>	2 ^{aire}
$CH_3-COO-CH_2-CH_3$ <i>éthanoate d'éthyle</i>	CH_3-COOH <i>éthanoïque</i>	CH_3-CH_2OH <i>éthanol</i>	1 ^{aire}
$CH_3-CH_2-COO-CH_3$ <i>propanoate de méthyle</i>	CH_3-CH_2-COOH <i>propanoïque</i>	CH_3-OH <i>méthanol</i>	1 ^{aire}

****Problème n° 14-6.** Étude cinétique d'une hydrolyse.

Reportez-vous au problème n° 7-4.

****Problème n° 14-7.** Étude cinétique d'une saponification.

Reportez-vous aux problèmes n°s 6-3 et 7-1.

****Problème n° 14-8.** Esters.

Un ester *C* répond à la formule moléculaire $C_4H_8O_2$.

1° Écrire les formules développées possibles pour *C*. Donner pour chacune d'elles : l'acide et l'alcool correspondant en précisant la classe de ce dernier. Nommer ces différents composés.

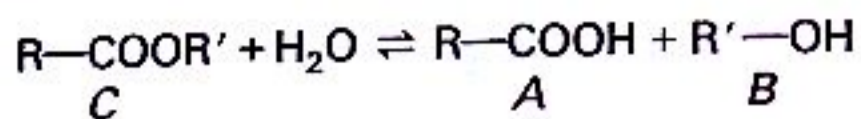
2° Par hydrolyse de *C*, on obtient 2 composés *A* et *B* que l'on sépare. *A* est un acide. *B* réagit avec le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit organique obtenu *D* est une cétone. Quelles sont les expériences permettant de le montrer?

Donner la formule de *D* et celle de *B*; identifier *C*.

1° Un ester répond à la formule générale $R-COOR'$ et dérive de l'acide carboxylique $R-COOH$ et de l'alcool $R'-OH$. D'où les solutions :

Ester	Acide	Alcool	Classe
$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ <i>méthanoate de propyle</i>	$H-COOH$ <i>méthanoïque</i>	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ <i>propanol-1</i>	1 ^{ère}
$H-COO-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$ <i>méthanoate d'isopropyle</i>	$H-COOH$ <i>méthanoïque</i>	$CH_3-CHOH-CH_3$ <i>propanol-2</i>	2 ^{ème}
$CH_3-COO-CH_2-CH_3$ <i>éthanoate d'éthyle</i>	CH_3-COOH <i>éthanoïque</i>	CH_3-CH_2OH <i>éthanol</i>	1 ^{ère}
$CH_3-CH_2-COO-CH_3$ <i>propanoate de méthyle</i>	CH_3-CH_2-COOH <i>propanoïque</i>	CH_3-OH <i>méthanol</i>	1 ^{ère}

2° L'hydrolyse effectuée conduit à un acide A et un alcool B selon l'équation



B est oxydé par le dichromate de potassium en une cétone D.

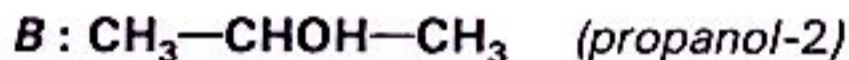
• Reportez-vous au paragraphe B du chapitre 12 pour citer les expériences permettant de montrer que D est une cétone :

D donne à la fois :

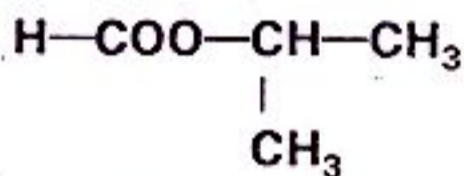
- un test positif à la dinitro-2,4 phénylhydrazine ;
- un test négatif à la liqueur de Fehling et au nitrate d'argent ammoniacal.

• Puisque l'oxydation ménagée de l'alcool B conduit à la cétone D, B est un alcool secondaire.

Le tableau précédent montre qu'il n'y a qu'une seule possibilité :



D est alors la propanone : $CH_3-CO-CH_3$ et C est le méthanoate d'isopropyle :



****Problème n° 14-9. Identification d'un ester.**

L'hydrolyse d'un ester saturé donne deux composés A et B.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction en utilisant la formule générale des divers composés.

2° On réalise les expériences suivantes à partir de A.

• A est oxydé par l'ion permanganate en milieu acide pour donner un composé A₁.

A₁ donne :

- un précipité jaune avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine ;
- un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling.

a) Quelle est la fonction chimique du composé A₁ ? Donner sa formule générale.

b) Quelle est la fonction chimique du composé A ?

c) En déduire la fonction chimique de B.

3° La masse molaire de A_1 vaut $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Écrire la formule développée de A_1 , le nommer.

b) Écrire la formule développée de A et donner son nom.

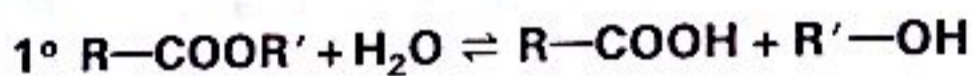
4° La formule moléculaire de l'ester est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

a) Écrire la formule développée et donner le nom de B .

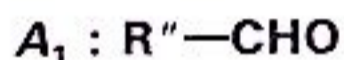
b) Écrire la formule développée de l'ester et donner son nom.

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1 ; O : 16 ; C : 12.



2° a) A_1 réagissant avec la D.N.P.H. est un dérivé carbonylé ; comme il réduit la liqueur de Fehling, c'est un **aldéhyde** :

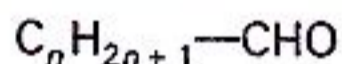


b) Seuls les alcools primaires peuvent conduire à un aldéhyde par oxydation ménagée d'alcools.

A est donc un **alcool primaire**.

c) B représente donc l'**acide carboxylique** résultant de l'hydrolyse de l'ester.

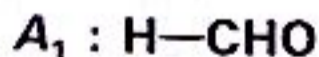
3° a) La formule d'un aldéhyde saturé est :



D'où sa masse molaire :

$$M = 12n + 2n + 1 + 12 + 1 + 16 = 14n + 30$$

La masse molaire de A_1 étant $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on a : $n = 0$; d'où la formule de A_1 :



Il s'agit du *méthanal*.

b) A est donc le *méthanol* : CH_3-OH

4° On déduit des résultats précédents :

a) B : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (*acide propanoïque*).

b) L'ester étudié est le *propanoate de méthyle* :



****Problème n° 14-10. Estérification ; saponification.**

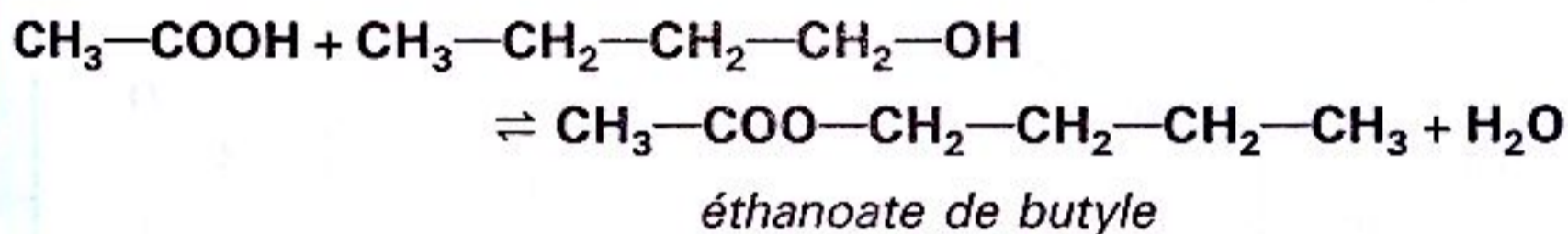
On étudie l'estérification du butanol-1 par l'acide éthanoïque.

Écrire l'équation de la réaction en indiquant les formules semi-développées des corps intervenant dans cette réaction ainsi que le nom de l'ester formé.

Un mélange de $5 \cdot 10^{-2}$ mole de butanol-1 et de $5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide éthanoïque auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique (catalyseur) est placé dans une ampoule scellée et porté à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Au bout d'une heure, l'ampoule est refroidie et on dose l'acide éthanoïque restant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,0\text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Le volume de cette solution nécessaire pour obtenir l'équivalence est 11 cm^3 , déduction faite de la quantité nécessaire pour doser l'acide sulfurique.

En déduire le pourcentage (en moles) d'ester formé au bout d'une heure (nombre de moles d'ester formé divisé par le nombre initial de moles d'acide ou d'alcool).



Avec les conventions habituelles relatives aux réactions de dosage acide/base, on obtient la quantité de matière d'acide restant au temps considéré :

$$n_a = c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$$

Soit : $n_a = 2 \times 11 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$

On en déduit la quantité d'acide consommé

$$n'_a = n_0 - n_a = 5 \cdot 10^{-2} - 2,2 \cdot 10^{-2} = 2,8 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$$

Elle est égale à la quantité de matière d'ester formé.

Le pourcentage d'ester formé au bout d'une heure est donc :

$$\frac{n'_a}{n_0} = \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,56 \text{ soit } \mathbf{56\ \%}$$

La limite (67 %) n'est pas atteinte.

PASSAGE AUX FONCTIONS DÉRIVÉES DES ACIDES :

*RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES*

A. FONCTIONS DÉRIVÉES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

- Elles résultent du remplacement du groupe hydroxyle de la fonction acide par un atome ou groupe d'atomes monovalent.

Fonction	anhydride d'acide	chlorure d'acyle	ester	amide
Groupe fonctionnel	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array}$
Formule générale	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$

Les esters ont été étudiés au chapitre précédent; le présent chapitre est consacré à l'étude des fonctions anhydride d'acide, chlorure d'acyle et à la préparation des amides.

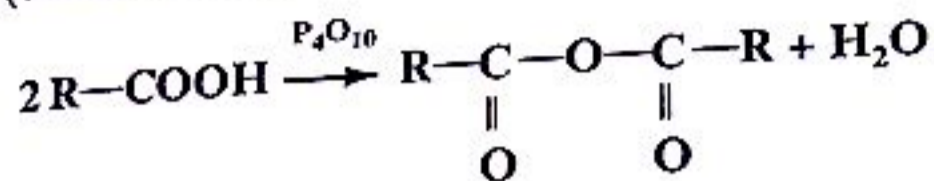
• Propriétés générales :

- Par action de l'eau, les fonctions anhydride d'acide et chlorure d'acyle conduisent à la fonction acide carboxylique.
- L'estérification des alcools par les anhydrides d'acide ou les chlorures d'acyle est totale.

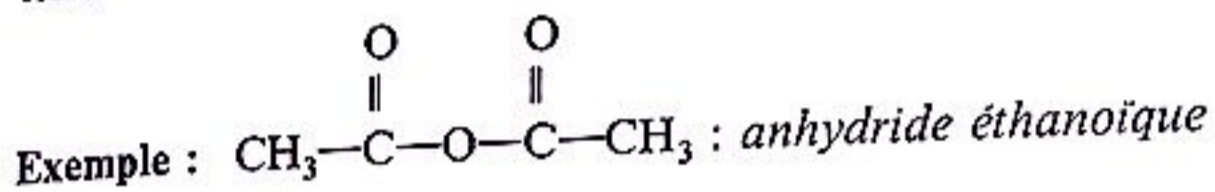
B. LES ANHYDRIDES D'ACIDES

1. Préparation; nomenclature

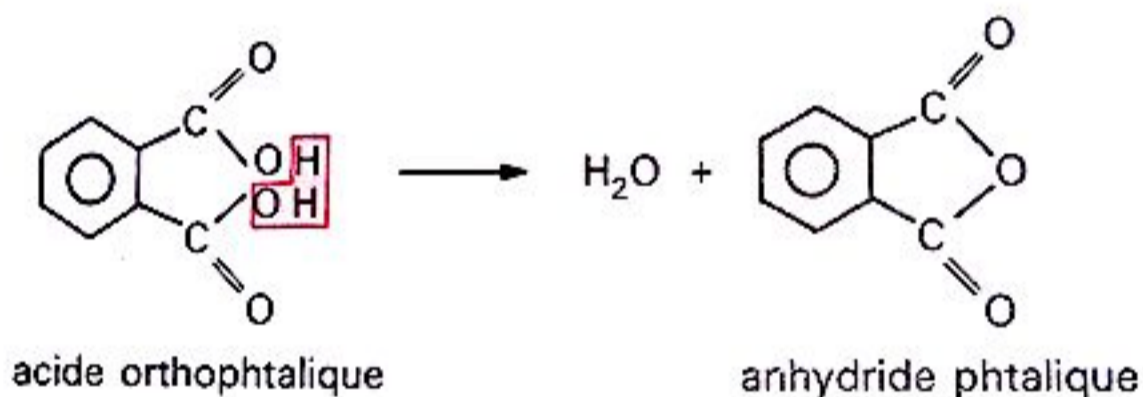
- Par déshydratation d'un acide carboxylique sous l'action d'un déshydratant énergétique (comme P_4O_{10}).



- Le nom de l'anhydride dérive de celui de l'acide par remplacement du terme *acide* par le terme *anhydride*.



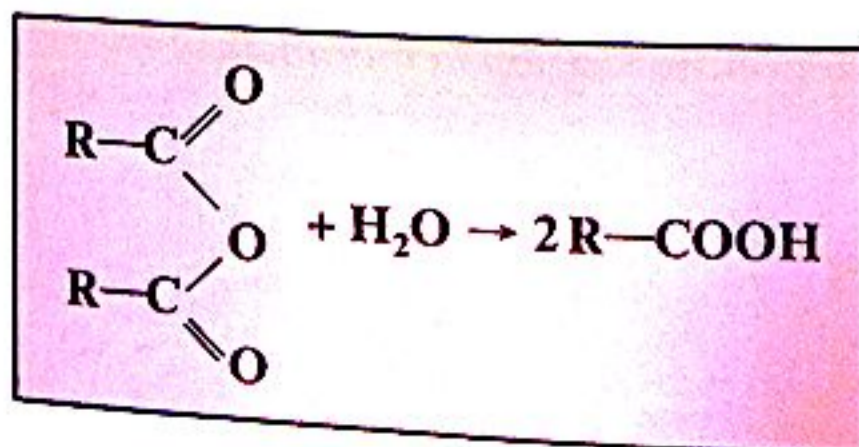
- Dans le cas de diacides, la proximité des 2 groupes carboxyle permet d'obtenir un anhydride cyclique par déshydratation intramoléculaire réalisable par simple chauffage.



2. Propriétés

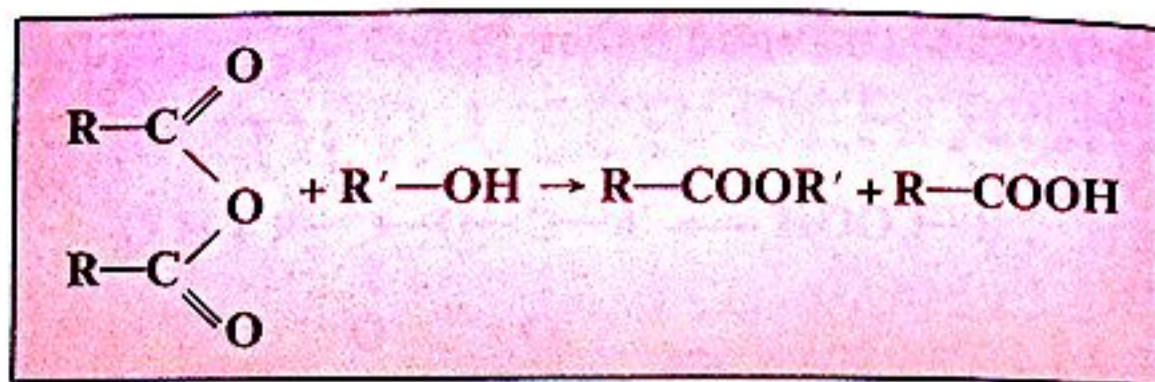
a) Action de l'eau

Les anhydrides peuvent s'hydrater pour redonner l'acide correspondant. La réaction est **exothermique**; assez lente à température ambiante, elle devient plus rapide au fur et à mesure que la température s'élève.



b) Action des alcools

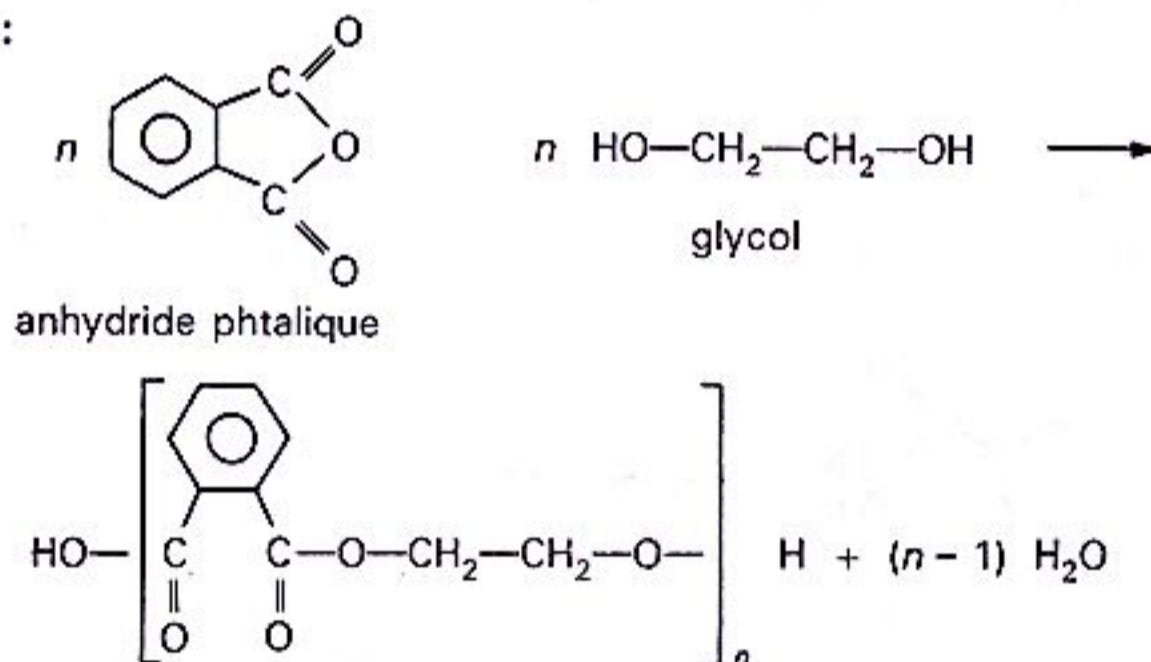
- Les anhydrides réagissent facilement avec les alcools pour conduire à un ester selon une réaction totale.



La réaction est totale car l'ester est formé dans un milieu exempt d'eau de sorte qu'il ne peut être hydrolysé.

- Dans le cas d'un anhydride de diacide réagissant sur un diol, on obtient des polyesters.

Exemple :



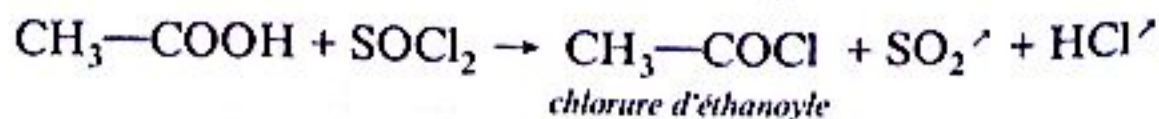
Dans le cas du glycérol, on obtient ainsi les laques glycérophthaliques.

C. LES CHLORURES D'ACYLE

1. Préparation; nomenclature

- On peut remplacer le groupe $-\text{OH}$ du groupe carboxyle par un atome en faisant réagir sur les acides carboxyliques des dérivés chlorés comme PCl_5 ou mieux SOCl_2 (dénommés *agents chlorants*).

Exemples :



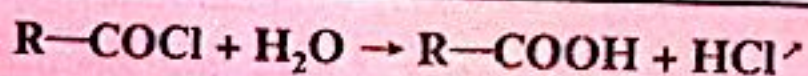
- Les chlorures d'acyle se nomment en remplaçant la terminaison *oïque* de l'acide par le suffixe *oyle*.

2. Propriétés

- Les chlorures d'acyle sont extrêmement réactifs. Ils donnent lieu à des réactions rapides, fortement exothermiques et parfois violentes.

a) Action de l'eau

Les chlorures d'acyle fument à l'air du fait de l'hydrolyse de leur vapeur par l'humidité atmosphérique. L'hydrolyse par l'eau liquide est souvent violente, elle conduit à l'acide carboxylique.



b) Action des alcools

Les chlorures d'acyle réagissent avec les alcools selon une réaction totale pour conduire quantitativement aux esters (fig. 1).

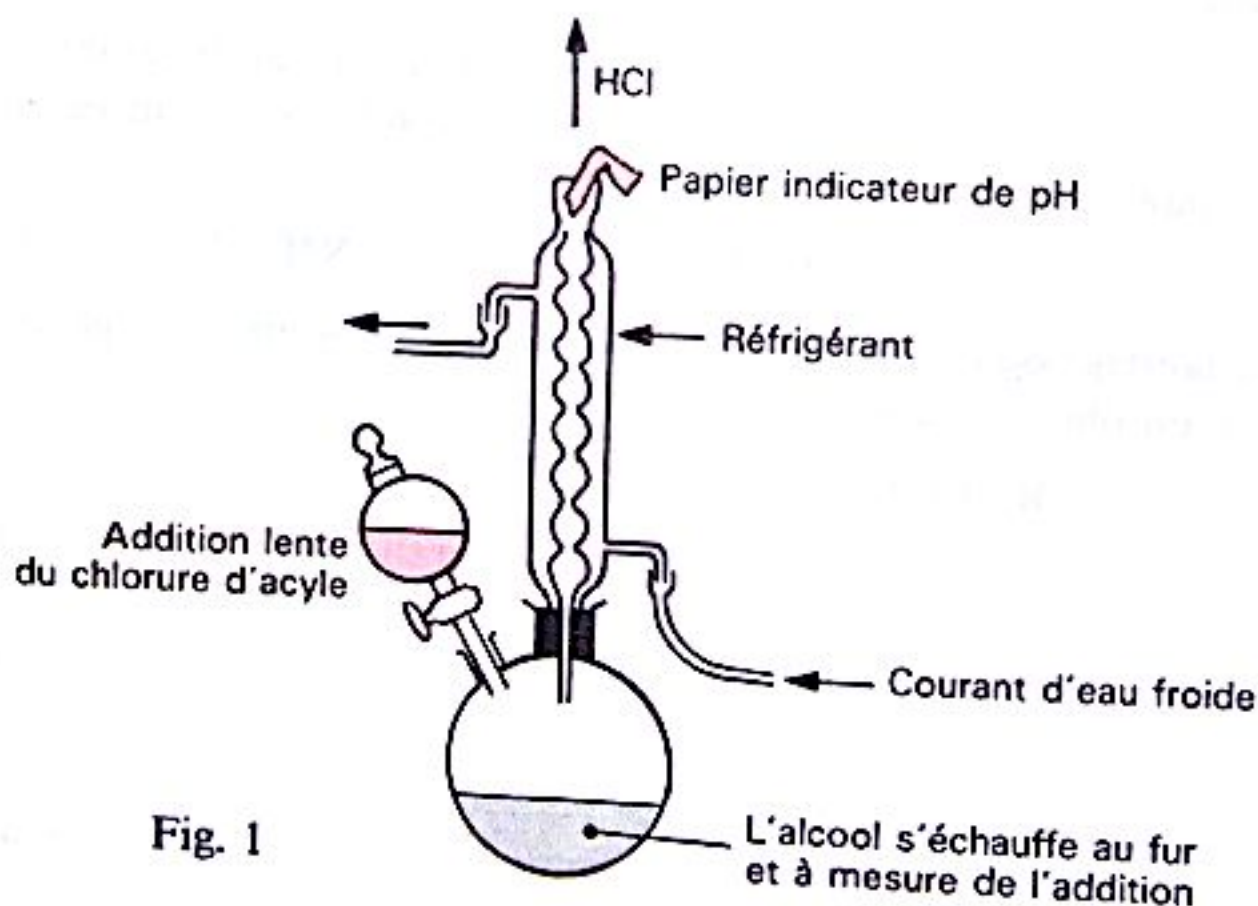
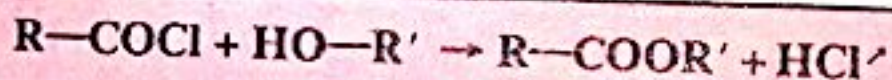
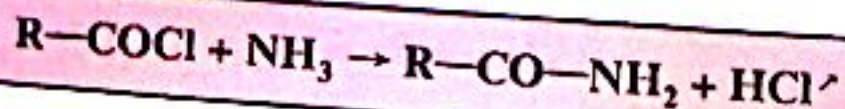


Fig. 1

- ### c) Action de l'ammoniac et des amines primaires ou secondaires
- Elle conduit aux amides (voir ci-dessous : préparation des amides).

