

Fomesoutra.com
ça soutra !

Chimie

Collection AREX

Terminales C et D



Les classiques africains

Collection AREX

SALAHOU SIKIROU
Inspecteur de l'Enseignement secondaire

TIAMAOU BI TRA
Conseiller Pédagogique

IDRISSA KOUYATE
Conseiller Pédagogique

Chimie

Terminale C