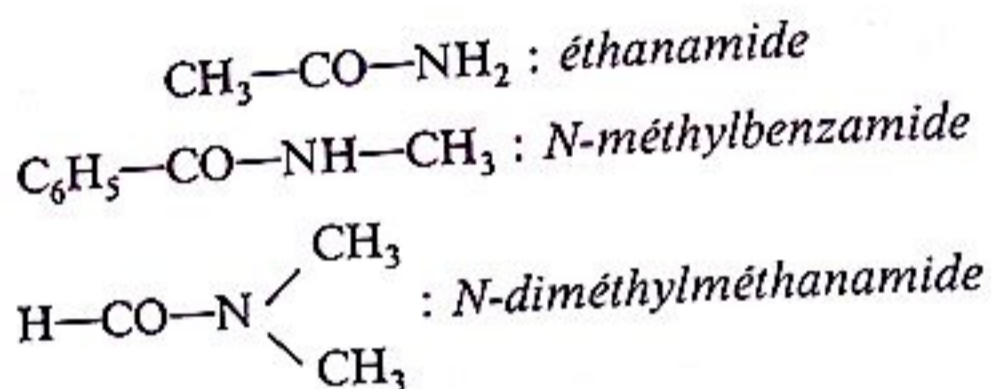


2. LES AMIDES

1. Définition; nomenclature

- Les amides dérivent des acides par remplacement du groupe —OH par le groupe —NH_2 , ou —NHR , ou $\text{—NR}_1\text{R}_2$.
- Leur nom s'obtient à partir de celui de l'acide en remplaçant la terminaison *oïque* par la terminaison *amide*. Si l'azote est substitué le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyl (ou N-aryl).

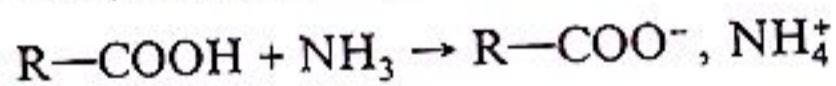
Exemples :



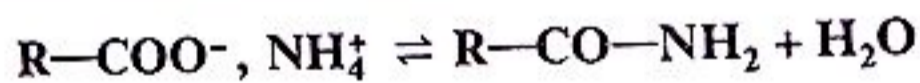
2. Préparations

a) À partir des acides carboxyliques

- Par action de NH_3 (ou d'une amine), à température ambiante, on n'observe qu'une simple réaction acide-base conduisant à un carboxylate d'ammonium (ou d'alkylammonium)



- Par chauffage du carboxylate d'ammonium à température élevée (de 200 à 300 °C), on observe sa déshydratation en amide.

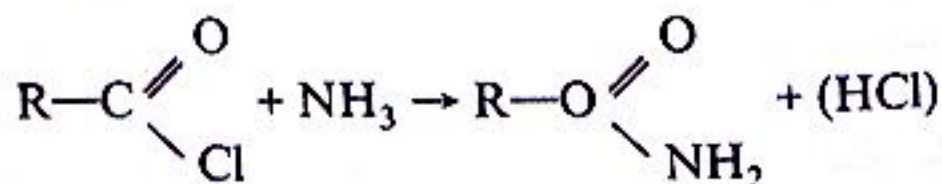


Mais la réaction est lente et réversible; bien qu'elle soit utilisée industriellement dans la préparation de polyamides, on préfère utiliser au laboratoire l'action d'un chlorure d'acyle, beaucoup plus réactif, sur NH_3 ou une amine primaire ou secondaire.

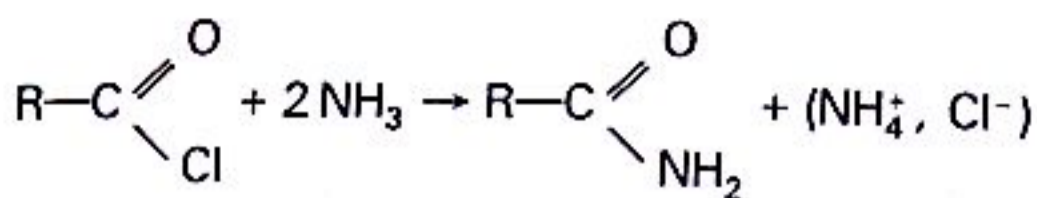
b) À partir des chlorures d'acyle

La réaction d'un chlorure d'acyle sur l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire est rapide, totale et souvent violente.

- Préparation des amides non substitués :



Attention : comme HCl formé réagit sur NH_3 (réaction acide-base), il convient de mettre en réaction deux moles NH_3 ; d'où l'équation-bilan :



Expérience (fig. 2)

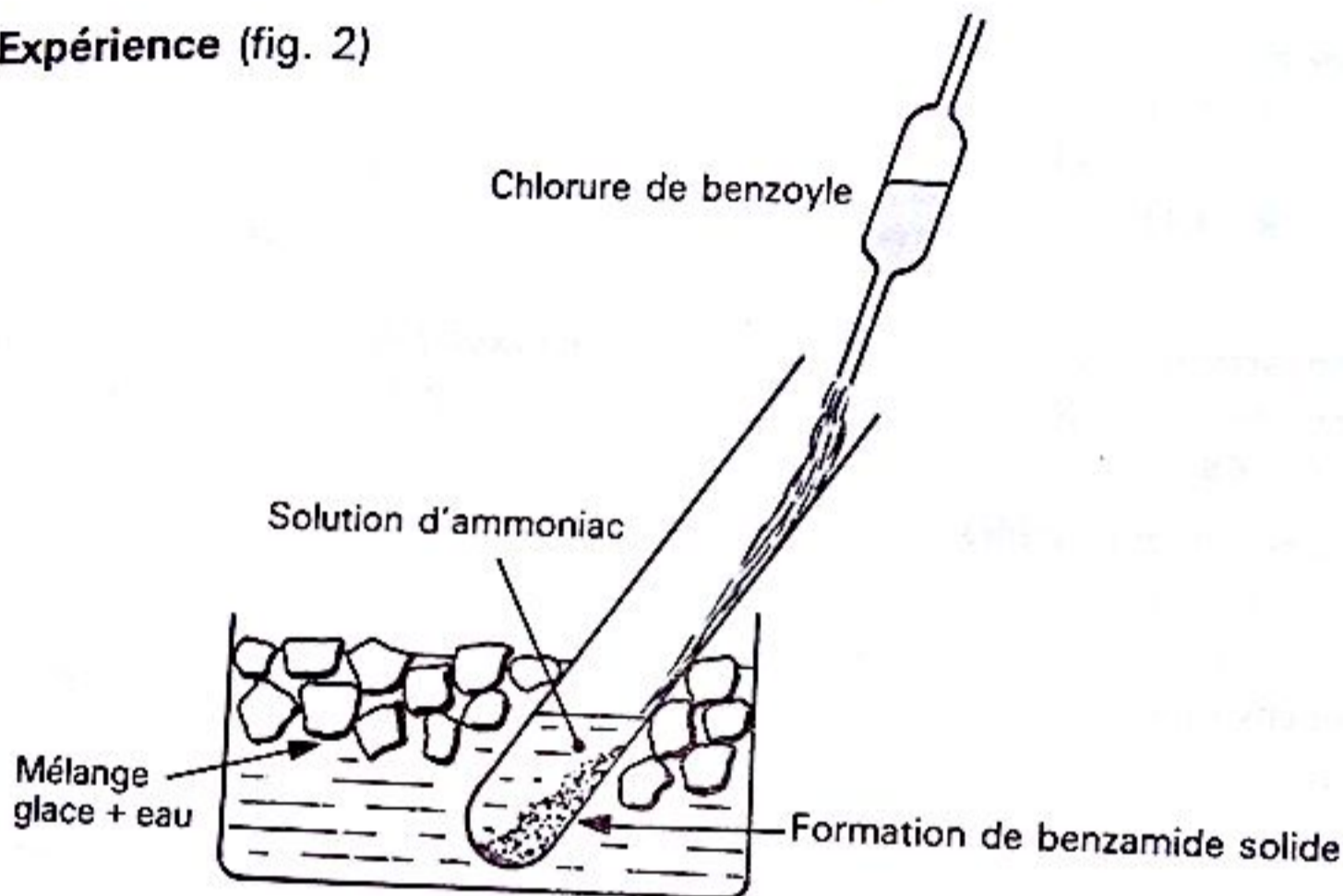
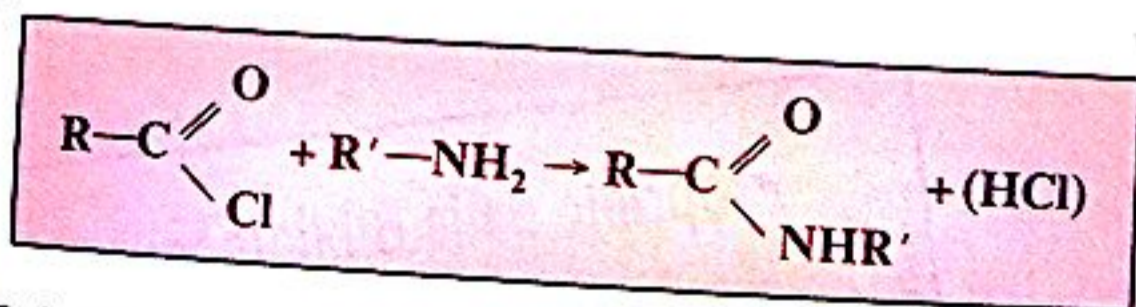


Fig. 2

• Préparation des amides N-substituées

Par action d'une amine primaire $\text{R}'-\text{NH}_2$ ou d'une amine secondaire $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ sur un chlorure d'acyle on obtient une amide respectivement mono- ou disubstituée à l'azote.

Exemple :



Attention : retenir bien que les amines tertiaires ne peuvent pas conduire à des amides puisqu'elles ne peuvent « fournir » d'atome H pour former HCl.

• Interprétation

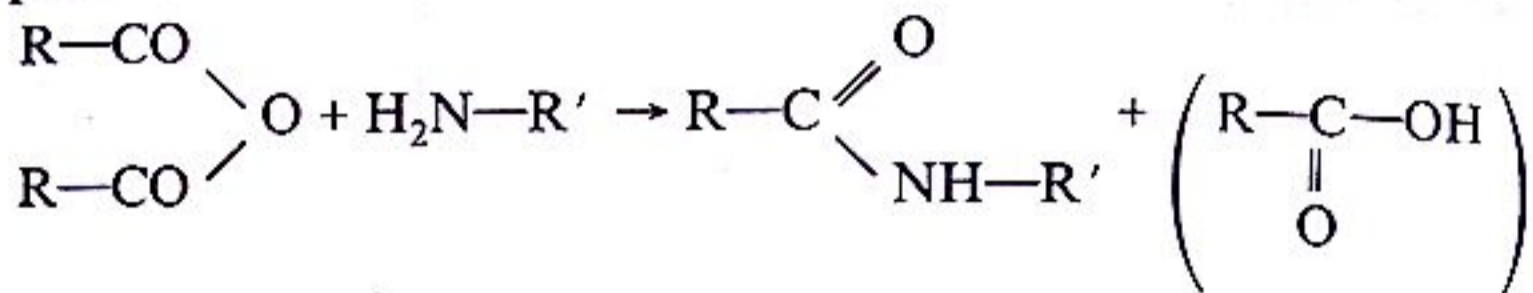
Dans cette réaction, les amines (et l'ammoniac) manifestent leur caractère nucléophile (dû au doublet libre porté par l'azote) vis-à-vis du centre électrophile que constitue l'atome de carbone du groupe fonctionnel chlorure

d'acyle. Celui-ci présente, en effet, une déficience électronique marquée du fait de la plus grande électronégativité de l'atome de chlore et de l'atome d'oxygène (voir chapitre 13).

c) à partir des anhydrides d'acide

Les amides (N-substituées ou non) peuvent également s'obtenir par action de l'ammoniac ou d'une amine non tertiaire sur un anhydride d'acide.

Exemple :



Remarque : là également, l'acide carboxylique formé est susceptible de réagir sur l'amine (ou l'ammoniac) qu'il convient de prendre en excès.

d) cas des polyamides

Il s'agit de macromolécules formées par la répétition d'un motif élémentaire comportant la fonction amide. Ils sont obtenus par des réactions de polycondensation mettant en jeu soit un diacide et une diamine soit un amino-acide (voir chapitre 17).

Remarque : la polycondensation d'acides α -aminés naturels conduit à des polyamides d'importance biologique : les **polypeptides** (voir chapitre 16).

Propriété de la Bibliothèque
du Lycée scientifique d'Excellence de Diourbel

***Problème n° 15-1.** Nomenclature de dérivés d'acide.

Donner les formules et les noms des dérivés de l'acide propanoïque possédant la fonction :

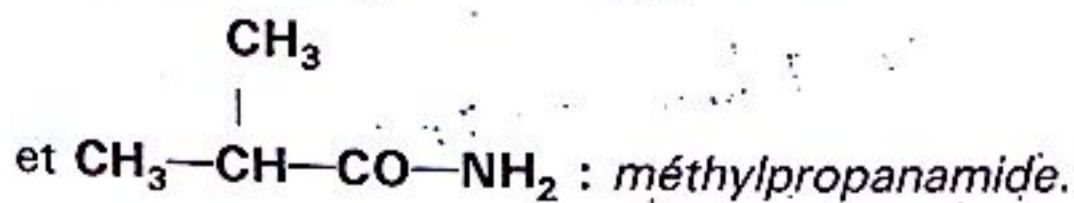
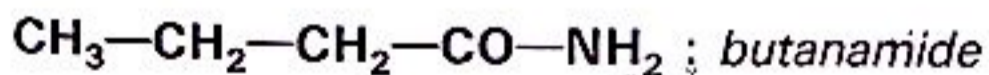
- anhydride d'acide
- chlorure d'acyle
- amide non substituée à l'azote
- amide substituée sur l'azote par un groupe C_6H_5 —

- $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$: anhydride propanoïque.
- CH_3-CH_2-COCl : chlorure de propanoyle.
- $CH_3-CH_2-CO-NH_2$: propanamide.
- $CH_3-CH_2-CO-NH-C_6H_5$: N-phénylpropanamide.

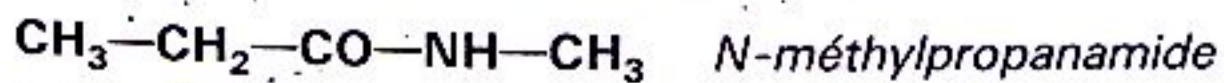
***Problème n° 15-2.** Isomérisie et nomenclature d'amides.

Rechercher les formules semi-développées et nommer les différentes amides isomères répondant à la formule C_4H_9ON .

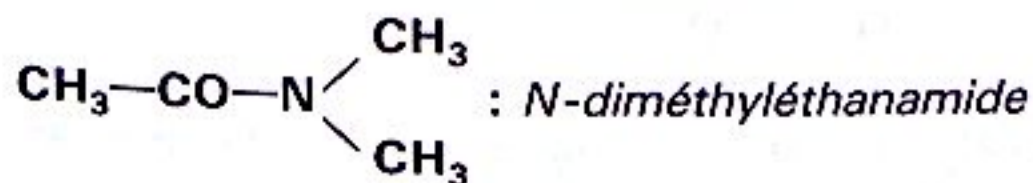
- Il existe deux amines non substituées à l'azote, isomères de squelette :

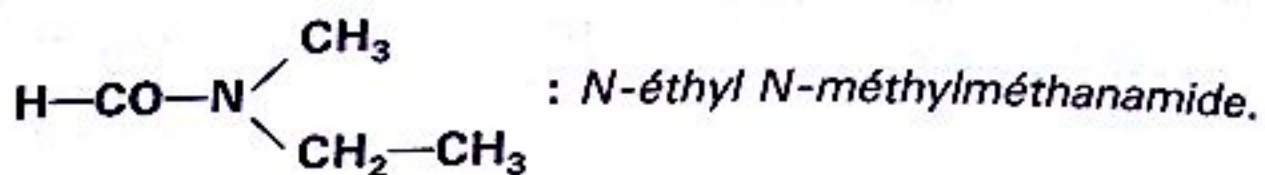


- Les autres isomères sont N-substitués :



(Notez la différence avec l'isomère précédent)





*****Problème n° 15-3. Synthèse de l'aspirine.**

1° Représenter la formule de l'acide salicylique sachant qu'il s'agit de l'acide orthohydroxybenzoïque. Ce composé comporte-t-il une fonction alcool ?

2° L'aspirine se prépare en faisant réagir l'anhydride éthanoïque sur l'acide salicylique. En admettant que le groupe $-\text{OH}$ situé en ortho du carboxyle se comporte dans cette réaction comme un alcool, écrire la formule du produit et l'équation-bilan de la réaction.

3° En admettant un rendement de 100 % pour la réaction précédente, déterminer la masse d'anhydride éthanoïque nécessaire à la confection d'un cachet d'aspirine contenant 0,5 g d'acide acétylsalicylique ?

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1; C : 12; O : 16.

1° L'acide benzoïque a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$. L'acide orthohydroxybenzoïque possède un groupe hydroxyle $-\text{OH}$ situé en position ortho du groupe $-\text{COOH}$ d'où la représentation de la figure 3 :

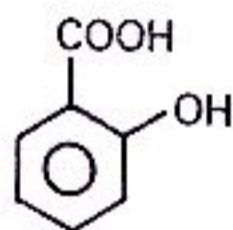
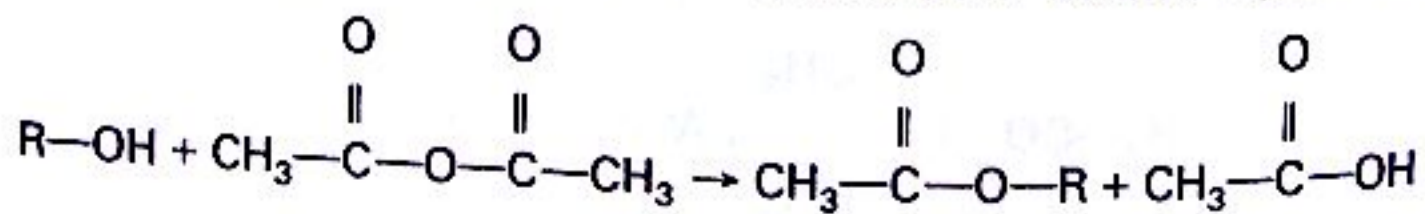


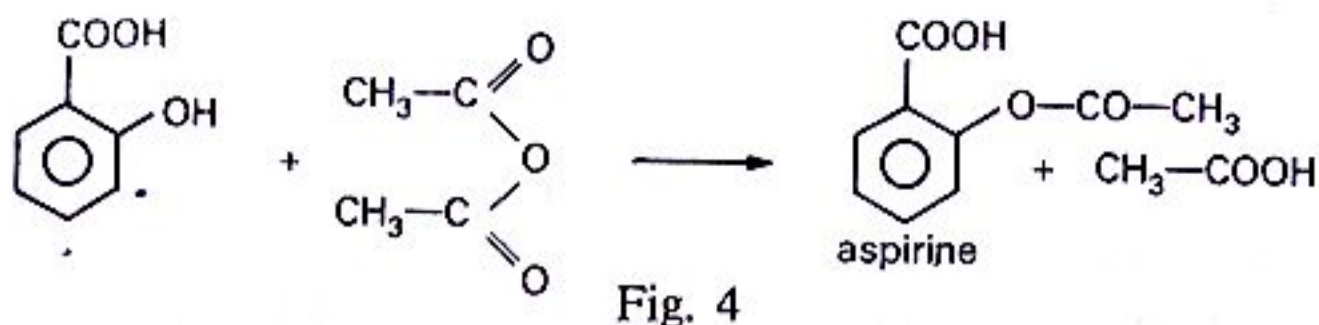
Fig. 3

Le groupe $-\text{OH}$ n'est pas lié à un carbone tétraédrique ; ce composé ne possède pas la fonction alcool.

2° Si le groupe $-\text{OH}$ se comporte comme un alcool, il réagit avec l'anhydride éthanoïque pour conduire à un ester selon l'équation :



On peut donc écrire (figure 4) :



3° Déterminons les masses molaires des composés :

— acide acétylsalicylique : $\text{CH}_3\text{—COO—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$

$$M = 12 \times 9 + 8 + 16 \times 4 = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— anhydride éthanoïque : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

$$M' = 12 \times 4 + 6 + 16 \times 3 = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après l'équation, une mole d'anhydride éthanoïque permet de préparer une mole d'acide acétylsalicylique. Pour en préparer 0,5 g, il faudra utiliser une masse d'anhydride égale à :

$$m = \frac{102 \times 0,5}{180} = 0,28 \text{ g.}$$

****Problème n° 15-4. Chlorure d'acyle ; amide.**

1° En faisant réagir du chlorure de thionyle SOCl_2 ou du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur un acide carboxylique saturé A , on obtient un corps B .

La masse molaire de B vaut $92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle est la fonction chimique de B ?

Déterminer le nom et la formule développée de l'acide A .

2° Le corps B réagit avec l'ammoniac pour donner un corps organique cristallisé C .

Quel est ce corps ? Écrire l'équation de la réaction.

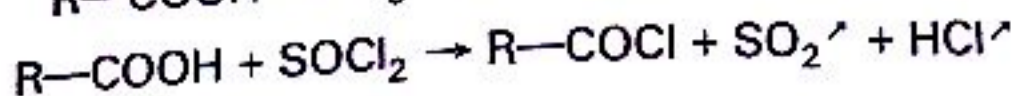
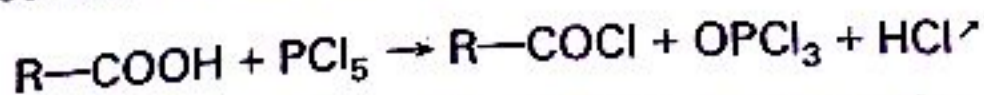
3° On se propose de préparer un ester à partir du méthanol. Parmi les composés A , B , C , lesquels peuvent réagir avec le méthanol pour parvenir à ce résultat ?

Écrire les équations des réactions qui peuvent se produire ; donner le nom de l'ester et comparer les caractères de ces réactions.

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\text{H} : 1 : \quad \text{C} : 12 : \quad \text{O} : 16 : \quad \text{Cl} : 35,5$$

1° Les dérivés chlorés utilisés permettent de préparer un chlorure d'acyle :



On a donc : $B : R-COCl$ avec $R- : C_nH_{2n+1}-$

Soit : $B : C_nH_{2n+1}-COCl$

$$M(B) = 12n + 2n + 1 + 12 + 16 + 35,5 = 64,5 + 14n$$

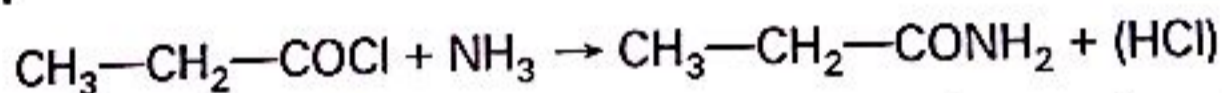
Puisque :

$$M(B) = 92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ on tire :}$$

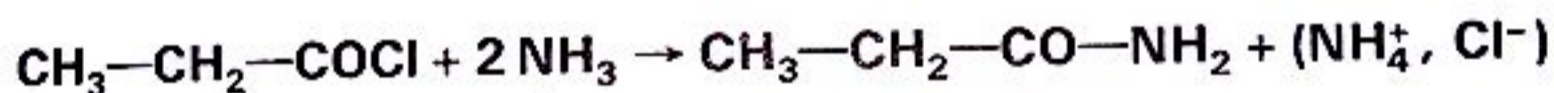
$$n = \frac{92,5 - 64,5}{14} = 2$$

B est le chlorure de propanoyle : CH_3-CH_2-COCl et A l'acide propanoïque : CH_3-CH_2-COOH .

2° Par action de l'ammoniac, un chlorure d'acyle conduit à une amide :



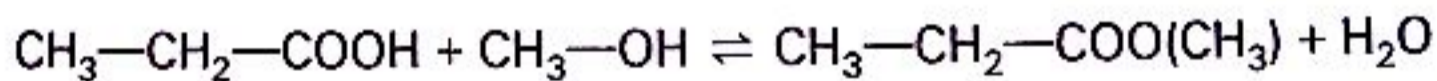
HCl formé réagit avec NH_3 ; il convient d'utiliser deux moles d'ammoniac et l'équation-bilan de la réaction est :



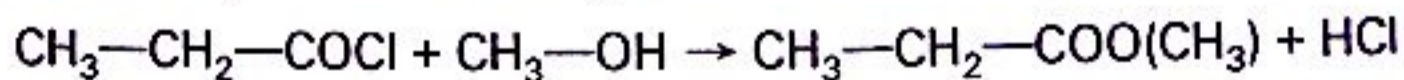
C est la propanamide : $CH_3-CH_2-CO-NH_2$.

3° Seuls A et B peuvent réagir sur le méthanol pour conduire à un ester.

La réaction de l'acide A sur le méthanol est une réaction d'estérification : elle est lente et réversible :



La réaction du chlorure d'acyle B sur le méthanol est une réaction rapide, totale, et exothermique :

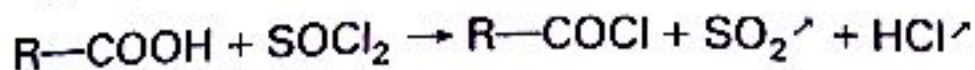


On obtient ainsi le propanoate de méthyle.

****Problème n° 15-5. Suite de réactions.**

Un corps pur A liquide, de formule brute $C_4H_{10}O$, donne par oxydation ménagée un composé B qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. La

1° Les dérivés chlorés utilisés permettent de préparer un chlorure d'acyle :



On a donc : $B : R-COCl$ avec $R- : C_nH_{2n+1}-$

Soit : $B : C_nH_{2n+1}-COCl$

$$M(B) = 12n + 2n + 1 + 12 + 16 + 35,5 = 64,5 + 14n$$

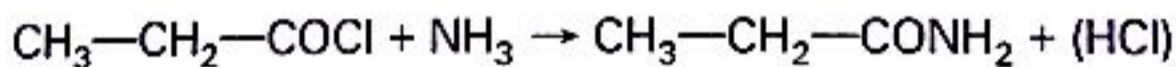
Puisque :

$$M(B) = 92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ on tire :}$$

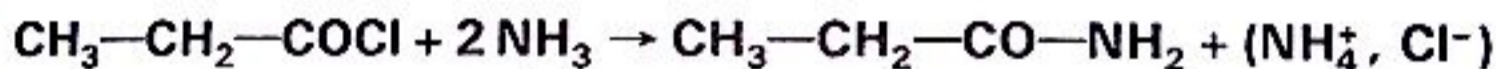
$$n = \frac{92,5 - 64,5}{14} = 2$$

B est le chlorure de propanoyle : CH_3-CH_2-COCl et A l'acide propanoïque : CH_3-CH_2-COOH .

2° Par action de l'ammoniac, un chlorure d'acyle conduit à une amide :



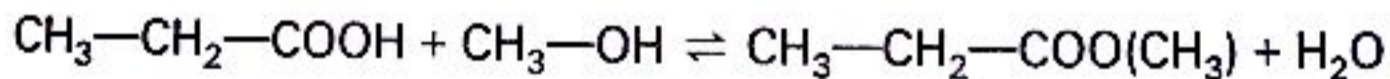
HCl formé réagit avec NH_3 ; il convient d'utiliser deux moles d'ammoniac et l'équation-bilan de la réaction est :



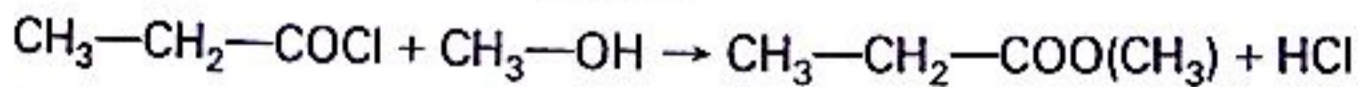
C est la propanamide : $CH_3-CH_2-CO-NH_2$.

3° Seuls A et B peuvent réagir sur le méthanol pour conduire à un ester.

La réaction de l'acide A sur le méthanol est une réaction d'estérification : elle est lente et réversible :



La réaction du chlorure d'acyle B sur le méthanol est une réaction rapide, totale, et exothermique :



On obtient ainsi le propanoate de méthyle.

****Problème n° 15-5. Suite de réactions.**

Un corps pur A liquide, de formule brute $C_4H_{10}O$, donne par oxydation ménagée un composé B qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. La

déshydratation de *A*, à 400 °C sur alumine, conduit au butène-1.

1° En déduire la formule développée et le nom des composés *A* et *B*.

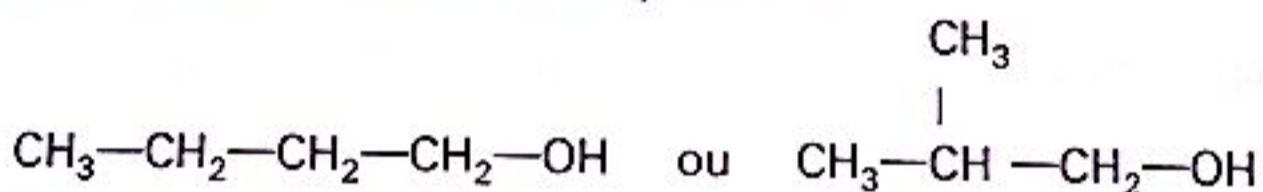
2° Le composé *A* réagit avec un excès d'oxydant pour donner un composé *C*. Donner le nom et la formule développée de *C*.

3° Le composé *C* réagit avec l'ammoniac pour donner un composé *D*. Donner la formule de *D*.

4° Un lent chauffage de *D* conduit à sa déshydratation. Écrire l'équation de la réaction.

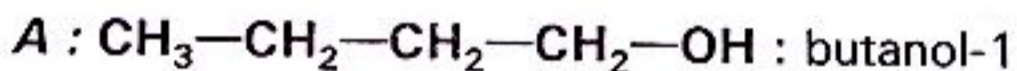
Quelle est la fonction chimique du composé *E* obtenu? Écrire sa formule développée.

1° Reportez-vous au chapitre 12, vous établirez que *B* est un aldéhyde qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire. D'où les deux formules possibles pour *A* :

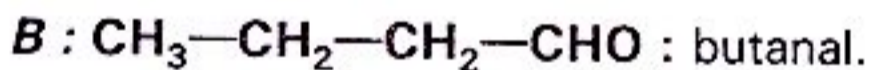


Mais comme la déshydratation intramoléculaire de *A* conduit au butène-1 : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$, on peut rejeter la seconde formule (qui conduirait au méthyl-propène).

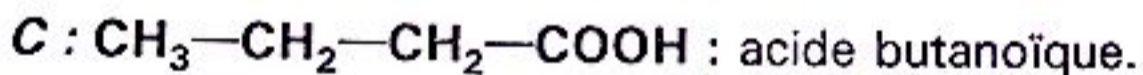
On a donc :



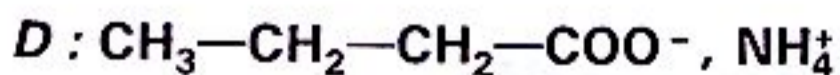
et



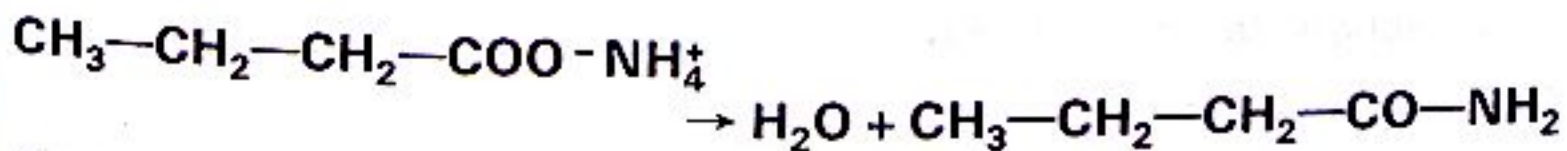
2° L'oxydation poussée de *A* conduit à l'acide carboxylique :



3° Un acide carboxylique réagit avec l'ammoniac à température ambiante selon une réaction acide-base, qui conduit à un carboxylate d'ammonium.



4° La déshydratation à température élevée d'un carboxylate d'ammonium produit une amide :



E est la butanamide.

****Problème n° 15-6. Obtention d'amides.**

1° Par action du chlorure de thionyle SOCl_2 sur l'acide benzoïque, on obtient un composé organique A. Donner la formule de A et préciser sa fonction chimique.

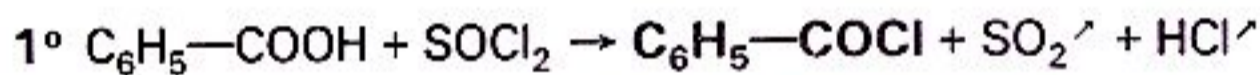
2° On fait réagir A sur une amine primaire B. On obtient un dérivé organique C dont la masse molaire est $149 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Préciser la fonction chimique de C et déterminer la formule de l'amine B.

3° Citer deux autres méthodes permettant d'obtenir le composé C à partir de B. Écrire les équations des réactions correspondantes.

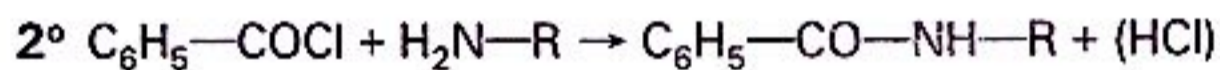
Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.



A : chlorure de benzoyle

A possède la fonction **chlorure d'acyle**.



C est une **amide** ; explicitons R— sous la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$, il vient : $\text{C} = \text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—NH—C}_n\text{H}_{2n+1}$

$$M(\text{C}) = 12 \times (7 + n) + 7 + 2n + 16 + 14 = 121 + 14n$$

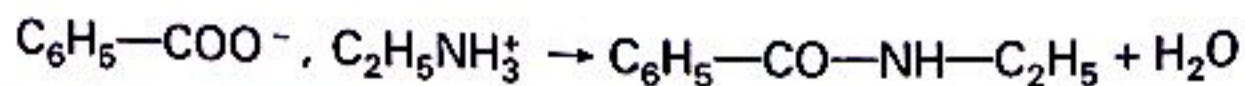
Puisque : $M(\text{C}) = 149 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, il vient : $n = \frac{149 - 121}{14} = 2$.

L'amine B est l'**éthylamine** : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.

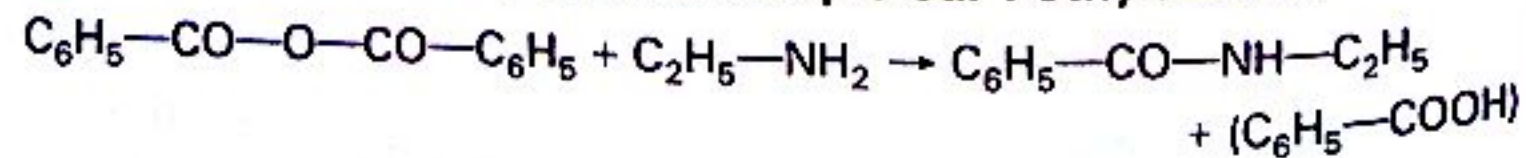
3° On peut obtenir C par 2 autres méthodes :

- par chauffage prolongé d'un mélange **acide benzoïque + éthylamine**.

À froid, on forme le carboxylate d'éthylammonium qui se déshydrate à chaud :



- par action de l'**anhydride benzoïque** sur l'**éthylamine** :



****Problème n° 15-7. Préparation d'un ester.**

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

1^{er} procédé :

On mélange 14,8 g d'acide propanoïque avec 9,2 g d'éthanol.

Au bout de quelques jours un dosage acide/base montre qu'il reste 5,2 g d'acide.

En déduire :

a) l'équation-bilan de la réaction acide-alcool et les caractères de cette réaction.

b) la masse de propanoate d'éthyle obtenu.

2^e procédé :

À la même masse d'alcool, on mélange, lentement et en refroidissant, environ 20 g de chlorure de propanoyle.

a) Écrire l'équation-bilan de la nouvelle réaction et indiquer ses caractères en les justifiant.

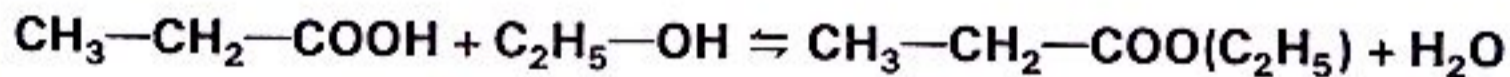
b) Calculer la masse de propanoate d'éthyle obtenu.

Masses atomiques molaires (en g · mol⁻¹) :

H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Cl : 35,5

• **1^{er} procédé :**

a) On utilise la réaction d'estérification entre l'acide propanoïque et l'éthanol :



Il s'agit d'une réaction **lente et réversible** conduisant à un **équilibre chimique**.

Déterminons les quantités de matière des réactifs mises en jeu :

$$M(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}) = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a donc fait réagir :

$$\frac{14,8}{74} = 0,2 \text{ mole d'acide}$$

avec

$$\frac{9,2}{46} = 0,2 \text{ mole d'alcool}$$

Or il reste : $\frac{5,2}{74} = 0,07$ mole d'acide.

Il s'est donc formé : $0,2 - 0,07 = 0,13$ mole d'ester.

Déterminons le pourcentage d'acide (et d'alcool) qui a réagi :

$$\frac{0,13}{0,20} = 0,65 \quad \text{soit} \quad 65 \%$$

Ce pourcentage correspond sensiblement à la **limite d'estérification** dans le cas d'un acide carboxylique réagissant avec un alcool primaire (67 %).

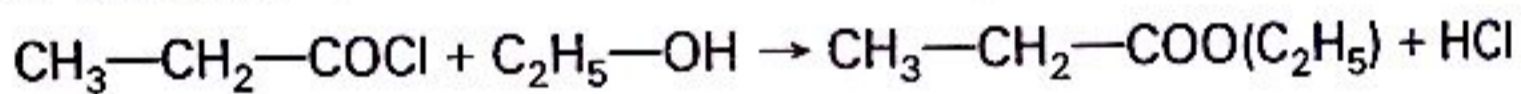
b) masse m_1 d'ester formé :

$$M(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COO—C}_2\text{H}_5) = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_1 = 102 \times 0,13 = 13,26 \text{ g.}$$

• **2^e procédé :**

a) On utilise ici l'action d'un chlorure d'acyle sur un alcool :



Il s'agit d'une réaction **rapide et totale** ; elle est de plus fortement **exothermique** (c'est la raison pour laquelle on refroidit le mélange, qui, de plus, est réalisé lentement). La réaction est **totale**, car l'ester est formé en l'absence d'eau et ne peut être hydrolysé.

Vérifions que la quantité de matière de chlorure de propanoyle utilisé est au moins égale à celle de l'alcool mise en jeu.

$$M(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COCl}) = 92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

0,2 mole de chlorure de propanoyle représente une masse :

$$m' = 0,2 \times 92,5 = 18,5 \text{ g}$$

Avec environ 20 g de chlorure de propanoyle, on a bien utilisé au moins 0,2 mole de chlorure d'acyle nécessaire pour transformer la totalité de l'alcool présent.

b) La masse d'ester formé est alors :

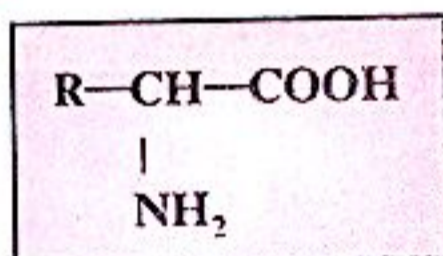
$$m_2 = 102 \times 0,2 = 20,4 \text{ g.}$$

Ce chapitre ne figure pas au programme des Terminales C et E.

RAPPELS DE COURS
ET CONSEILS PRATIQUES

A. FORMULE GÉNÉRALE ET NOMENCLATURE

1. Formule générale



Dans un acide α -aminé, le groupe amine $-\text{NH}_2$ et le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ sont liés au même atome de carbone.

Le groupe amine $-\text{NH}_2$ est fixé sur le carbone situé en α du groupe carboxyle, on a un acide α -aminé ou α -aminoacide.

2. Nomenclature

a) Nomenclature systématique

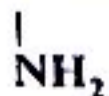
Le nom d'un acide α -aminé s'obtient en faisant précéder du terme *amino-2* le nom de l'acide correspondant.

En effet, pour un acide α -aminé, c'est nécessairement le carbone n° 2 qui porte le groupe NH_2 puisque le carbone du groupe carboxyle, situé en bout de chaîne, porte le n° 1.

Exemples :

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dérive de l'acide éthanoïque; c'est l'acide aminoéthanoïque (le n° 2 est ici inutile, puisqu'il n'y a pas d'autre possibilité)

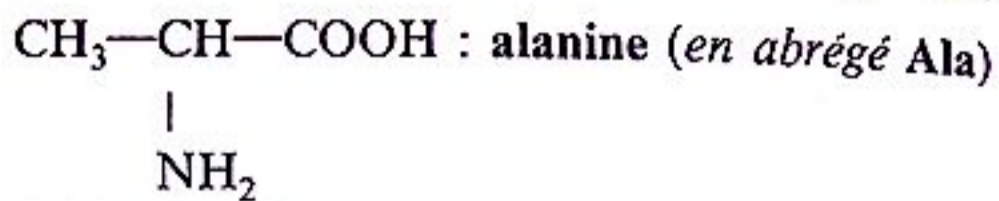
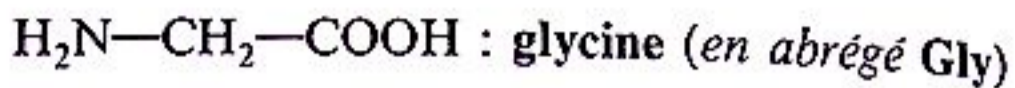
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ dérive de l'acide propanoïque; c'est l'acide amino-2



propanoïque.

b) Nomenclature usuelle

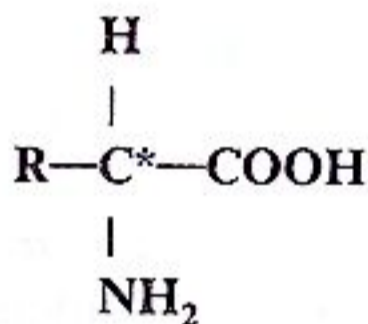
Les acides α -aminés naturels, qui ont une très grande importance biologique, ont des noms consacrés par l'usage. Vous n'avez pas à connaître ces noms, mais vous pouvez retenir celui des deux premiers termes que vous rencontrerez dans des problèmes.



B. CHIRALITÉ DES ACIDES α -AMINÉS

1. *Présence d'un carbone asymétrique*

Si l'on excepte le cas $\text{R}=\text{H}$ (correspondant à l'acide aminoéthanoïque ou glycine), la formule d'un acide α -aminé comporte un carbone asymétrique :



2. *Les deux énantiomères d'un acide α -aminé*

À l'exception de la glycine, les acides α -aminés peuvent exister sous forme de deux énantiomères différents, images l'un de l'autre dans un miroir-plan et non superposables (fig. 1).

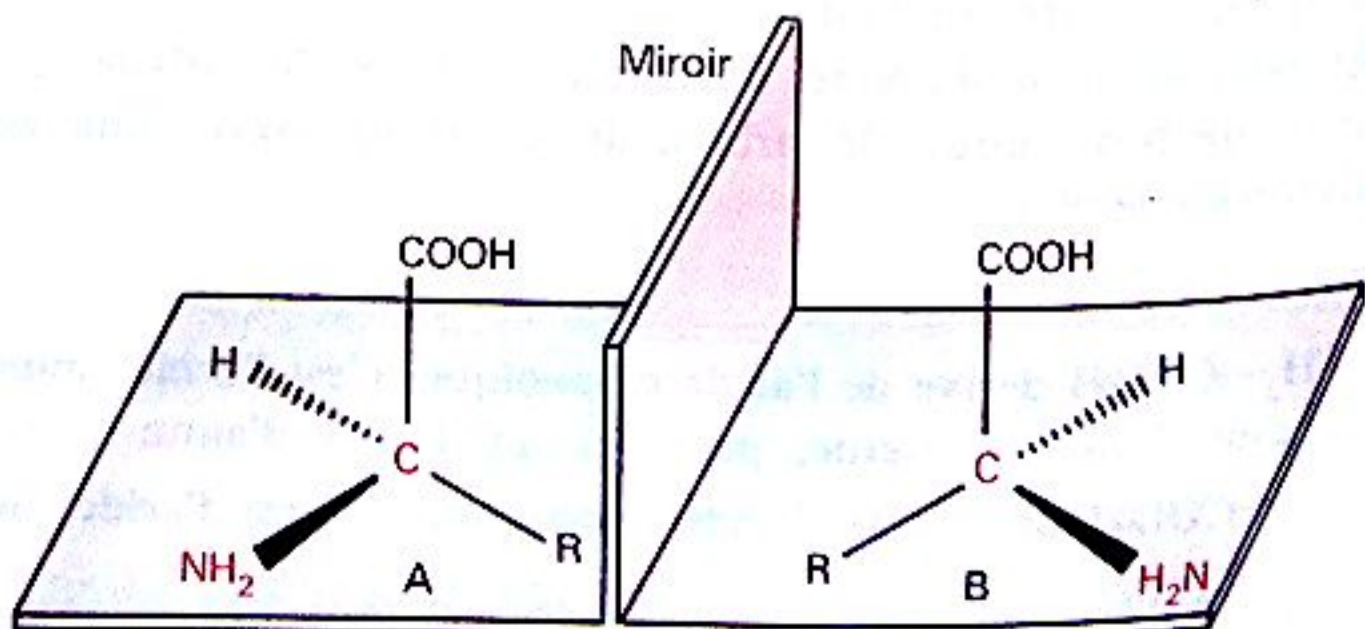


Fig. 1

Ces deux énantiomères présentent les mêmes propriétés physiques, à l'exception de leur action sur la lumière polarisée. Ils sont en effet doués d'activité optique, mais leurs pouvoirs rotatoires spécifiques (égaux en valeur absolue) sont de signes opposés : l'un des énantiomères est dextrogyre, l'autre est lévogyre.

3. Représentation de Fischer des deux configurations d'un acide α -aminé

- Les 2 énantiomères d'un acide α -aminé sont des isomères de configuration (vérifier sur la figure 1 que l'on ne peut passer de l'un à l'autre que par rupture et formation de nouvelles liaisons).
- La représentation de Fischer s'obtient en projetant la structure spatiale sur un plan en respectant impérativement les conventions suivantes (fig. 2) :
 - la chaîne carbonée est disposée dans un plan vertical;
 - le groupe —COOH est placé en haut, le groupe R— en bas;
 - ces deux groupes sont dirigés vers l'arrière.

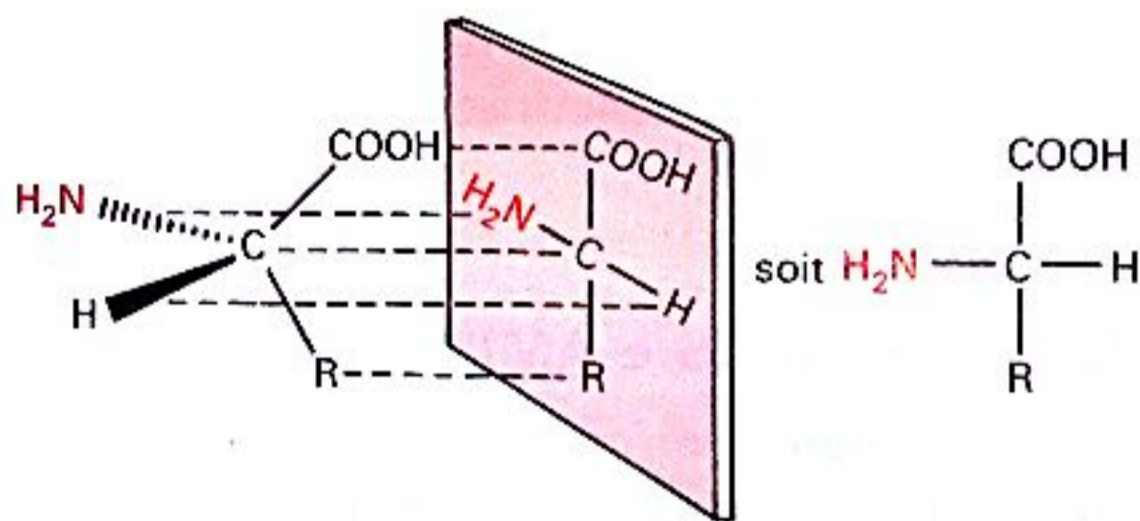


Fig. 2

En projetant sur le plan de la feuille, on obtient, comme l'indique la figure 3 :

- la représentation *a* pour l'énantiomère *A*;
- la représentation *b* pour l'énantiomère *B*.

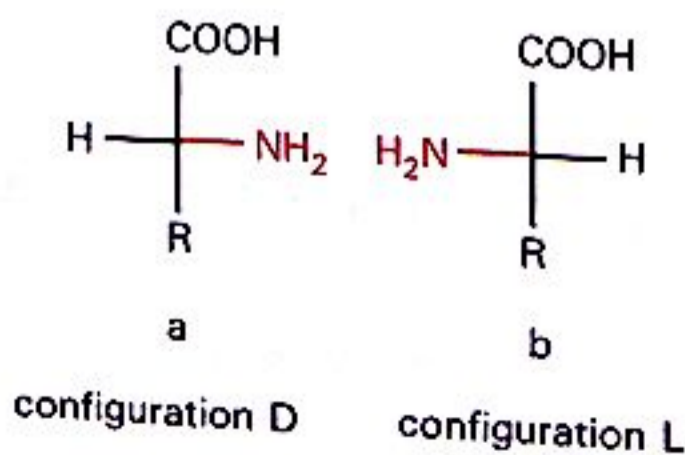


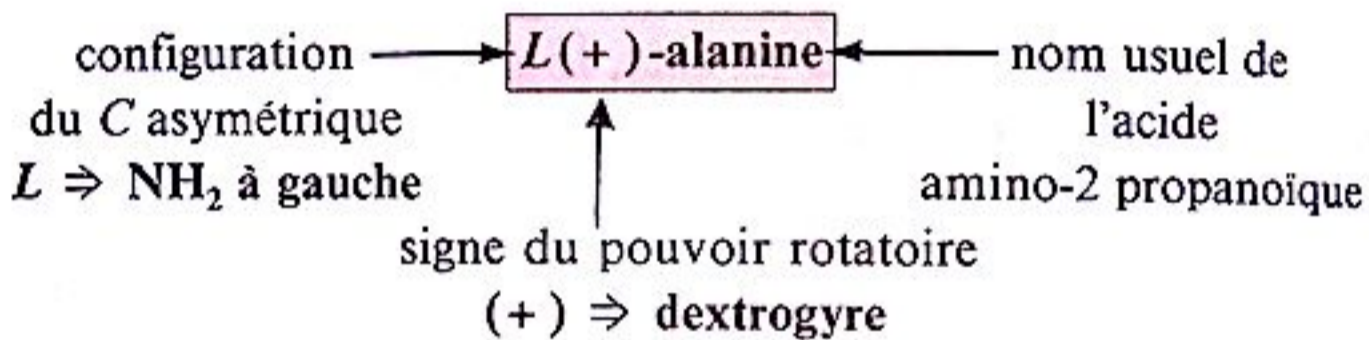
Fig. 3

4. Nomenclature de configuration D et L

- Dans la représentation *a*, le groupe —NH_2 se projette à droite; par convention, l'isomère *A* a la configuration *D*.
- Dans la représentation *b*, le groupe —NH_2 se situe à gauche de la chaîne carbonée; par convention, l'isomère *B* a la configuration *L*.

Attention : les lettres *D* ou *L* représentent la configuration du carbone asymétrique dans chacun des 2 énantiomères et non le signe de leur pouvoir rotatoire. Ce serait une grave erreur que de confondre *D* avec dextrogyre et *L* avec lévogyre. De plus, on ne sait pas, a priori, laquelle des 2 configurations *L* et *D* correspond à l'énantiomère qui expérimentalement est dextrogyre.

Exemple : la *L*-alanine est dextrogyre, on la nomme *L*(+)-alanine; cette dénomination apporte la triple information résumée sur le schéma :



C. PRINCIPAUX ACIDES α -AMINÉS NATURELS

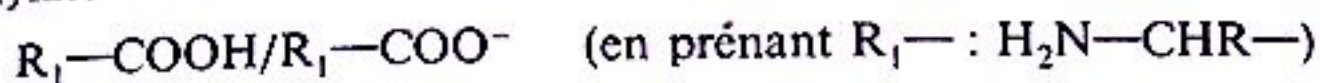
- Les acides α -aminés naturels provenant de l'hydrolyse des protéines issues des systèmes vivants évolués possèdent tous la configuration *L*.
- Parmi les acides α -aminés naturels, certains ne peuvent être synthétisés par l'organisme humain; ce sont les acides α -aminés essentiels (ou indispensables).
- Notez bien que le groupe R— n'est pas toujours un groupe alkyle linéaire ou ramifié mais qu'il peut comporter des groupements fonctionnels divers tels que —OH ; —SH ; —S—CH_3 ; —NH_2 ; $\text{—CO}_2\text{H}$; —CONH_2 ...

D. LES DIFFÉRENTES FORMES D'UN ACIDE α -AMINÉ

1. La forme moléculaire et la forme zwitterion

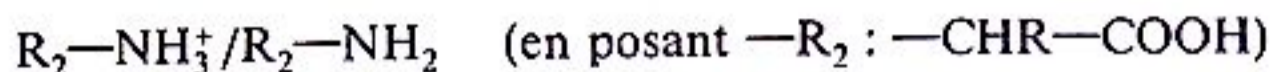
- La formule moléculaire $\text{H}_2\text{N—CHR—COOH}$ d'un acide α -aminé montre la coexistence au sein de la même molécule :

— d'une fonction acide mettant en jeu le couple acide carboxylique/anion carboxylate :



caractérisé par un pK_a : pK_{a_1}

— d'une fonction amine basique mettant en jeu le couple ion alkylammonium/amine :

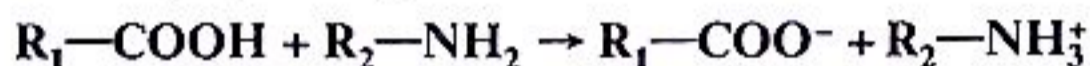


caractérisé par un pK_a : pK_{a_2}

• Les valeurs habituelles des pK_a sont :

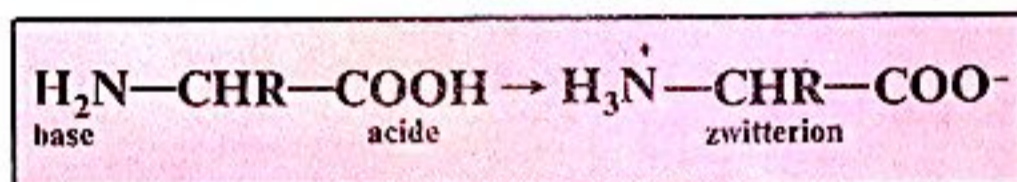
$$pK_{a_1} \simeq 4 \text{ à } 5 \quad \text{et} \quad pK_{a_2} \simeq 10 \text{ à } 11$$

• Un acide carboxylique réagit avec une amine selon la réaction :



L'acide fournit un proton H^+ qui est capté par la base.

Dans le cas d'un acide α -aminé cette réaction acide-base se produit de manière intramoléculaire :



On passe ainsi de la forme moléculaire à la forme zwitterion (ou amphion).

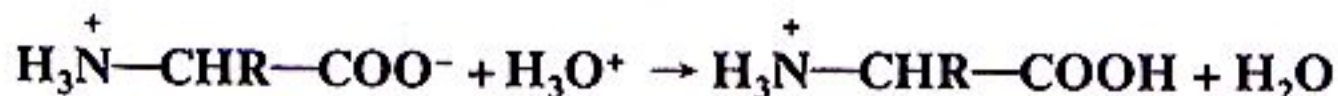
Retenez :

• À l'état solide, une molécule d'acide α -aminé est sous la forme d'un zwitterion.

• En solution aqueuse, en l'absence d'apport d'acide ou de base la forme zwitterion est très largement prédominante.

2. La forme cationique en milieu très acide

• En milieu fortement acide, les ions H_3O^+ réagissent avec le zwitterion en protonant le groupe carboxylate $-\text{COO}^-$, selon une réaction pratiquement totale :



• On obtient ainsi la forme cationique de l'acide α -aminé, qui est l'acide conjugué du zwitterion, ce dernier se comporte alors en base. Le couple cation/zwitterion est :

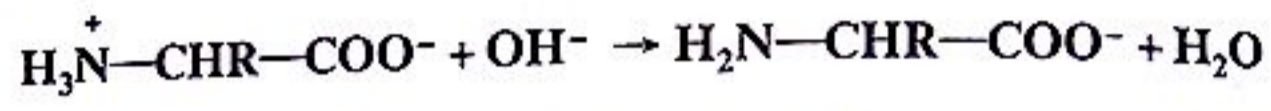


Il est caractérisé par le pK_{a_1}

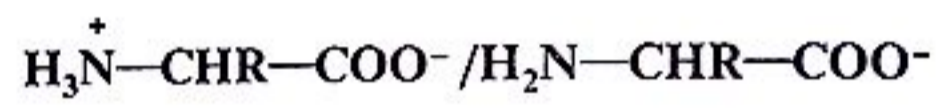
- L'espèce majoritaire à $\text{pH} < \text{p}K_{a_1}$ est l'acide du couple, c'est-à-dire la forme cationique.
- À $\text{pH} > \text{p}K_{a_1}$, la forme prépondérante est la base du couple, c'est-à-dire le zwitterion; mais le pH ne doit pas être trop élevé car à pH très basique intervient une forme anionique (voir paragraphe 3).

3. La forme anionique en milieu très basique

- En milieu fortement basique, les ions OH^- majoritaires réagissent avec le zwitterion en déprotonant le groupe ammonium $-\text{NH}_3^+$, selon une réaction pratiquement totale :



- On obtient ainsi la forme anionique de l'acide α -aminé, qui est la base conjuguée du zwitterion : ce dernier se comporte alors en acide. Le couple zwitterion/anion est :



Il est caractérisé par le $\text{p}K_{a_2}$

- L'espèce majoritaire à $\text{pH} > \text{p}K_{a_2}$ est la base du couple, c'est-à-dire la forme anionique.
- À $\text{pH} < \text{p}K_{a_2}$, la forme prépondérante est l'acide du couple, c'est-à-dire le zwitterion, mais le pH ne doit pas être trop faible car à $\text{pH} < \text{p}K_{a_1}$, c'est la forme cationique qui devient prédominante (voir paragraphe 2).

4. Formes prédominantes selon le pH

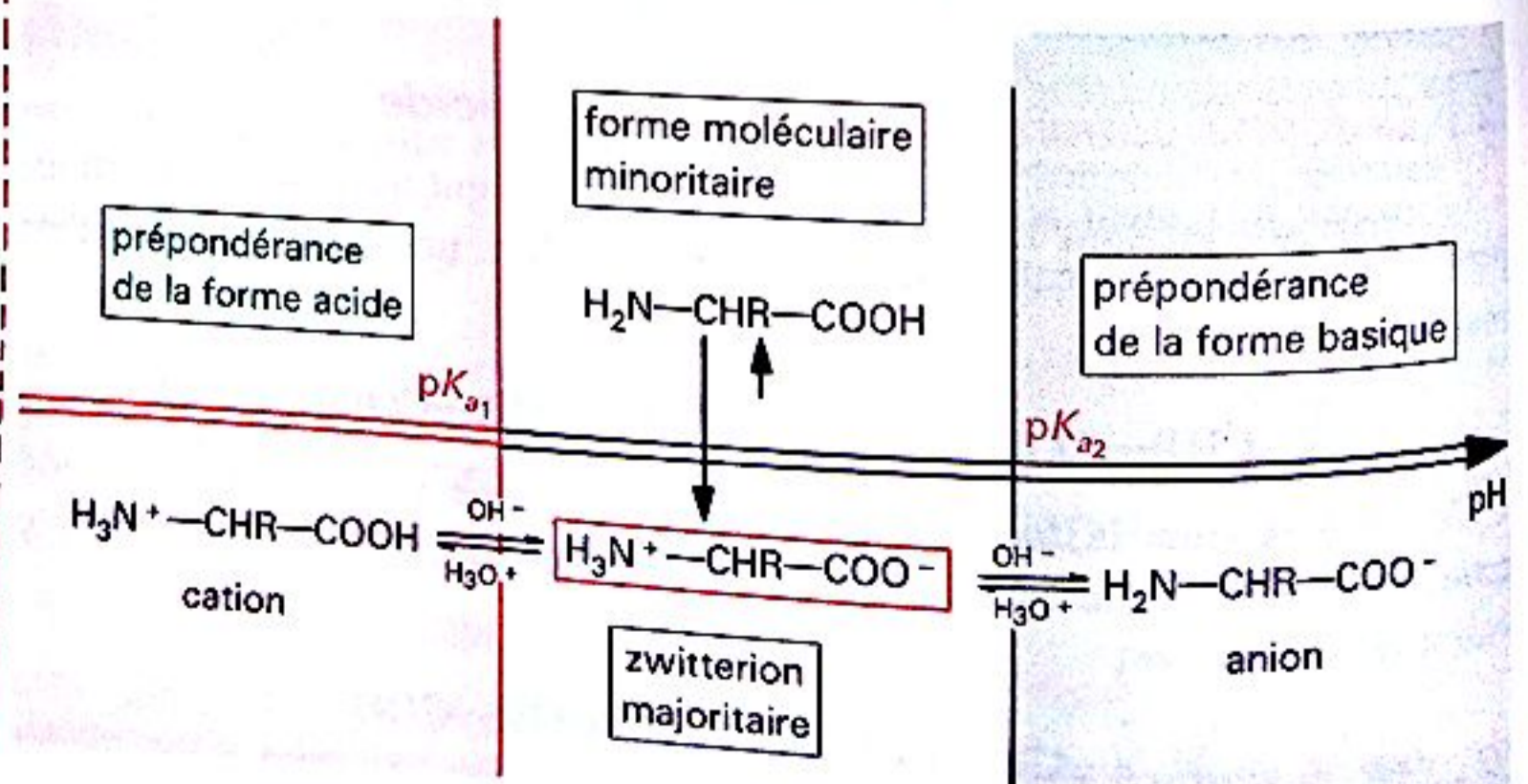


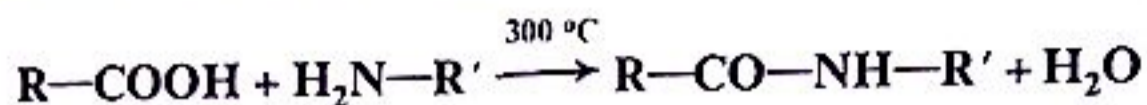
Fig. 4

E. LA LIAISON PEPTIDIQUE - LES PROTÉINES

1. Formation d'une liaison peptidique par condensation de deux acides α -aminés

a) Condensation d'un acide carboxylique et d'une amine

Par chauffage, un acide carboxylique réagit avec une amine pour conduire, avec élimination d'eau, à une amide N-substituée :

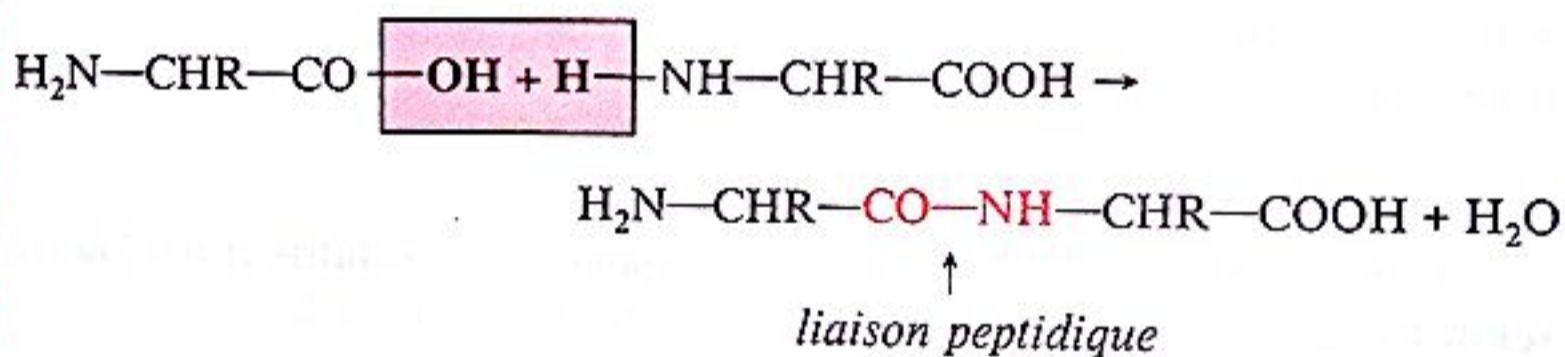


b) Condensation de deux acides α -aminés

• Principe de la formation d'une liaison peptidique.

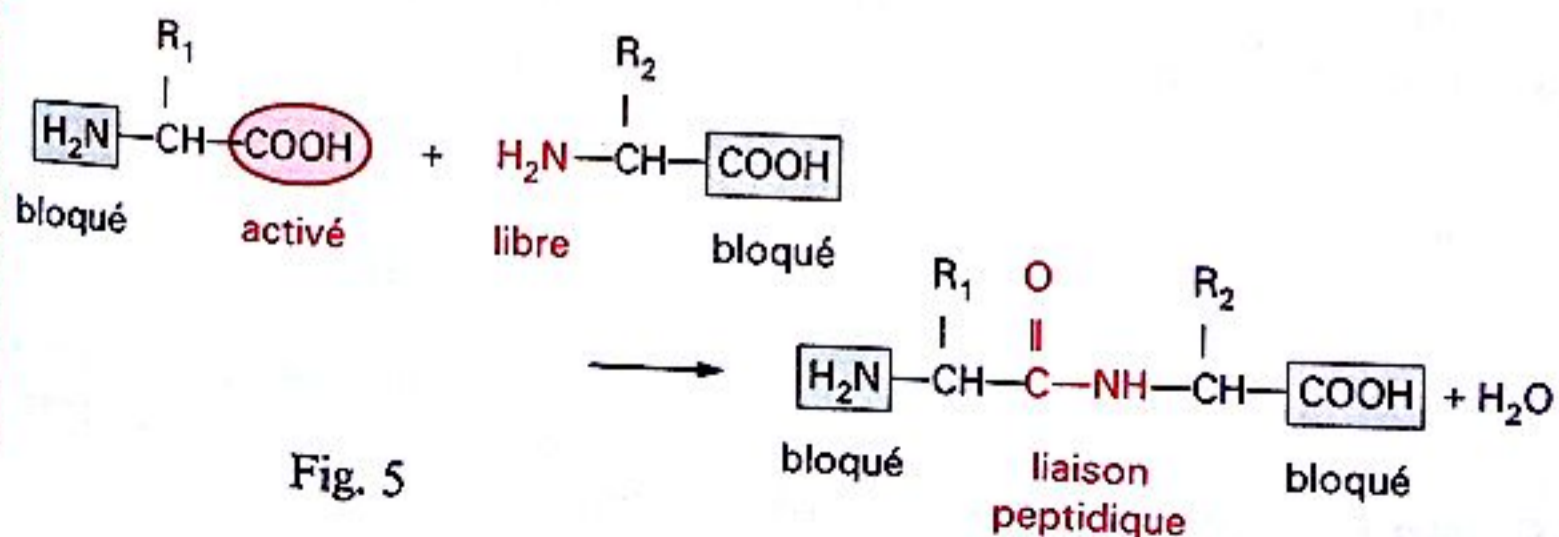
• Dans le cas des acides α -aminés, la condensation du groupe carboxyle d'une molécule sur la fonction amine d'une autre molécule (identique ou différente) conduit à un peptide, dans lequel le groupe $-CO-NH-$ constitue la **liaison peptidique**. Suivant le nombre de molécules d'acides α -aminés mis en jeu, on distingue les dipeptides, les tripeptides, etc.

• La formation d'un dipeptide s'écrit :



• Recours à des méthodes d'activation et de blocage

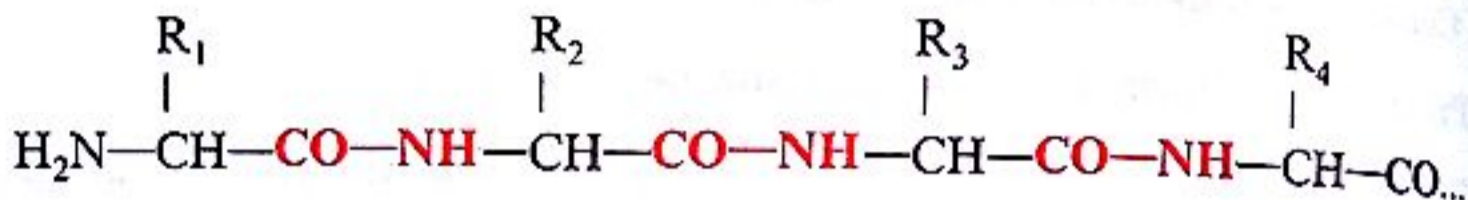
• En fait, pour obtenir un dipeptide déterminé possédant des groupes résiduels $-R_1$ et $-R_2$ dans un ordre donné, il est nécessaire de *bloquer* les groupes fonctionnels ne devant pas réagir, et d'*activer* l'un des groupes au niveau duquel doit être créée la liaison peptidique. La figure 5 montre comment on peut ainsi contrôler la réaction pour obtenir l'enchaînement souhaité.



- Pour bloquer une fonction acide on peut la transformer en ester.
- Pour bloquer une fonction amine, on la transforme en amide.
- Pour activer une fonction acide, on peut la transformer en chlorure d'acyle considérablement plus réactif.

c) Généralisation

On peut après une activation éventuelle, condenser un dipeptide sur un 3^e acide α -aminé convenablement protégé; on obtient alors un tripeptide, puis un polypeptide renfermant, dans l'ordre souhaité, un nombre donné d'acides α -aminés de nature déterminée :



2. Les protéines

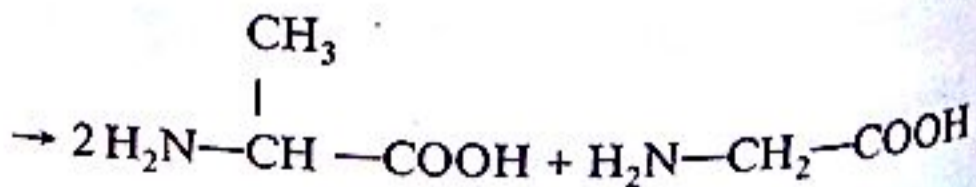
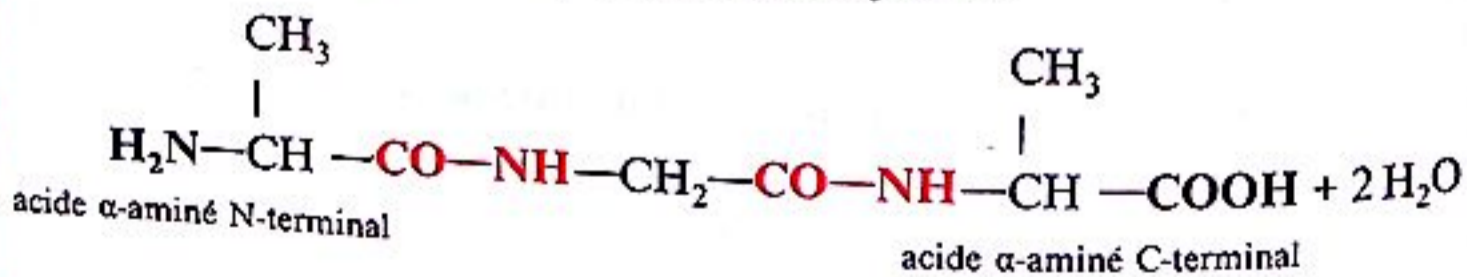
a) Définition

- Ce sont des polypeptides complexes de masse molaire très élevée.
- Ce sont des macromolécules formées par enchaînement d'acides α -aminés : ce sont donc des polyamides.

b) Structure primaire d'une protéine

- Elle est définie par la nature des acides α -aminés constitutifs et par l'ordre selon lequel ils sont assemblés dans la chaîne du polypeptide.
- On obtient les acides α -aminés constitutifs par hydrolyse, soit à chaud en milieu acide, soit dans des conditions beaucoup plus douces en présence d'enzymes.

Exemple : hydrolyse du tripeptide Ala-Gly-Ala :



Remarque : notez la dénomination d'**acide α -aminé N-terminal** (celui qui porte la fonction amine $-\text{NH}_2$ libre) et d'**acide α -aminé C-terminal** (celui qui porte le groupe carboxyle libre $-\text{COOH}$).

c) Stru
La str
chaîne
peut c

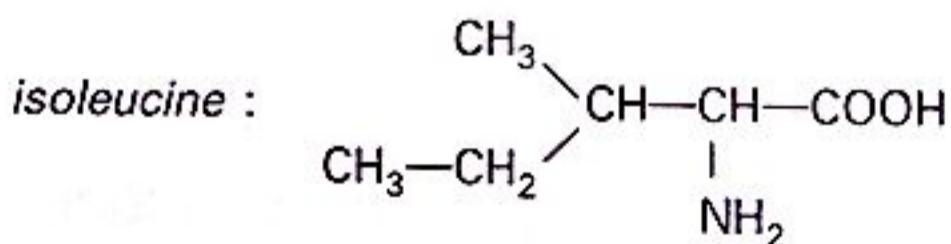
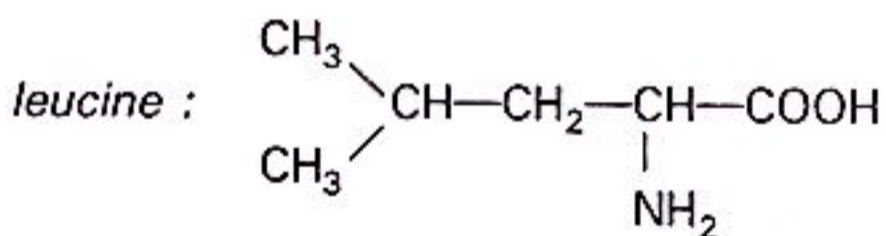
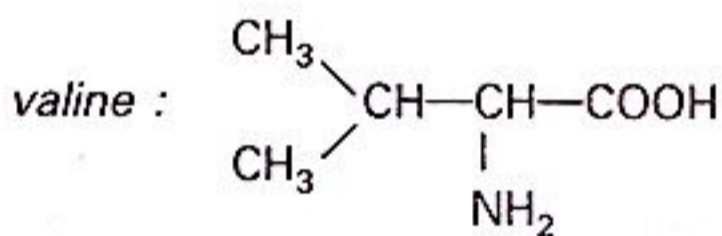
c) **Structure secondaire d'une protéine**

La structure secondaire correspond à la structure spatiale adoptée par la chaîne polypeptidique. Parmi les différentes conformations possibles, on peut citer la structure en hélice.

Problèmes résolus

***Problème n° 16-1.** Nomenclature d'acides α -aminés.

Nommer, en nomenclature internationale, les acides α -aminés suivants :



Principe : rechercher le nom de l'acide correspondant et le faire précéder du terme *amino-2*.

valine : acide amino-2 méthyl-3 butanoïque

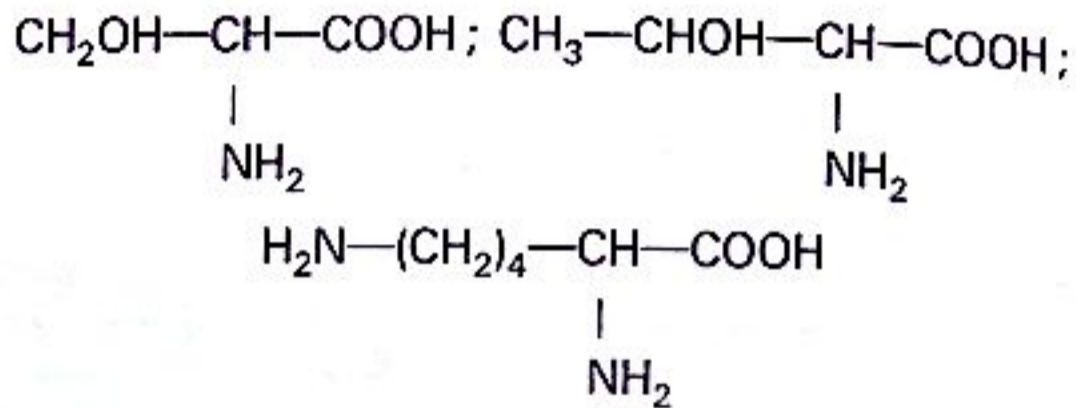
leucine : acide amino-2 méthyl-4 pentanoïque

isoleucine : acide amino-2 méthyl-3 pentanoïque.

***Problème n° 16-2.** Formule développée d'acides α -aminés.

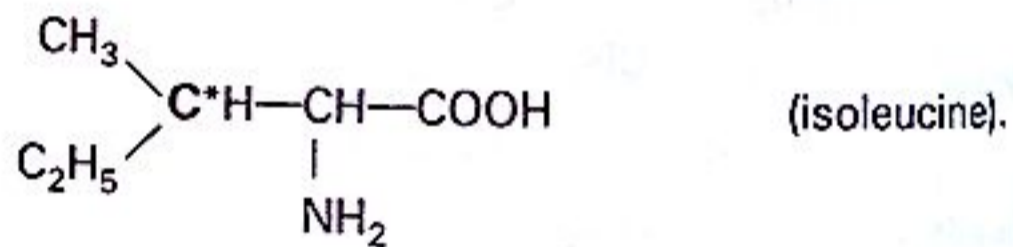
Donner la formule semi-développée des acides α -aminés suivants :

- sérine ou acide amino-2 hydroxy-3 propanoïque
- thréonine ou acide amino-2 hydroxy-3 butanoïque
- lysine ou acide diamino-2,6 hexanoïque.



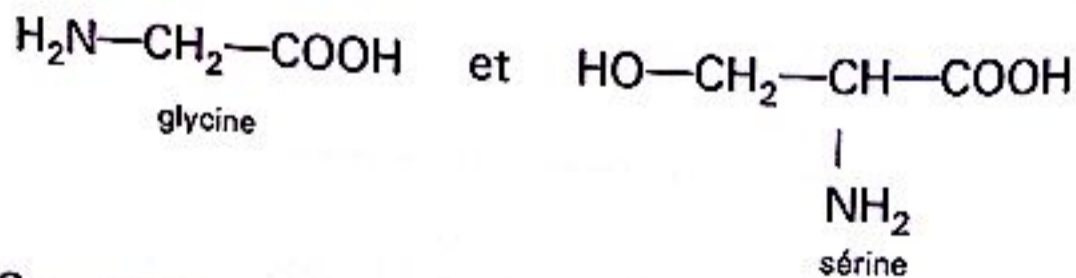
***Problème n° 16-3.** Carbones asymétriques.

Écrire la formule d'un acide α -aminé dont la molécule renferme un carbone asymétrique en plus du carbone en α du $-\text{COOH}$.



****Problème n° 16-4.** Représentation de Fischer.

La glycine et la sérine sont deux acides α -aminés de formules :



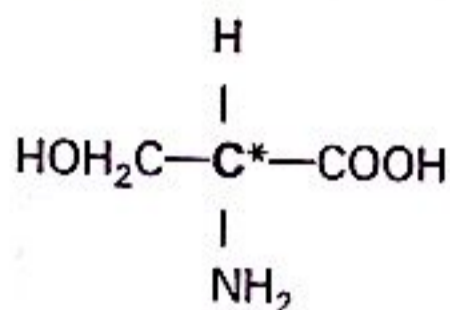
a) Ces deux molécules sont-elles chirales? Justifier votre réponse.

b) Donner la représentation de Fischer de la sérine naturelle en précisant sa configuration. En déduire sa représentation spatiale.

c) Donner la représentation spatiale de l'énantiomère de la sérine naturelle.

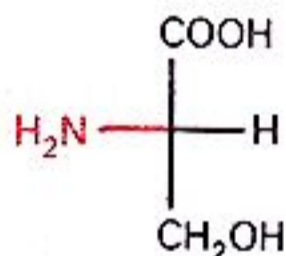
Indiquer comment on passe de cette représentation spatiale, à la représentation de Fischer correspondante.
Comment nomme-t-on cet isomère? Pourquoi?

a) La glycine n'est pas une molécule chirale car elle ne comporte pas de carbone asymétrique; par contre le carbone n° 2 de la sérine porte **4 groupes différents** :



il est **asymétrique** et la molécule est **chirale**.

b) Tous les acides α -aminés naturels appartiennent à la **série L**; cela signifie qu'en représentation de Fischer, **leur groupe $-\text{NH}_2$ se projette à gauche** lorsque l'on dispose verticalement la chaîne carbonée, le groupe $-\text{COOH}$ étant situé en haut (et dirigé vers l'arrière). La représentation de Fischer de la L-sérine est donc



La sérine naturelle possède la **configuration L**.

Pour remonter de la représentation de Fischer à la structure spatiale, il faut tenir compte du fait que les liaisons disposées **verticalement** en projection de Fischer sont **dirigées vers l'arrière** dans la structure spatiale. La figure 6 représente la structure spatiale de la L-sérine.

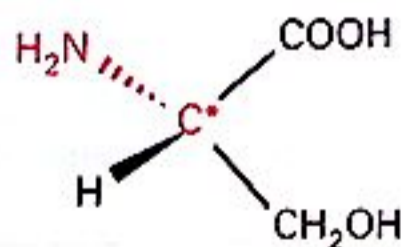


Fig. 6

Conseil pratique : vérifiez qu'un observateur placé dans le plan de la feuille entre le groupe NH_2 et l'atome H voit bien le groupe NH_2 sur sa **gauche** quand il regarde en direction du plan de projection.

c) L'énantiomère de la sérine naturelle correspond à l'autre configuration possible du carbone asymétrique. Sa représentation spatiale s'obtient en intervertissant H et —NH_2 de la structure précédente; elle est donnée à la figure 7-a. On passe de la représentation spatiale à la représentation de Fischer, en la projetant sur un plan perpendiculaire au plan de la chaîne carbonée; cette dernière doit être placée dans un plan vertical, le groupe —COOH étant situé en haut et dirigé vers l'arrière. On obtient la représentation de la figure 7-b. Dans cette représentation, le groupe NH_2 se projette à droite : c'est une configuration D. Cet isomère se nomme la **D-sérine**.

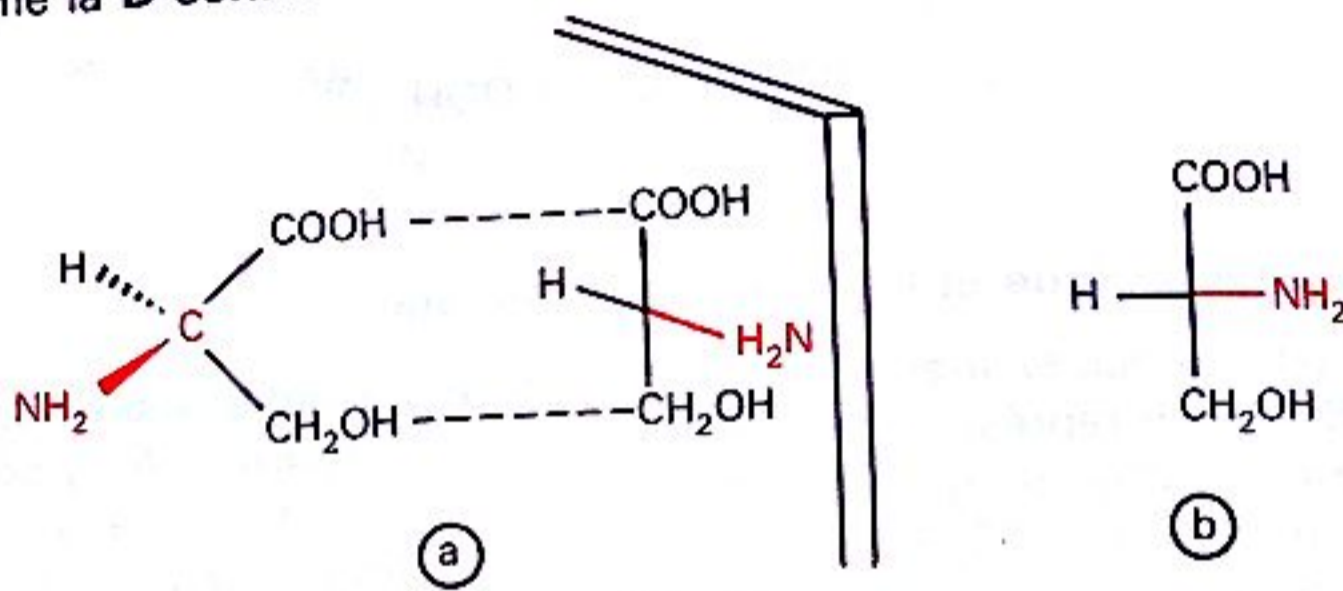


Fig. 7

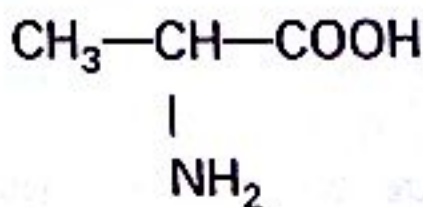
*****Problème n° 16-5.** *Formes de l'alanine selon le pH.*

Écrire la formule développée de l'alanine ou acide amino-2 propanoïque.

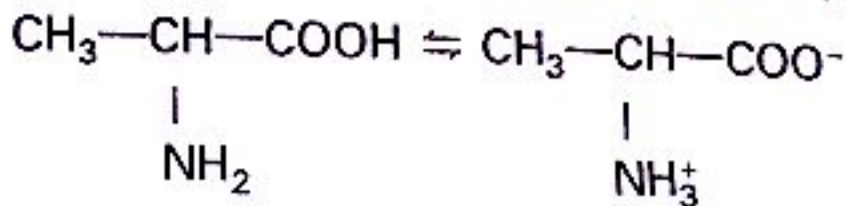
Une solution aqueuse contenant de l'alanine a un $\text{pH} = 2$. Écrire la forme ionisée prépondérante de l'alanine présente dans la solution. On fait varier le pH (en ajoutant de la soude par exemple).

On demande d'écrire la formule de la forme ionisée majoritaire de l'alanine présente dans la solution lorsque $\text{pH} = 6$ et lorsque $\text{pH} = 11$. On donne $\text{p}K_{a_1} = 2,3$; K_{a_1} est la constante d'acidité du couple : acide conjugué du zwitterion/zwitterion et $\text{p}K_{a_2} = 9,9$; K_{a_2} est la constante d'acidité du couple : zwitterion/base conjuguée de zwitterion.

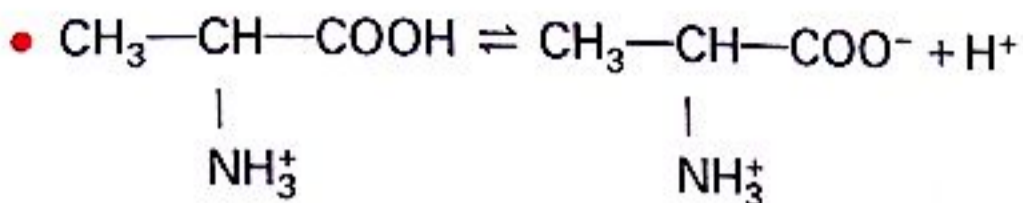
La formule développée de l'alanine est :



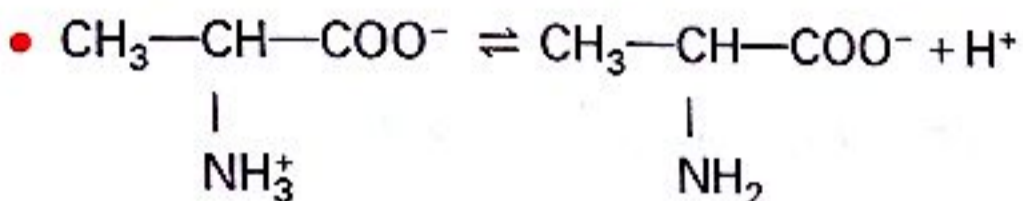
zwitterion : ... est en équilibre avec le



Ce zwitterion intervient dans deux couples acide-base correspondant aux deux schémas :



que l'on notera : $\text{AH}_2^+ \rightleftharpoons \text{AH} + \text{H}^+$ où AH représente le zwitterion.



que l'on notera : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Les constantes d'acidité K_{a_1} et K_{a_2} sont définies par :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2^+]}; \quad K_{a_2} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

avec $\text{p}K_{a_1} = 2,3$ et $\text{p}K_{a_2} = 9,9$.

De la première relation on déduit :

$$\log K_{a_1} = \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

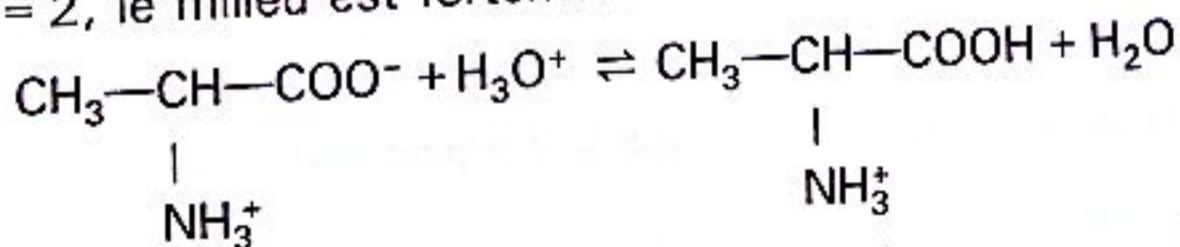
$$\log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_1} \quad (1)$$

La seconde relation donne de manière similaire

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_2} \quad (2)$$

Ces deux expressions permettent de déterminer les espèces prépondérantes en fonction du pH.

- À $\text{pH} = 2$, le milieu est fortement acide, la réaction qui a lieu est :

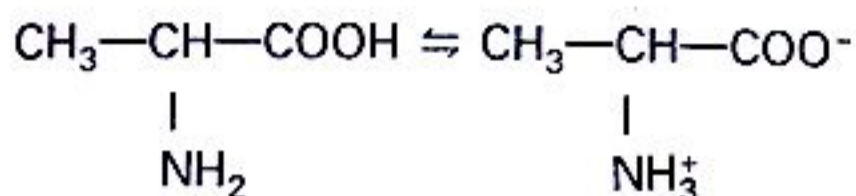


C'est l'expression (1) qu'il faut considérer, soit :

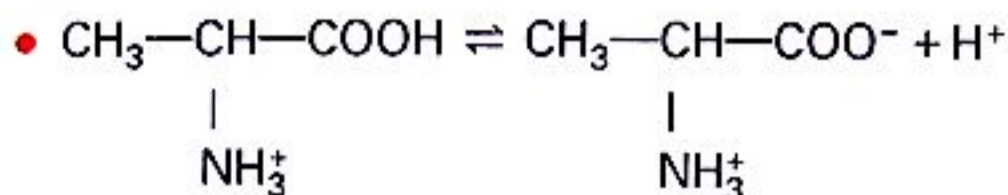
$$\log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_1} = 2 - 2,3 = -0,3$$

$$\log \frac{[\text{AH}_2^+]}{[\text{AH}]} = 0,3 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{AH}_2^+]}{[\text{AH}]} = 2$$

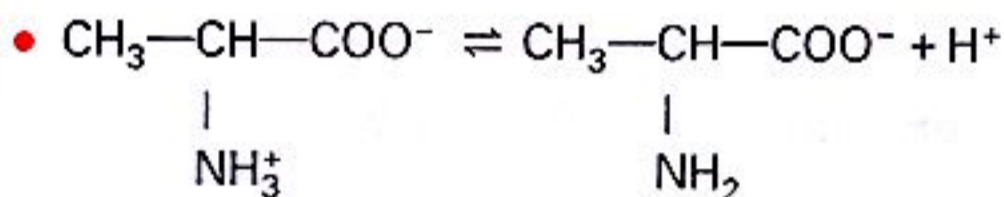
En solution aqueuse, cette forme moléculaire est en équilibre avec le zwitterion :



Ce zwitterion intervient dans deux couples acide-base correspondant aux deux schémas :



que l'on notera : $\text{AH}_2^+ \rightleftharpoons \text{AH} + \text{H}^+$ où AH représente le zwitterion.



que l'on notera : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Les constantes d'acidité K_{a_1} et K_{a_2} sont définies par :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2^+]}; \quad K_{a_2} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

avec $\text{p}K_{a_1} = 2,3$ et $\text{p}K_{a_2} = 9,9$.

De la première relation on déduit :

$$\log K_{a_1} = \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

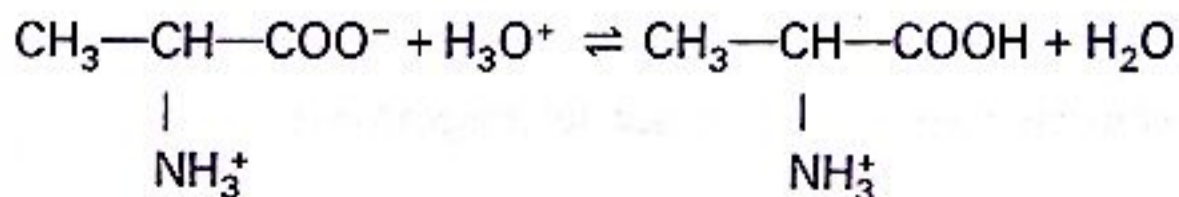
$$\log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_1} \quad (1)$$

La seconde relation donne de manière similaire

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_2} \quad (2)$$

Ces deux expressions permettent de déterminer les espèces prépondérantes en fonction du pH.

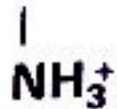
- À $\text{pH} = 2$, le milieu est fortement acide, la réaction qui a lieu est :



C'est l'expression (1) qu'il faut considérer, soit :

$$\frac{\log [\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_1} = 2 - 2,3 = -0,3$$

À $\text{pH} = 2$, l'espèce AH_2^+ c'est-à-dire la forme cationique $\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$ est l'espèce majoritaire (sa concentration est le



double de celle du zwitterion).

- À $\text{pH} = 6$, l'expression (1) nous donne :

$$\log \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_1} = 6 - 2,3 = 3,7$$

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} \simeq 5 \cdot 10^3$$

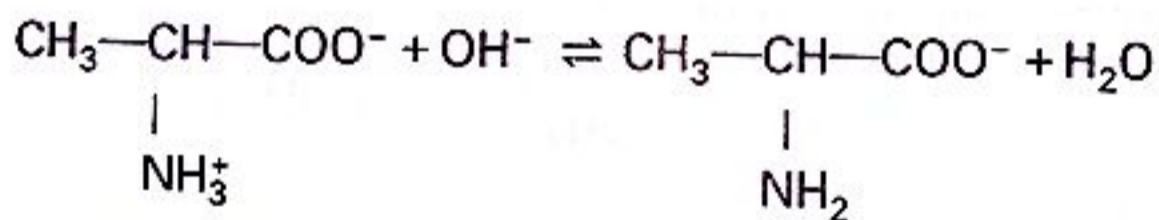
L'expression (2) nous conduit à :

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_2} = 6 - 9,9 = -3,9$$

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \simeq 8 \cdot 10^3$$

À $\text{pH} = 6$, l'espèce AH c'est-à-dire le zwitterion, est très largement prépondérante.

- À $\text{pH} = 11$, le milieu est fortement basique, la réaction qui a lieu est :



C'est l'expression (2) qu'il faut considérer, soit :

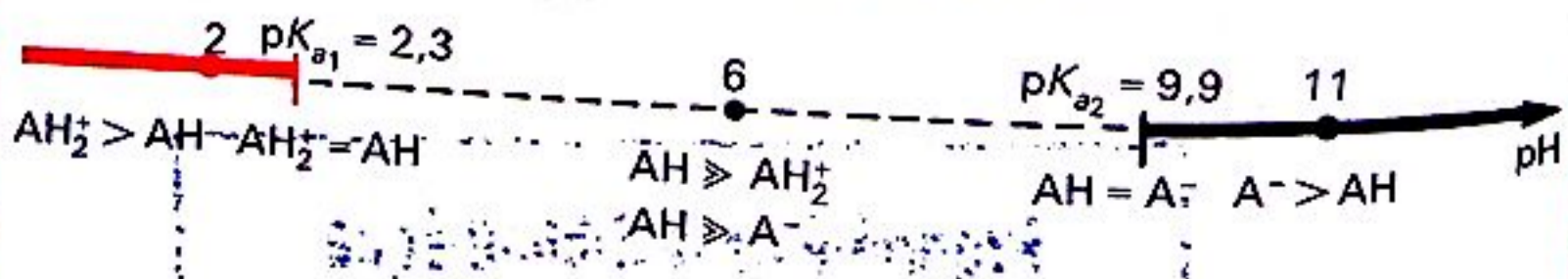
$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \text{p}K_{a_2} = 11 - 9,9 = 1,1$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 12,6$$

À $\text{pH} = 11$, l'espèce A^- c'est-à-dire la forme anionique $\text{CH}_3\text{-CH-COO}^-$ est largement prépondérante.



On peut résumer les résultats sur le diagramme :

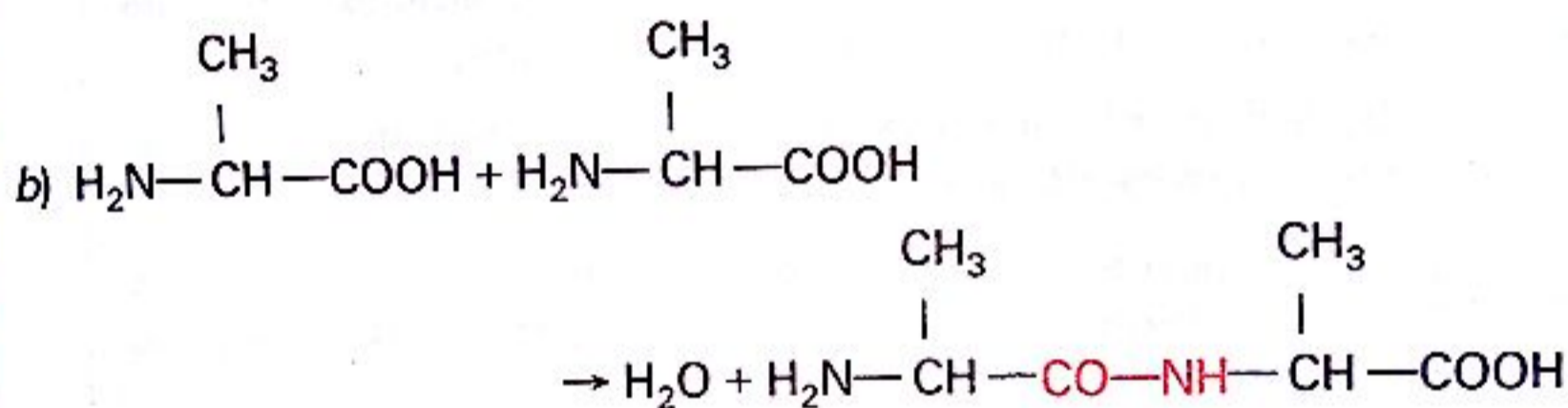
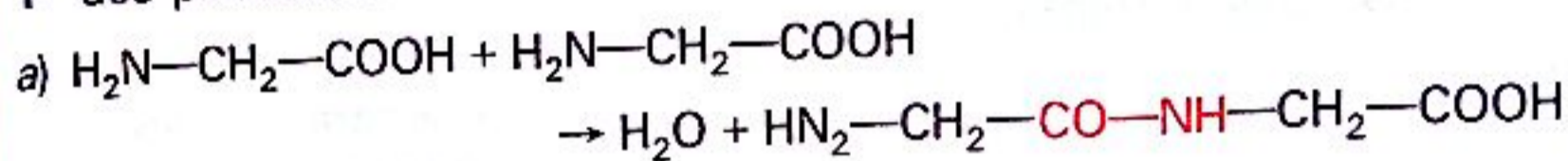


***Problème n° 16-6. Condensation de deux acides α -aminés.**

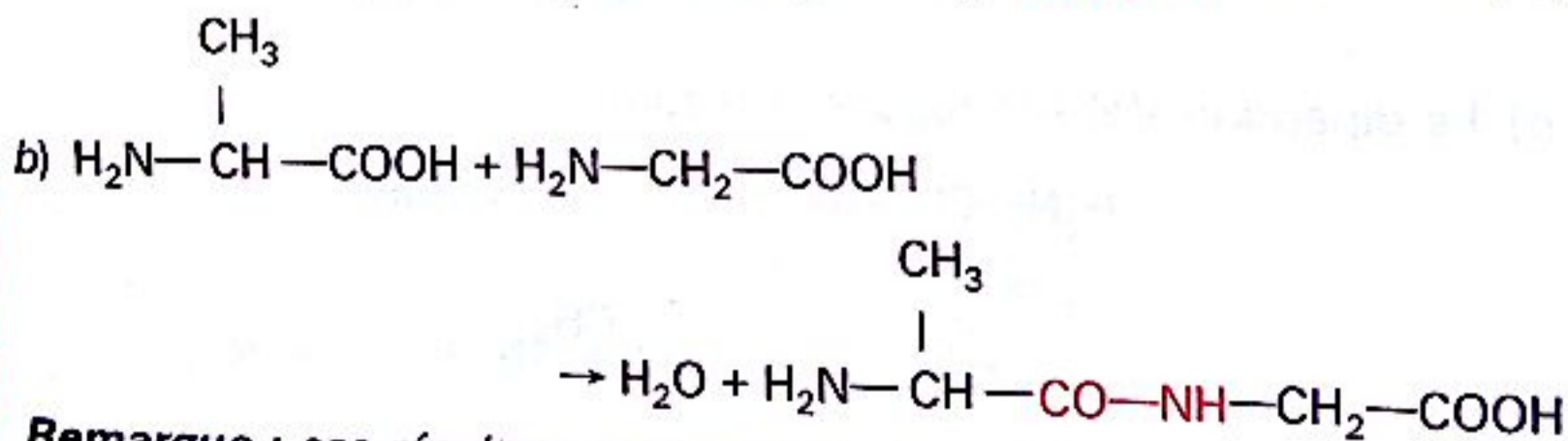
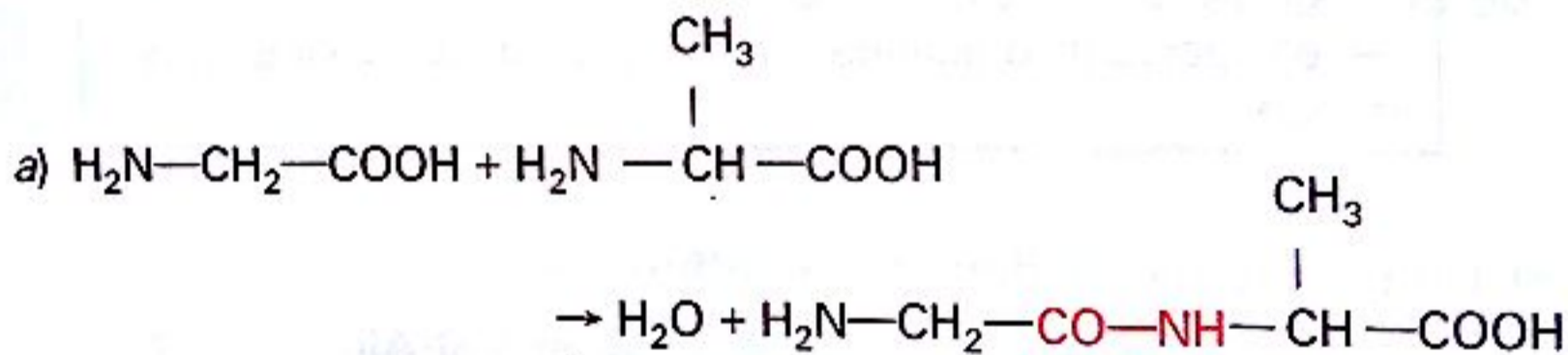
On chauffe un mélange d'acide aminoéthanoïque et d'acide amino-2 propanoïque. En supposant que la réaction se limite à la formation d'une seule liaison peptidique donner les formules des différents composés résultants.

On obtient :

1° des produits d'autocondensation :



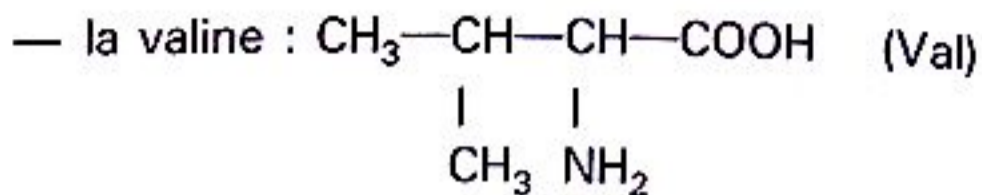
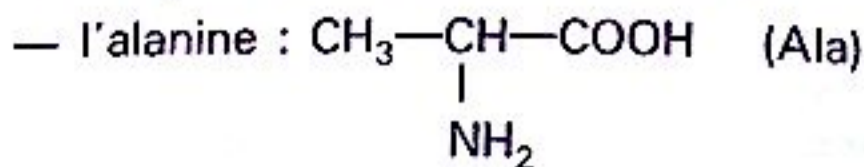
2° des produits de condensation mixtes :



Remarque : ces résultats montrent la nécessité de bloquer et d'activer certains groupes pour effectuer sans ambiguïté la synthèse d'un dipeptide donné.

***Problème n° 16-7. Synthèse d'un dipeptide déterminé.

On dispose de 2 acides α -aminés :



On désire réaliser la synthèse du dipeptide Val-Ala.

a) Combien de dipeptides différents obtiendrait-on par condensation de ces deux acides α -aminés. Indiquer schématiquement leur structure primaire.

b) Indiquer le principe de la méthode permettant d'obtenir uniquement le dipeptide Val-Ala.

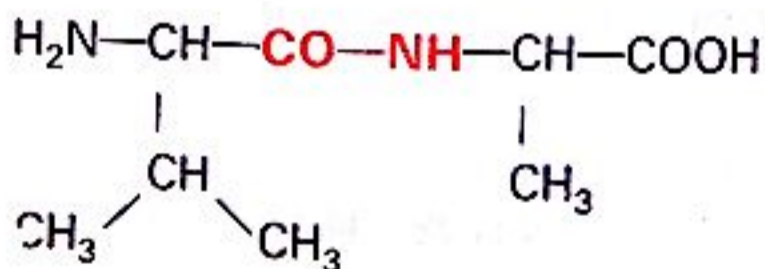
c) En admettant que les réactions s'effectuent sans racémisation, combien de stéréoisomères du dipeptide Val-Ala obtient-on :

- en partant de L-alanine et de L-valine
- en partant d'alanine racémique et de L-valine
- en partant d'alanine racémique et de valine racémique.

a) On peut former 4 dipeptides différents :

Ala-Ala, Val-Val, Ala-Val et Val-Ala.

b) Le dipeptide Val-Ala répond à la formule



Il résulte de la formation d'une liaison peptidique par réaction entre :

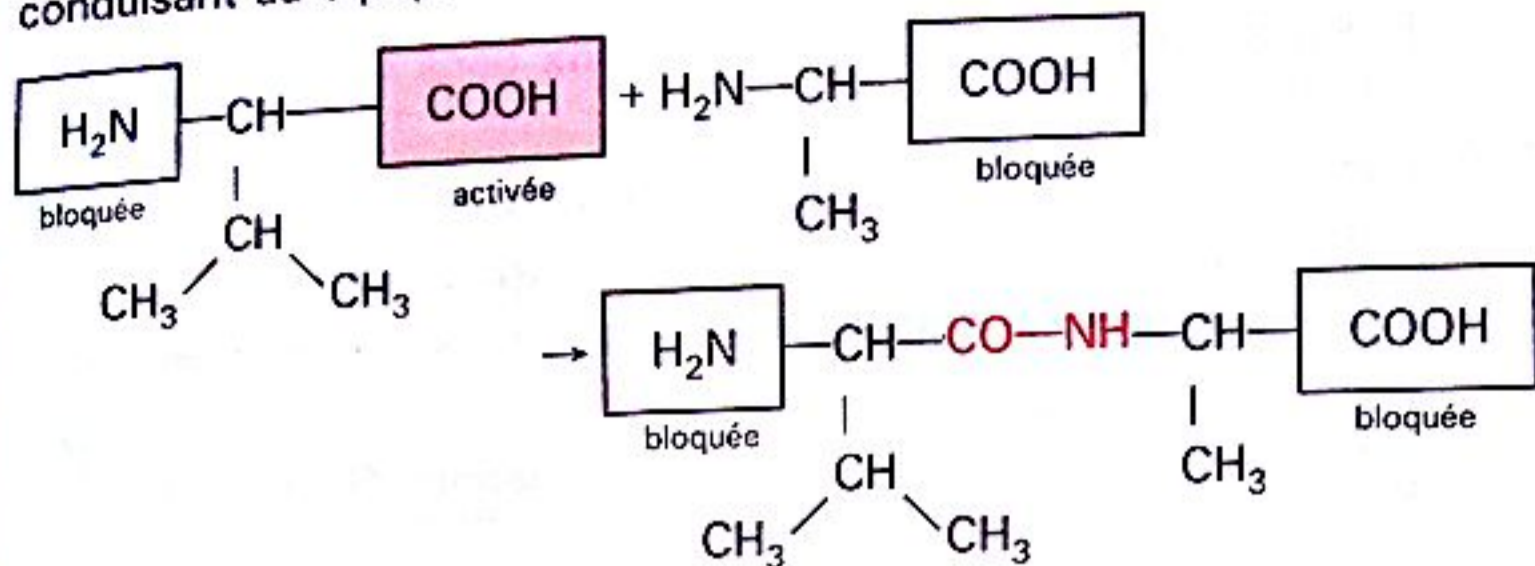
- la fonction acide de la valine
- la fonction amine de l'alanine.

Il faut donc bloquer :

- la fonction amine de la valine ;
- la fonction acide de l'alanine.

De plus pour faciliter la réaction, il convient d'activer la fonction acide de la valine.

D'où le schéma donnant le principe de la condensation univoque conduisant au dipeptide Val-Ala :



On libère ensuite des fonctions terminales bloquées pour obtenir le dipeptide libre.

c) • En partant de L-alanine et de L-valine, on obtient **un seul stéréoisomère** du dipeptide Val-Ala dans lequel les 2 atomes de carbone asymétrique possèdent la configuration L. On peut le noter (L—L).

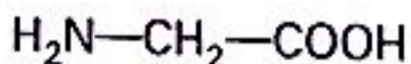
• En partant d'alanine racémique et de L-valine, le carbone asymétrique du motif Ala aura soit la configuration L soit la configuration D. On obtient alors **2 stéréoisomères** notés (L—L) et (L—D).

• En partant de 2 acides α-aminés sous forme racémique, on obtiendra **4 stéréoisomères différents** notés :

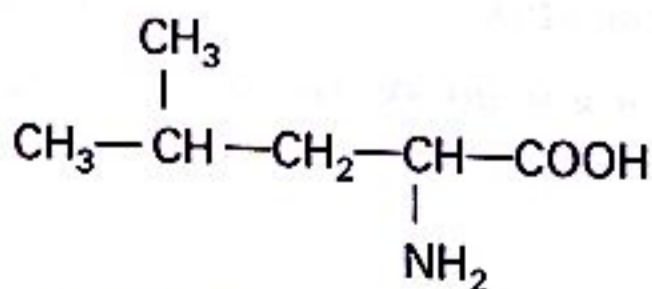


*****Problème n° 16-8. Hydrolyse d'un tripeptide.**

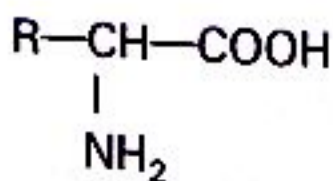
L'hydrolyse totale d'une mole de tripeptide donne 2 moles de glycine de formule :



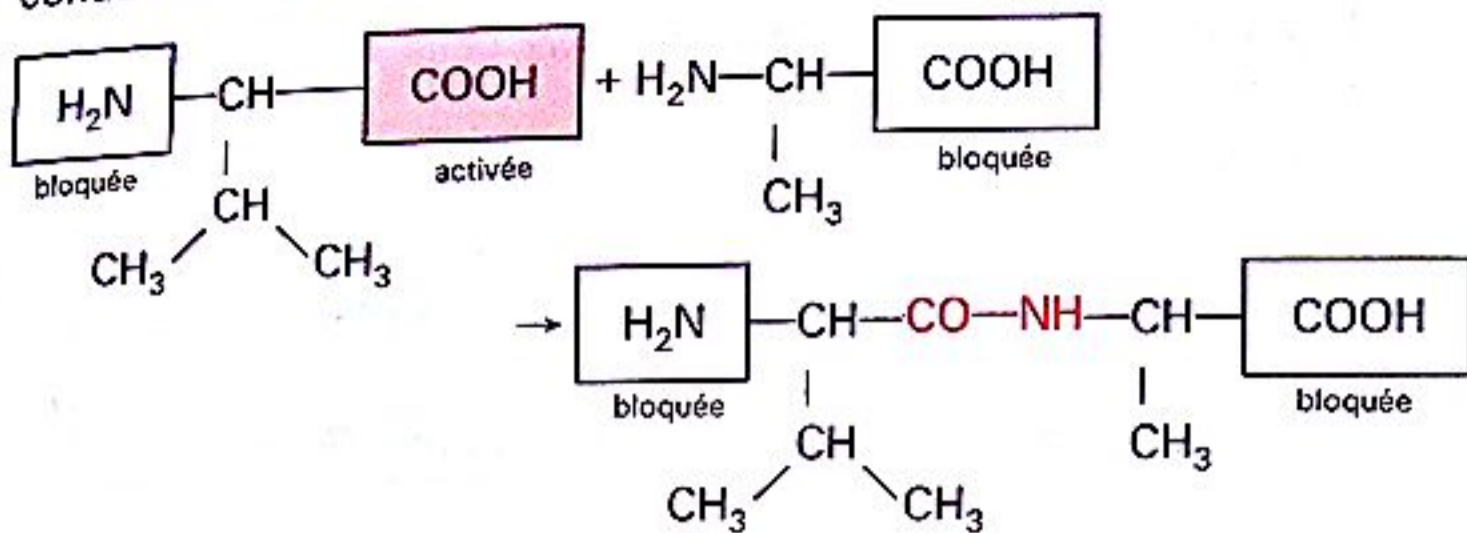
et une mole de leucine de formule :



que l'on notera pour simplifier :



D'où le schéma donnant le principe de la condensation univoque conduisant au dipeptide Val-Ala :

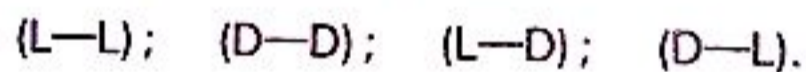


On libère ensuite des fonctions terminales bloquées pour obtenir le dipeptide libre.

c) • En partant de L-alanine et de L-valine, on obtient **un seul stéréoisomère** du dipeptide Val-Ala dans lequel les 2 atomes de carbone asymétrique possèdent la configuration L. On peut le noter (L—L).

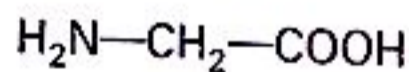
• En partant d'alanine racémique et de L-valine, le carbone asymétrique du motif Ala aura soit la configuration L soit la configuration D. On obtient alors **2 stéréoisomères** notés (L—L) et (L—D).

• En partant de 2 acides α -aminés sous forme racémique, on obtiendra **4 stéréoisomères différents** notés :

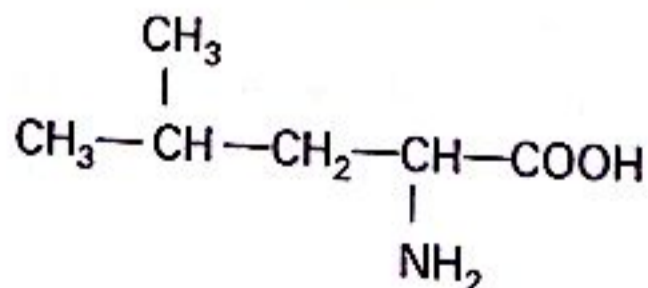


*****Problème n° 16-8.** Hydrolyse d'un tripeptide.

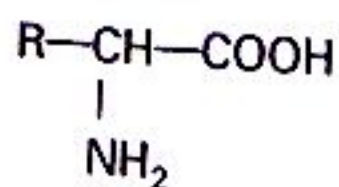
L'hydrolyse totale d'une mole de tripeptide donne 2 moles de glycine de formule :



et une mole de leucine de formule :



que l'on notera pour simplifier :



1° a) Justifier le nom d'acide α -aminé donné à chacun de ces 2 composés.

b) Indiquer le nom de chacun d'eux dans la nomenclature internationale.

c) Ces deux molécules sont-elles chirales?

2° a) Écrire les formules semi-développées des 3 enchaînements différents envisageables pour le tripeptide.

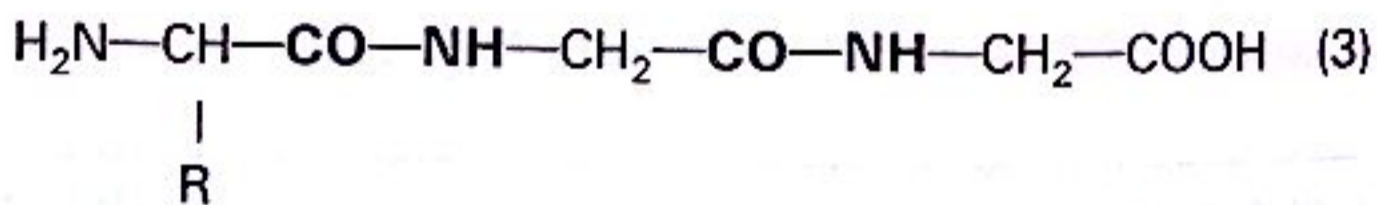
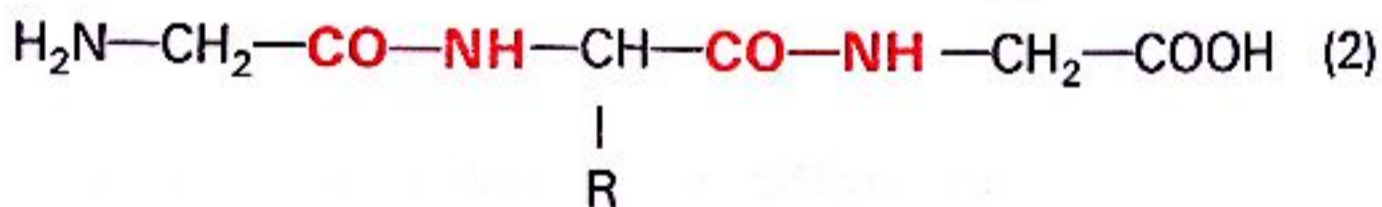
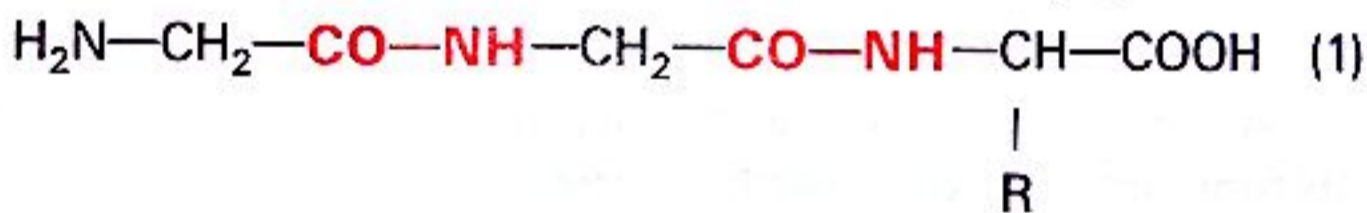
b) Les nommer en utilisant les abréviations Gly et Leu.

1° a) Le groupe amine —NH_2 est porté par le carbone situé en α du groupe acide —COOH ; d'où le nom d'acide α -aminé.

b) La glycine est l'acide aminoéthanoïque et la leucine l'acide amino-2 méthyl-4 pentanoïque.

c) De ces deux acides α -aminés, seule la leucine possède un atome de carbone asymétrique (le carbone n° 2) et est chirale.

2° a) Les 3 enchaînements possibles pour le tripeptide sont :



b) En abrégé leurs dénominations sont les suivantes :

Gly-Gly-Leu (1); **Gly-Leu-Gly** (2); **Leu-Gly-Gly** (3)

Attention : dans la structure primaire d'un peptide, on nomme :

- en premier l'acide α -aminé N-terminal (à groupe —NH_2 libre)
- en dernier l'acide α -aminé C-terminal (à groupe —COOH libre).

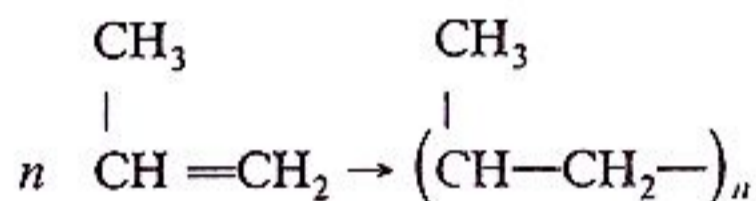
Ce chapitre ne figure pas au programme de Terminale D.

RAPPELS DE COURS ET CONSEILS PRATIQUES

A. RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION

1. Les composés de polyaddition

Exemple : polymérisation du propène $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$:



Les polymères obtenus par polyaddition résultent de la polymérisation d'alcènes ou de dérivés d'alcènes.

Monomère	Polymère	Nom
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthylène	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	polythène ou polyéthylène
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ propène	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	polypropène ou polypropylène
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ chlorure de vinyle	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	polychlorure de vinyle

Monomère	Polymère	Nom
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{styrène} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	polystyrène
$\begin{array}{c} \text{CF}_2 = \text{CF}_2 \\ \text{tétrafluoro-} \\ \text{éthylène} \end{array}$	$(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n$	polytétrafluoroéthylène ou téflon

2. Les réactions de polycondensation

a) Définition

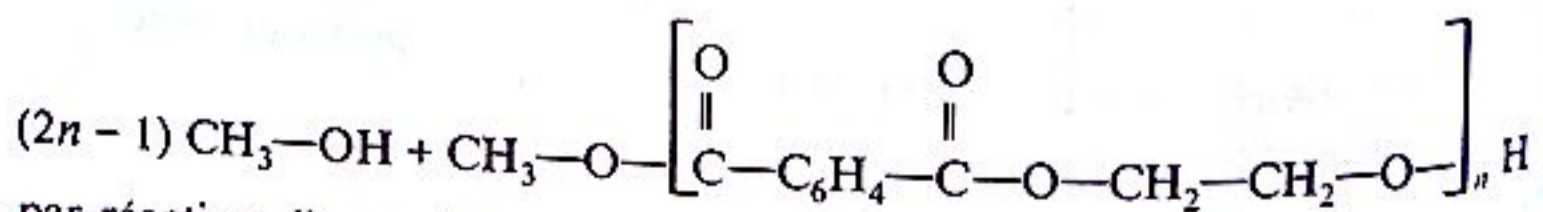
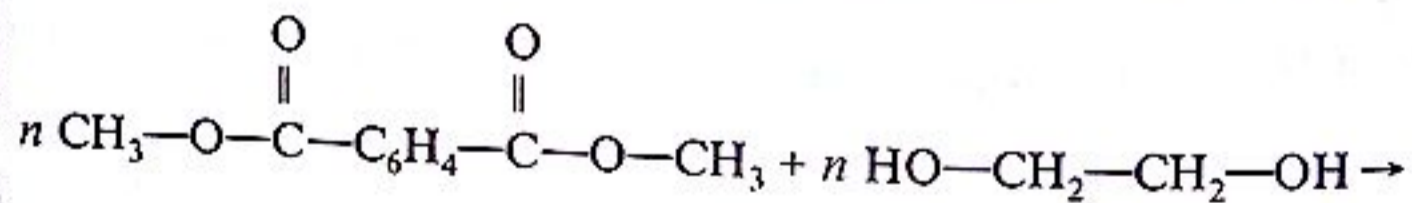
Elles consistent dans la condensation répétée de molécules polyfonctionnelles; elles sont accompagnées de l'élimination de molécules légères (H_2O , HCl ...) et mettent le plus souvent en œuvre deux monomères difonctionnels différents.

b) Obtention des polyesters

- par réaction d'un diacide sur un diol.

Exemple : préparation du polyéthylène téréphtalate ou *Tergal* (textile artificiel).

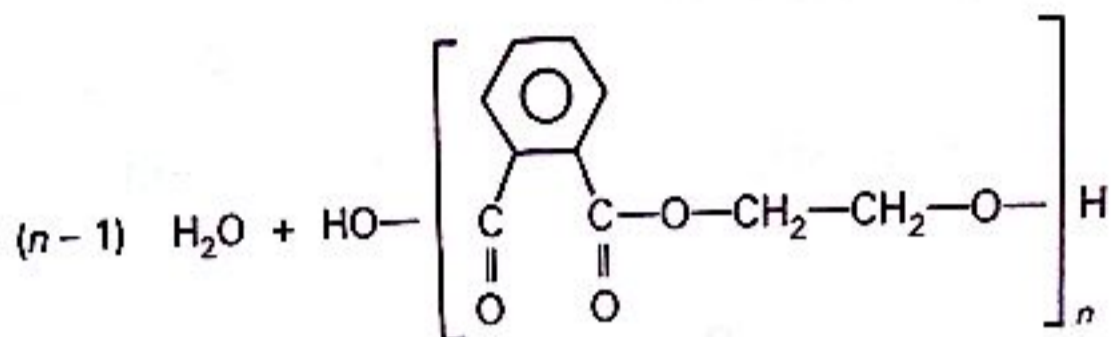
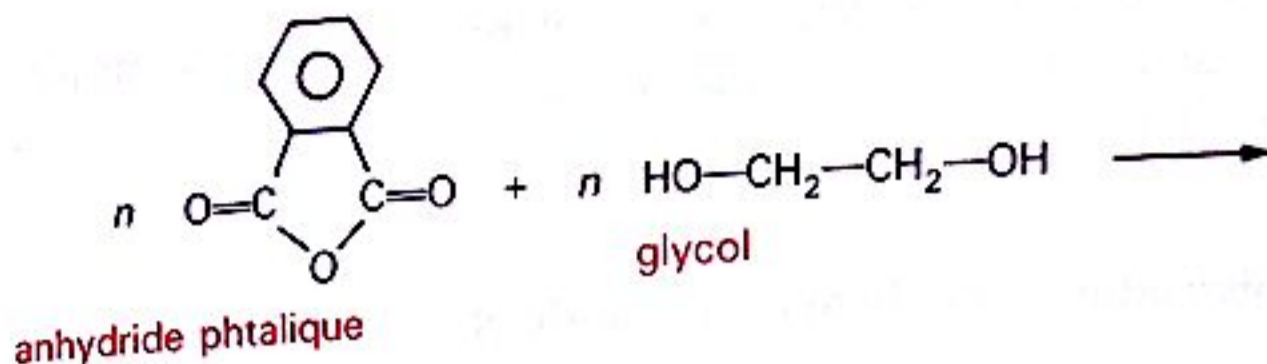
La réaction mise en jeu dans cette polycondensation est la réaction d'estérification; or celle-ci est lente et limitée. Industriellement, on préfère traiter le diester : téréphtalate de diméthyle par l'éthanediol :



- par réaction d'un anhydride de diacide sur un polyol.

La réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool étant une réaction rapide et totale, la polycondensation est facile.

Exemple : polycondensation de l'anhydride phtalique avec l'éthanediol (ou glycol).



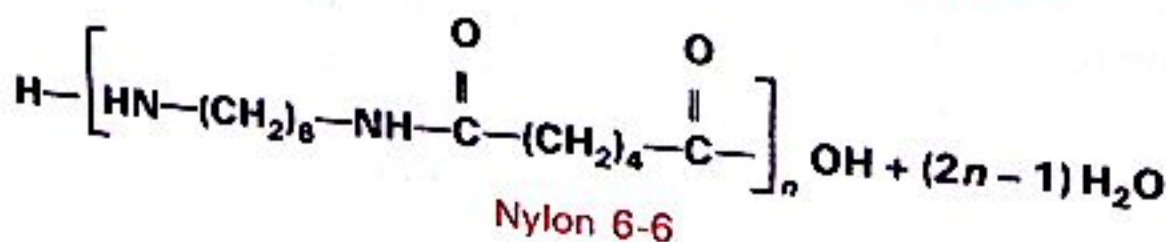
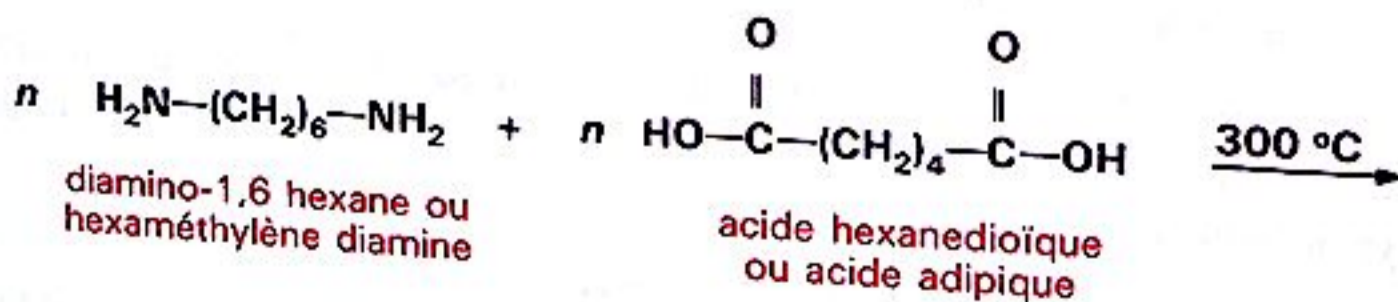
Remarque : l'utilisation d'un triol comme le **glycérol** $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, à la place du glycol, conduit aussi à des composés macromoléculaires (laques glycérophtaliques) mais la formule du polymère comporte alors des ramifications provenant de la réaction de l'anhydride avec le 3^e groupe $-\text{OH}$ présent dans le glycérol. Ces ramifications peuvent souder plusieurs chaînes entre elles (**réticulation**), ce qui conduit à un **réseau tridimensionnel**. On obtient ainsi un **polymère thermodurcissable** appelé **résine glycérophtalique** ou **glyptal**.

c) Obtention des polyamides

Les polyamides sont des macromolécules formées par la répétition de motifs élémentaires comportant la fonction amide N-substitué : $-\text{NH}-\text{CO}-$. Ils sont obtenus par des réactions de polycondensation mettant en jeu un diacide (ou un dérivé) et une diamine.

- Polycondensation d'un diacide avec une diamine

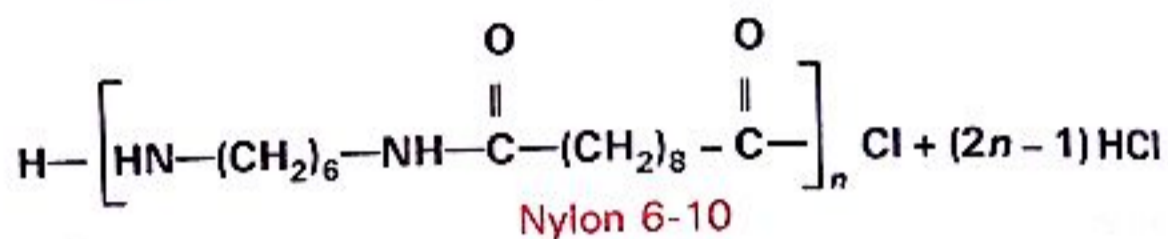
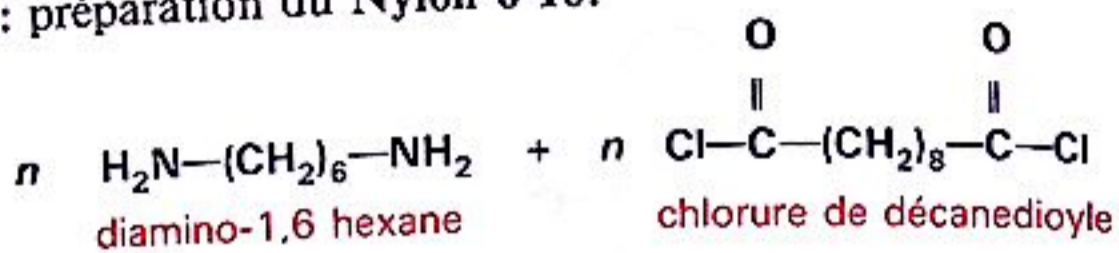
Exemple : préparation du Nylon 6-6.



Les groupes amide $-\text{NH}-\text{CO}-$ sont séparés alternativement par 2 types d'enchaînement comportant chacun 6 atomes de carbone (soit $-(\text{CH}_2)_6-$ soit $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$) d'où le nom de Nylon 6-6 donné à ce polymide.

- Polycondensation d'un dichlorure d'acyle et d'une diamine

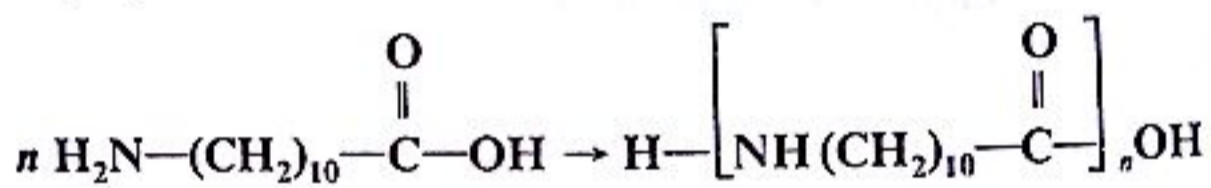
Exemple : préparation du Nylon 6-10.



Les groupes amide sont séparés alternativement par 6 et par 10 atomes de carbone, d'où le nom de Nylon 6-10.

- Polycondensation d'un aminoacide

Exemple : préparation du *Rilsan* ou Nylon 11.



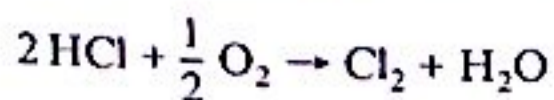
Les groupes amide sont séparés par un seul type d'enchaînement comportant 11 atomes de carbone, d'où le nom de Nylon 11 donné à ce polymère.

■ B. OBTENTION D'UN MONOMÈRE : LE CHLORURE DE VINYLE

1. Les réactifs

- L'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ est une matière première de base de la grande industrie chimique organique; produit en fort tonnage par vapocraquage d'hydrocarbures provenant de coupes pétrolières.

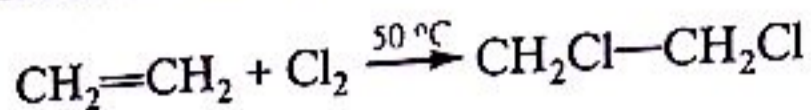
- Le dichlore est un produit noble et coûteux alors que le chlorure d'hydrogène est meilleur marché (c'est un sous-produit des chlorations organiques). On obtient le dichlore à partir du chlorure d'hydrogène par la réaction (dite de Deacon) :



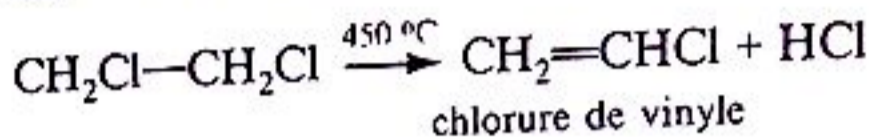
2. Passage de l'éthylène au chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

L'éthylène ne donne pas de réaction de substitution directe d'où la nécessité d'opérer en deux étapes :

— une étape d'addition conduisant au dichloro-1, 2 éthane :



— suivie d'une étape d'élimination :



Problèmes résolus

**Problème n° 17.1. Formule d'un monomère.

Un polymère a pour masse molaire moyenne $105\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; son degré de polymérisation moyen est de 2500. Par combustion, il ne donne que de l'eau et du dioxyde de carbone; son analyse montre qu'il convient 14,3 % d'hydrogène.

- Donner la formule et le nom du monomère.
- Représenter l'enchaînement de trois motifs élémentaires du polymère.

Masses atomiques molaires :

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- La masse molaire d'un motif élémentaire est :

$$M_0 = \frac{M}{n} = \frac{105\,000}{2500} = 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La combustion du polymère ne donnant que CO_2 et H_2O , ce polymère ne contient ni azote ni chlore; la formule du motif élémentaire peut s'écrire $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Déterminons y

$$\frac{y}{M} = \frac{14,3}{100}; \quad y = \frac{14,3 \cdot 42}{100} = 6$$

Exprimons la masse molaire du motif élémentaire :

$$M_0 = 12x + y + 16z = 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$12x + 16z = 42 - 6 = 36$$

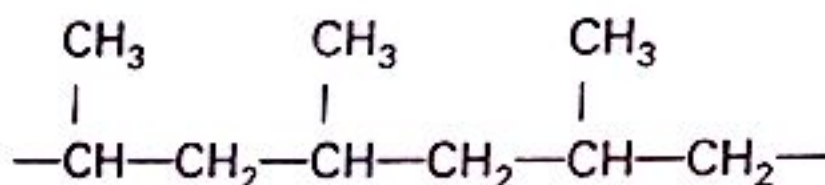
x et z étant des nombres entiers, on vérifie que la seule solution possible est :

$$z = 0 \quad \text{et} \quad x = 3$$

La formule du motif élémentaire est C_3H_6 . Le polymère n'a pu être engendré que par **polyaddition** : le monomère a nécessairement même formule que le motif élémentaire soit C_3H_6 . Il s'agit du **propène** dont la formule développée est :



b) L'enchaînement de 3 motifs élémentaires s'écrit



Il s'agit du **polypropylène**.

***Problème n° 17-2.** Monomère d'un polymère chloré.

Un polymère a pour masse molaire moyenne $87\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et pour degré de polymérisation moyen environ 1400.

Son analyse chimique montre qu'il contient 56,8 % de chlore et 38,4 % de carbone; le reste étant de l'hydrogène.

1° Déterminer la formule brute et le nom du monomère. Préciser sa formule développée.

2° Donner le nom et la formule du polymère.

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
H : 1; C : 12; Cl : 35,5

1° Masse molaire d'un motif élémentaire :

$$M_0 = \frac{M}{n} = \frac{87\,500}{1400} = 62,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$, la formule du motif élémentaire.

Déterminons y

$$\frac{y}{M} = \frac{14,3}{100}; \quad y = \frac{14,3 \cdot 42}{100} = 6$$

Exprimons la masse molaire du motif élémentaire :

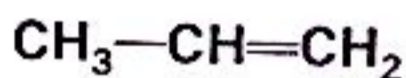
$$M_0 = 12x + y + 16z = 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$12x + 16z = 42 - 6 = 36$$

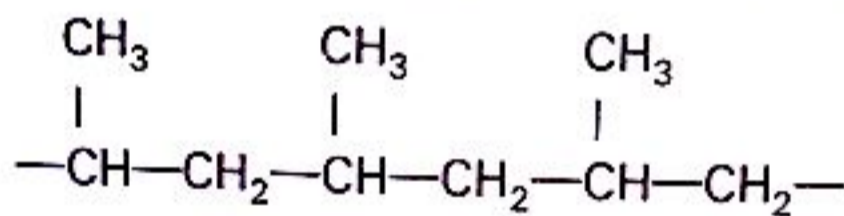
x et z étant des nombres entiers, on vérifie que la seule solution possible est :

$$z = 0 \quad \text{et} \quad x = 3$$

La formule du motif élémentaire est C_3H_6 . Le polymère n'a pu être engendré que par **polyaddition** : le monomère a nécessairement même formule que le motif élémentaire soit C_3H_6 . Il s'agit du **propène** dont la formule développée est :



b) L'enchaînement de 3 motifs élémentaires s'écrit



Il s'agit du **polypropylène**.

***Problème n° 17-2. Monomère d'un polymère chloré.**

Un polymère a pour masse molaire moyenne $87\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et pour degré de polymérisation moyen environ 1400.

Son analyse chimique montre qu'il contient 56,8 % de chlore et 38,4 % de carbone; le reste étant de l'hydrogène.

1° Déterminer la formule brute et le nom du monomère. Préciser sa formule développée.

2° Donner le nom et la formule du polymère.

Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
H : 1; C : 12; Cl : 35,5

1° Masse molaire d'un motif élémentaire :

$$M_0 = \frac{M}{n} = \frac{87\,500}{1400} = 62,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ la formule du motif élémentaire.

La composition massique centimolaire en hydrogène est :

$$100 \% - (56,8 + 38,4) \% = 4,8 \%$$

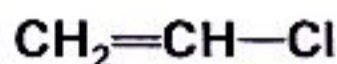
Exprimons les résultats de l'analyse :

$$\frac{12x}{M} = \frac{38,4}{100}; \quad \frac{y}{M} = \frac{4,8}{100}; \quad \frac{35,5z}{M} = \frac{56,8}{100};$$

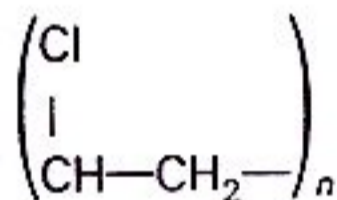
$$\frac{12x}{38,4} = \frac{35,5z}{56,8} = \frac{y}{4,8} = \frac{M}{100} = 0,625$$

D'où l'on tire : $x = 2$; $y = 3$; $z = 1$.

Le motif élémentaire répond à la formule brute : C_2H_3Cl ; le polymère correspondant ne peut être obtenu que par polyaddition. Le **monomère** a donc même formule que le motif élémentaire : il s'agit du **chlorure de vinyle** dont la formule développée est



2° Le polymère résultant est le **polychlorure de vinyle** et se représente par la formule :



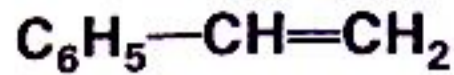
****Problème n° 17-3. Polystyrène.**

- a) Le styrène est encore appelé vinylbenzène. Donner la formule du styrène. Quel autre nom peut-on encore lui attribuer ?
- b) Un polystyrène a une masse molaire moyenne de $155\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quel est son degré de polymérisation moyen.
- c) Représenter l'enchaînement de trois motifs élémentaires dans une macromolécule de polystyrène.
- d) Qu'advient-il si lors de la polymérisation du styrène, on ajoute un peu de divinyl-1,4 benzène au monomère ? Quel nom donne-t-on à ce phénomène ?

Masses atomiques molaires :

$$M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Comme l'indique le nom de **vinylbenzène**, le **styrène** comporte un groupe **vinyle** $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (comme dans le chlorure de vinyle : $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$) sur un cycle benzénique ; d'où la formule :



On pourrait encore l'appeler **phényléthylène**.

b) La masse molaire du styrène C_8H_8 est :

$$M_0 = 12 \times 8 + 8 = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

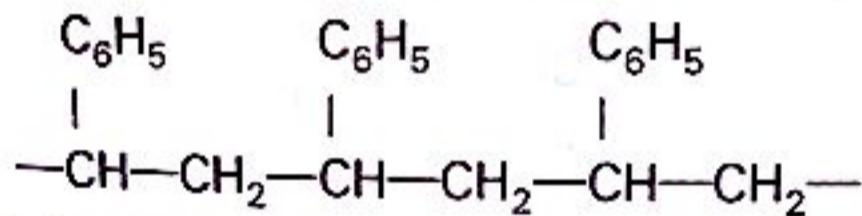
Le polystyrène étant obtenu par polyaddition la masse molaire d'une macromolécule comportant n motifs monomères est :

$$M = M_0 \times n$$

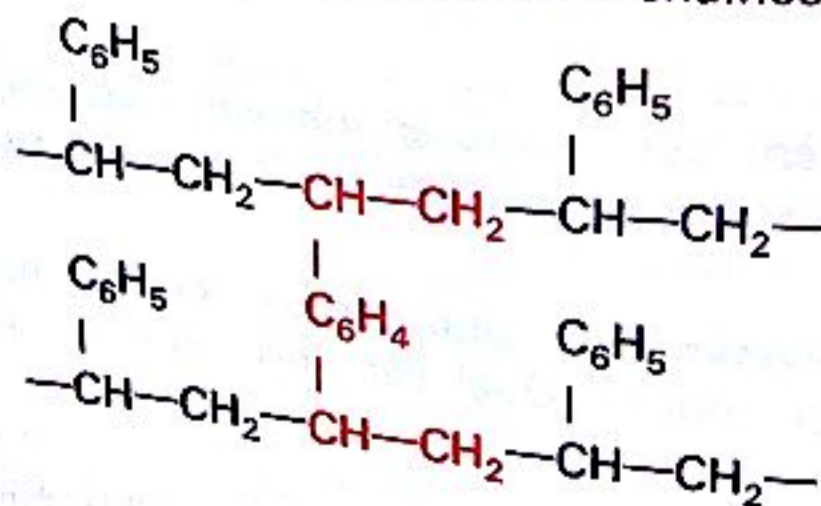
d'où le degré de polymérisation moyen :

$$n = \frac{M}{M_0} = \frac{155\,000}{104} = 1\,490.$$

c) L'enchaînement de trois motifs élémentaires est :

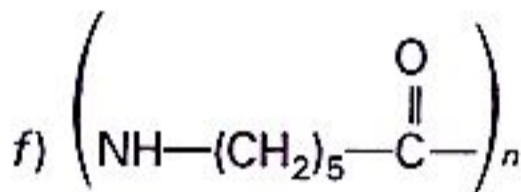
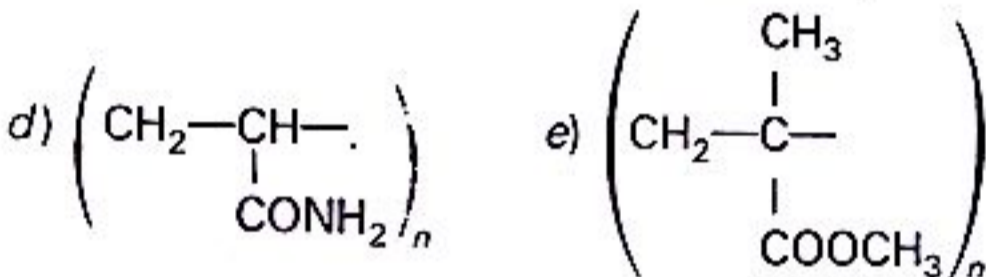
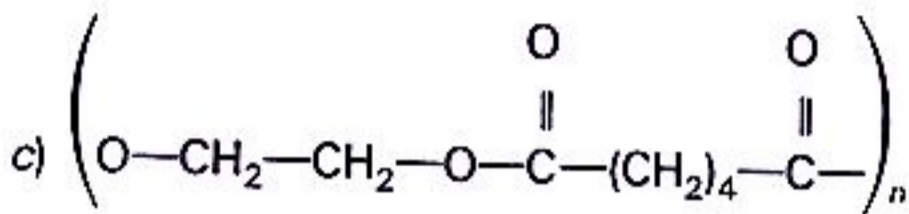
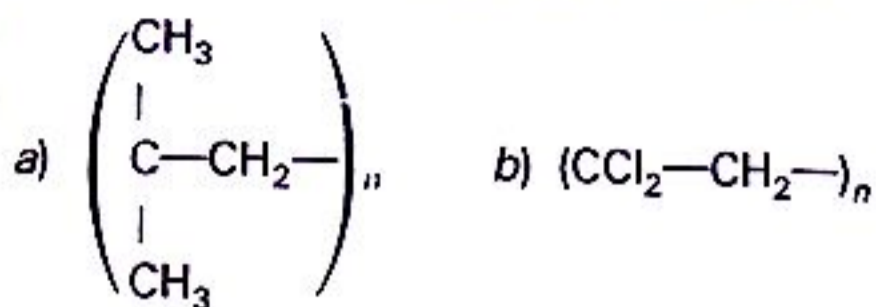


d) Le divinyl-1,4 benzène (ou paradivinylbenzène) est un composé **bifonctionnel** possédant deux groupes vinyle susceptible de prendre part à la polyaddition. Une telle molécule va réaliser des « pontages » entre les chaînes de plusieurs macromolécules. Il en résultera une structure tridimensionnelle correspondant à un polymère réticulé. Le phénomène est celui de la *réticulation* d'un polymère. On peut représenter schématiquement le pontage entre 2 chaînes :

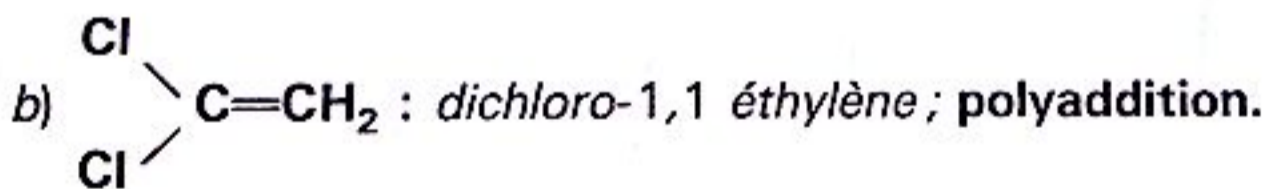
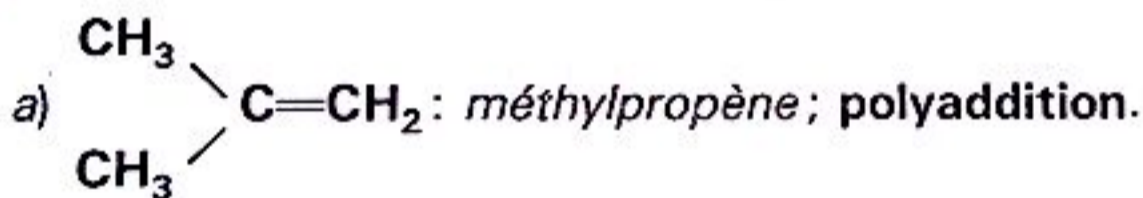


****Problème n° 17-4. Polymères et monomères.**

On donne les formules des polymères :

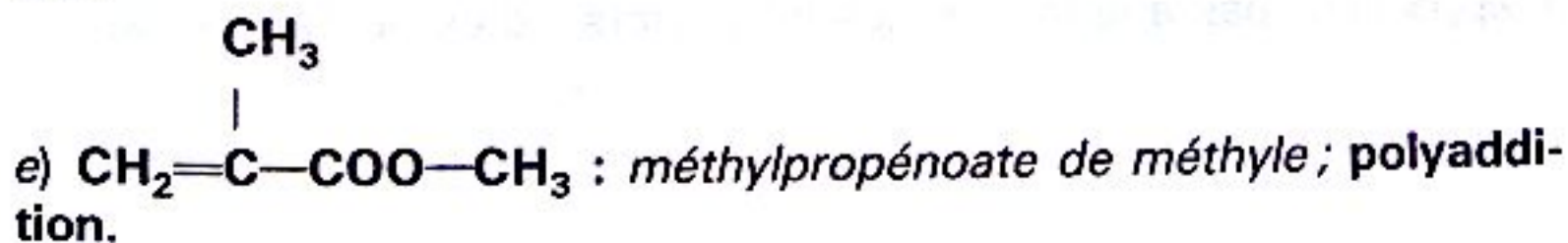


Indiquer, dans chaque cas, la formule développée et le nom des monomères et préciser si le polymère a été obtenu par polyaddition ou par polycondensation.



c) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$: éthanediol-1,2 ou glycol et $\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$: acide hexanedioïque ou acide adipique; polycondensation conduisant à un polyester.

d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$: propènamide (ou acrylamide); polyaddition.



f) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$: acide amino-6 hexanoïque; polycondensation conduisant à un polyamide.

****Problème n° 17-5. Polymères obtenus par polyaddition.**

Donner la formule des polymères obtenus par polyaddition des composés suivants :

a) butène-1

b) méthylpropène

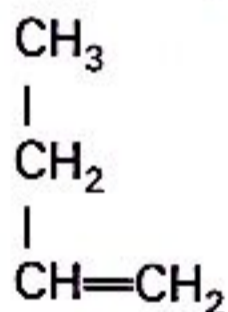
c) acrylonitrile : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$

d) méthacrylate de méthyle : $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_3$
 Indiquer si ce dernier polymère appartient à la famille des polyesters.

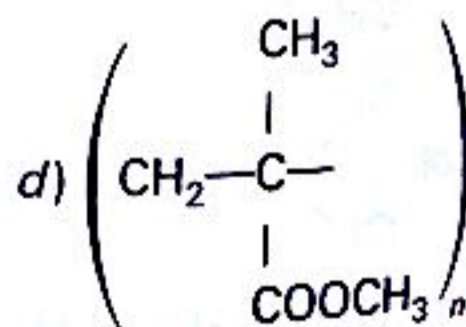
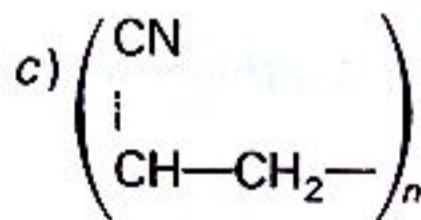
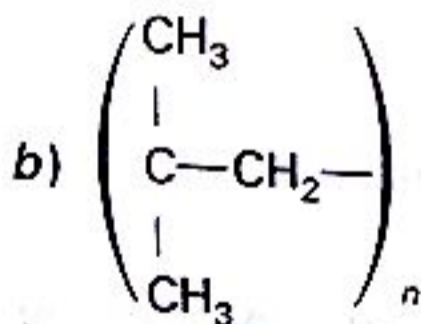
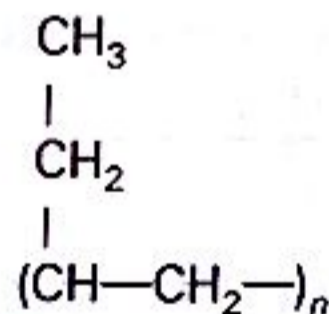
Conseil pratique :

Recherchez, dans les monomères, le motif éthylénique qui va subir la polyaddition ; disposez verticalement les substituants puis « ouvrez » la double liaison. Vous obtenez le motif élémentaire qui sera placé entre parenthèses et affecté de l'indice n .

a) butène-1 : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



d'où :

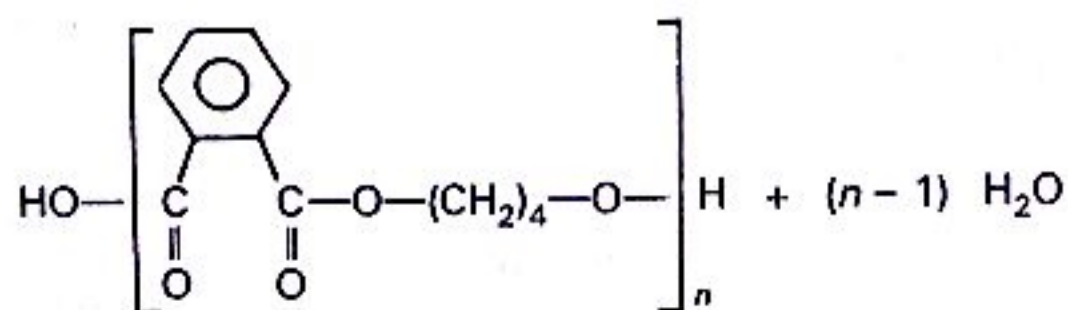
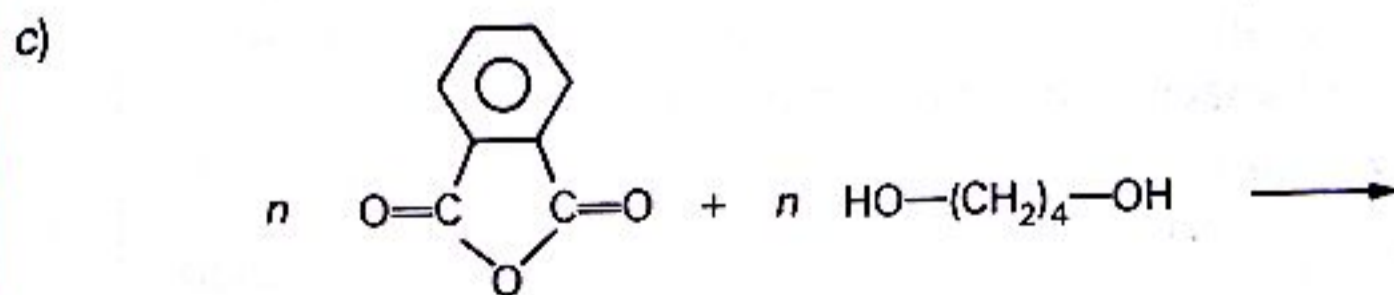
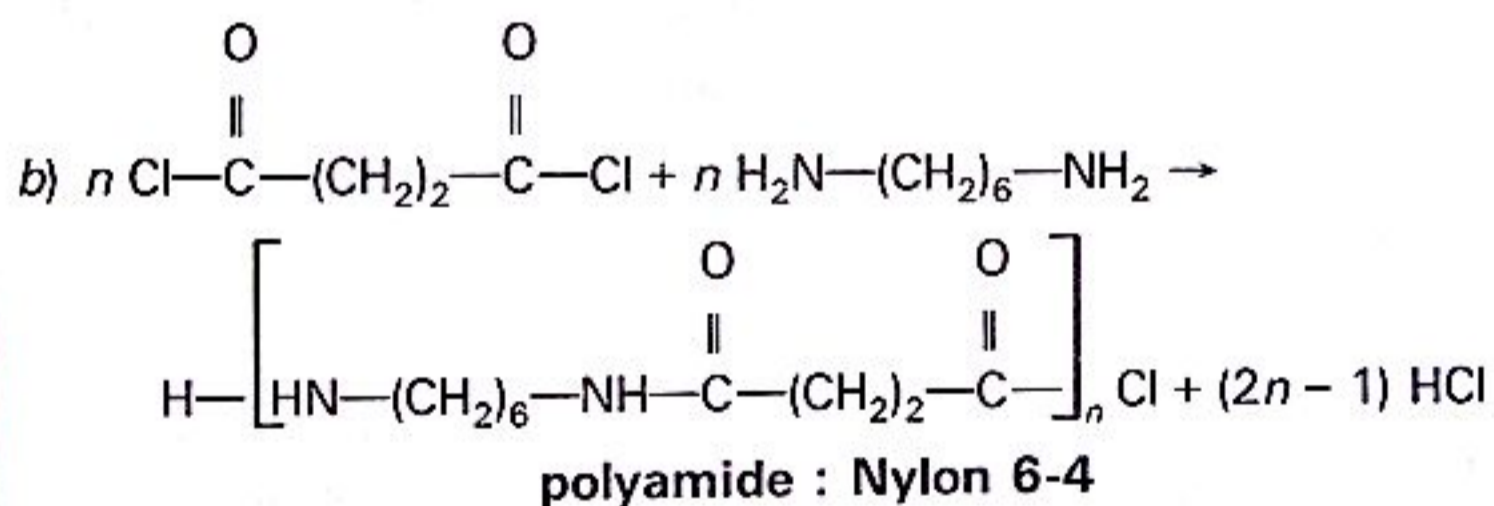
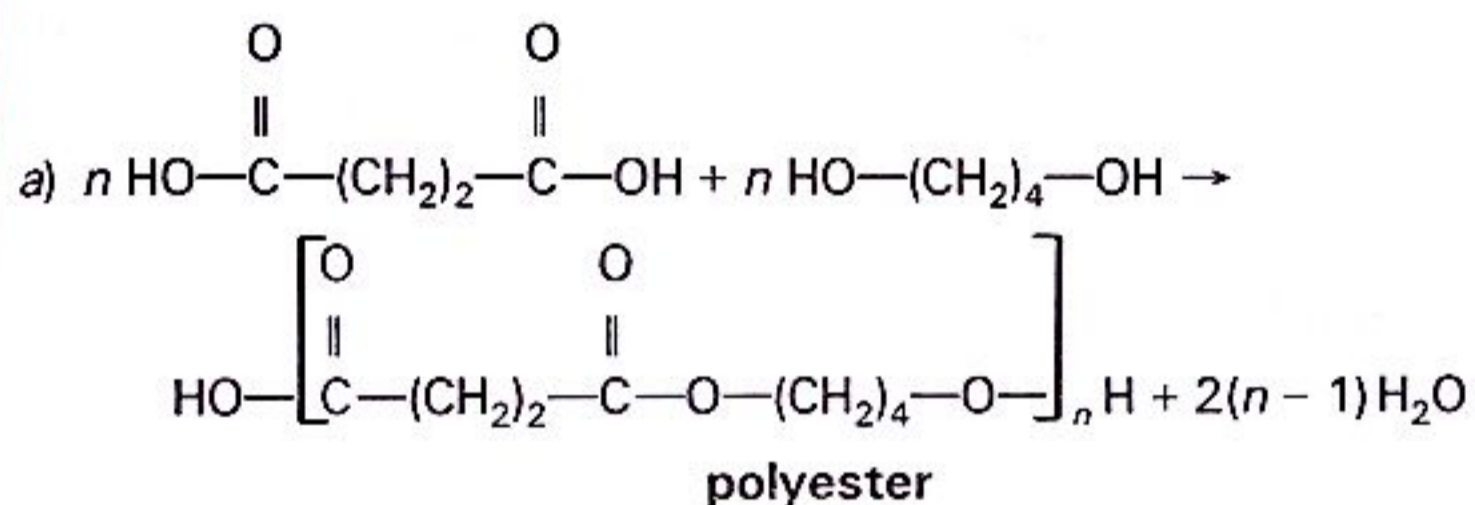


Ce dernier polymère possède bien n fois la fonction ester, mais celle-ci est portée par la chaîne macromoléculaire sous forme de ramification ; elle n'intervient donc pas pour assurer l'enchaînement des motifs monomères. Le polymère d a été obtenu par polyaddition et n'appartient pas à la famille des polyesters : c'est le *Plexiglass*.

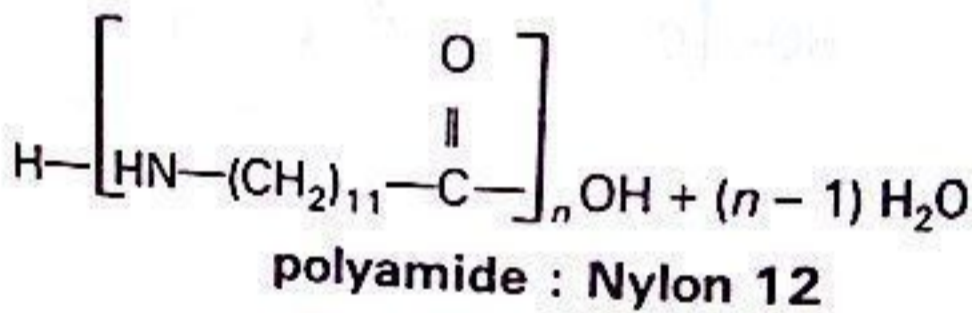
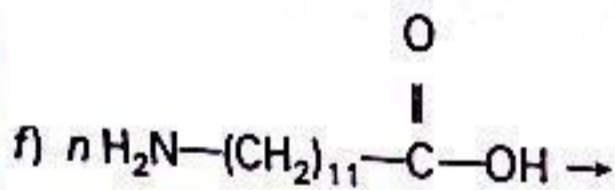
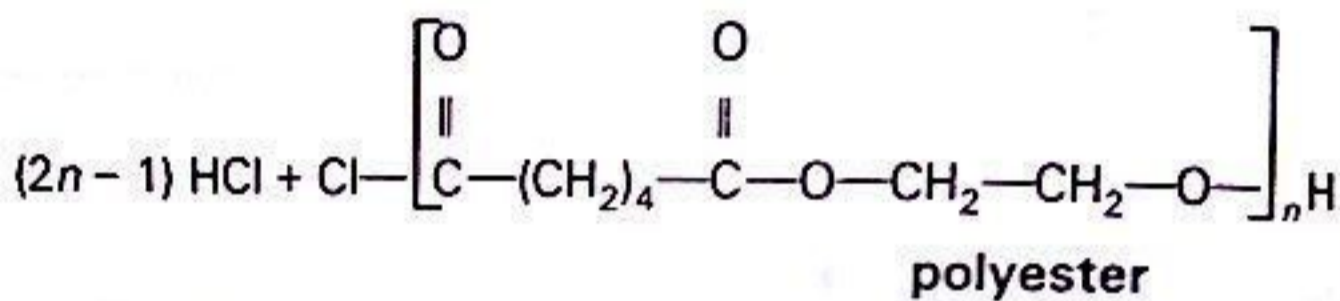
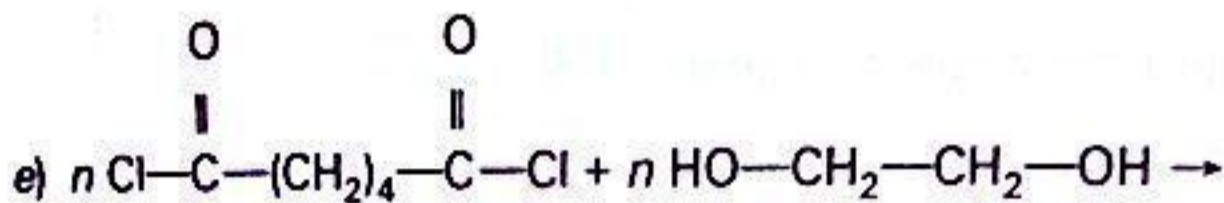
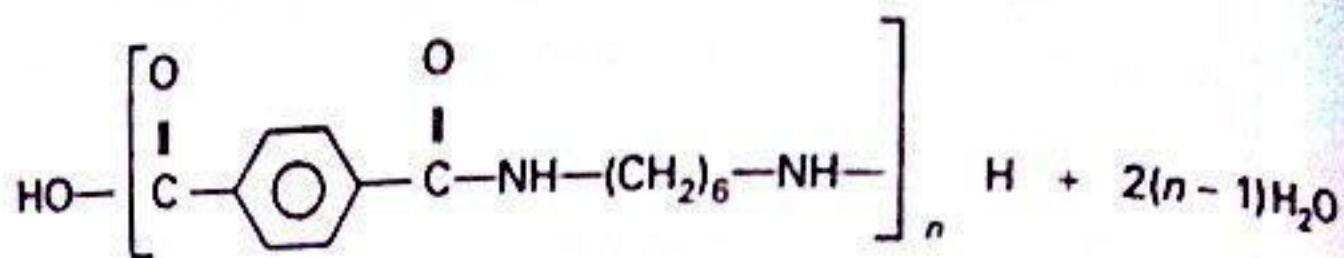
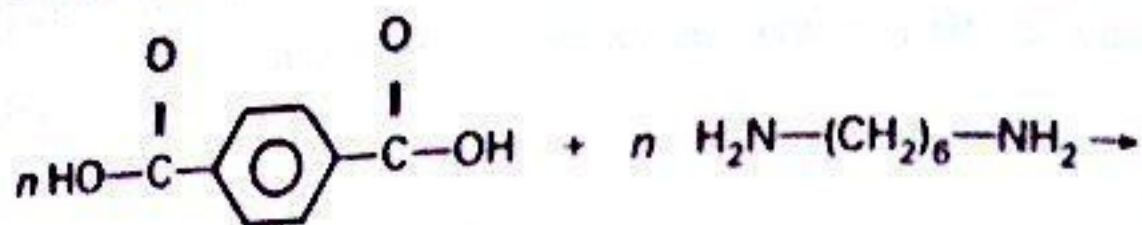
****Probleme n° 17-b. Reactions de polycondensation.**

Écrire les réactions de polycondensation réalisées sur les monomères suivants en précisant la famille à laquelle appartient le polymère obtenu.

- a) acide butanedioïque et butanediol-1,4
- b) chlorure de butanedioyle et diamino-1,6 hexane
- c) anhydride phtalique et butanediol-1,4
- d) acide téréphtalique et diamino-1,6 hexane
- e) chlorure d'hexanedioyle et éthanediol
- f) acide amino-12 dodécanoïque.



d)



****Problème n° 17-7. Résines glycérophthaliques.**

Les résines glyptales utilisées dans les vernis et peintures résultent de la réaction entre le propanetriol (ou glycérol) et l'anhydride orthophtalique (ou anhydride de l'acide benzène décarboxylique-1,2).

a) Donner la formule développée des deux réactifs.

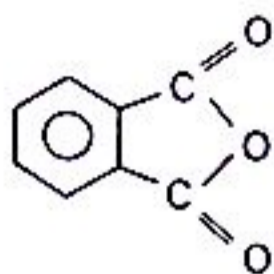
b) En chauffant progressivement les réactifs on obtient tout d'abord une molécule linéaire. Écrire le motif correspondant en supposant que la réaction n'affecte que les groupes fonctionnels *alcool primaire*.

c) Un chauffage plus poussé se traduit par un durcissement du produit. Expliquer pourquoi. Préciser la réaction responsable de cette modification.

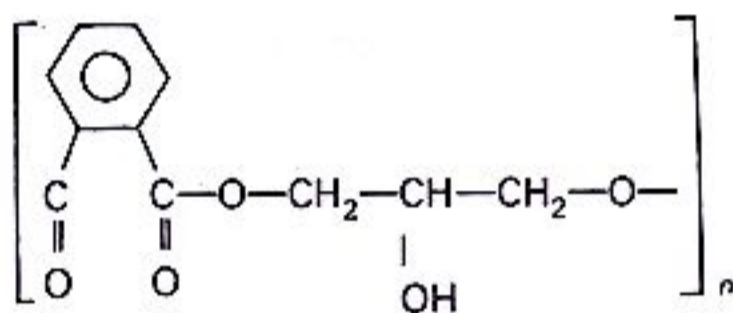
a) Le propanetriol présente un groupe hydroxyle sur chacun des trois atomes de carbone de la chaîne du propane :



L'anhydride phtalique est l'anhydride résultant de la déshydratation intramoléculaire de l'acide orthophtalique. Sa formule est :



b) Dans un premier temps, on suppose que seuls les groupes $-\text{OH}$ des fonctions *alcool* primaire ont réagi sur l'anhydride ; cela correspond à une polycondensation analogue à celle observée dans le cas du glycol. On obtient des macromolécules linéaires de formule :



c) Par chauffage plus poussé, on observe un durcissement : celui-ci résulte de la **réticulation** du polymère qui s'effectue par **pontage** entre plusieurs chaînes. Ce pontage fait intervenir les fonctions *alcool secondaire* présentes au niveau des motifs *glycéryle*. Celles-ci peuvent réagir avec l'anhydride pour donner des *ponts ester* entre les chaînes comme l'indique schématiquement le dessin :

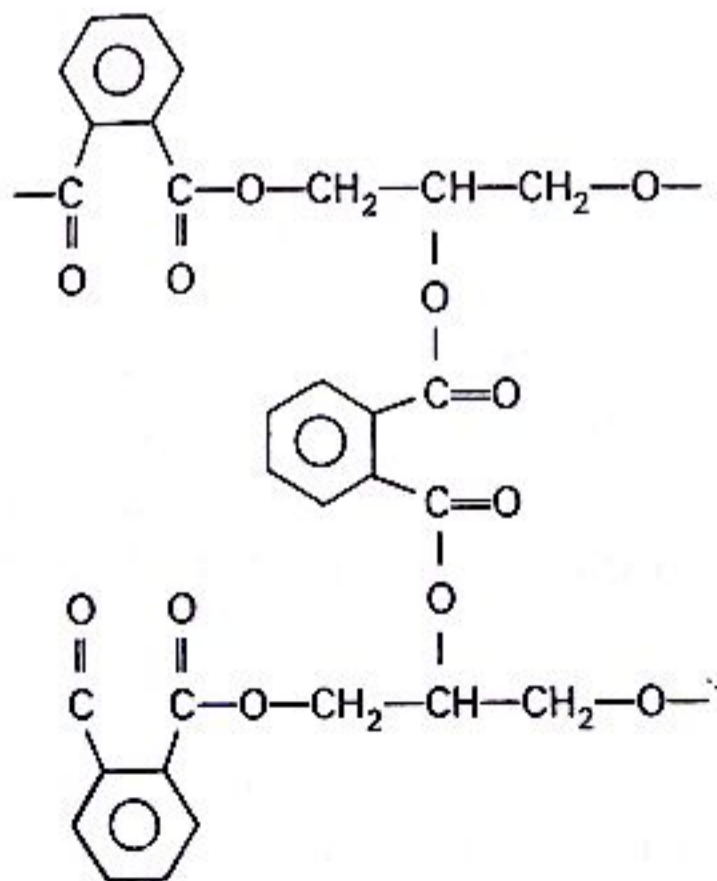


TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE GÉNÉRALE

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

1. Produit ionique de l'eau ; pH	4
2. pH des solutions aqueuses d'acides forts et de bases fortes.	13
3. Les couples Acide/Base	21
4. Classification des couples Acide/Base	42
5. Réactions acide-base. Courbes de variation du pH	52

CINÉTIQUE CHIMIQUE

6. Vitesse de formation ou de disparition d'un corps	85
7. Les facteurs cinétiques	101
8. Mécanismes réactionnels	118

CHIMIE ORGANIQUE

9. Stéréochimie : conformations et configurations (Terminale D uniquement)	126
10. Carbone asymétrique; énantiométrie (Terminale D uniquement)	140
11. Alcools-Polyalcools	150
12. Oxydation des alcools. Aldéhydes et cétones	166
13. Les amines (Terminale D uniquement sauf les paragra- graphes B et C-3)	182
14. Les acides carboxyliques; estérification et hydrolyse	199
15. Passage aux fonctions dérivées des acides	210
16. Les acides α -aminés (Terminale D uniquement)	225
17. Polymères synthétiques (Terminales C, E uniquement)	243

Édition : Gérard Dimier
Véronique de Finance-Cordonnier
Mise en page : ENVERGURE (J. de Swetschinn)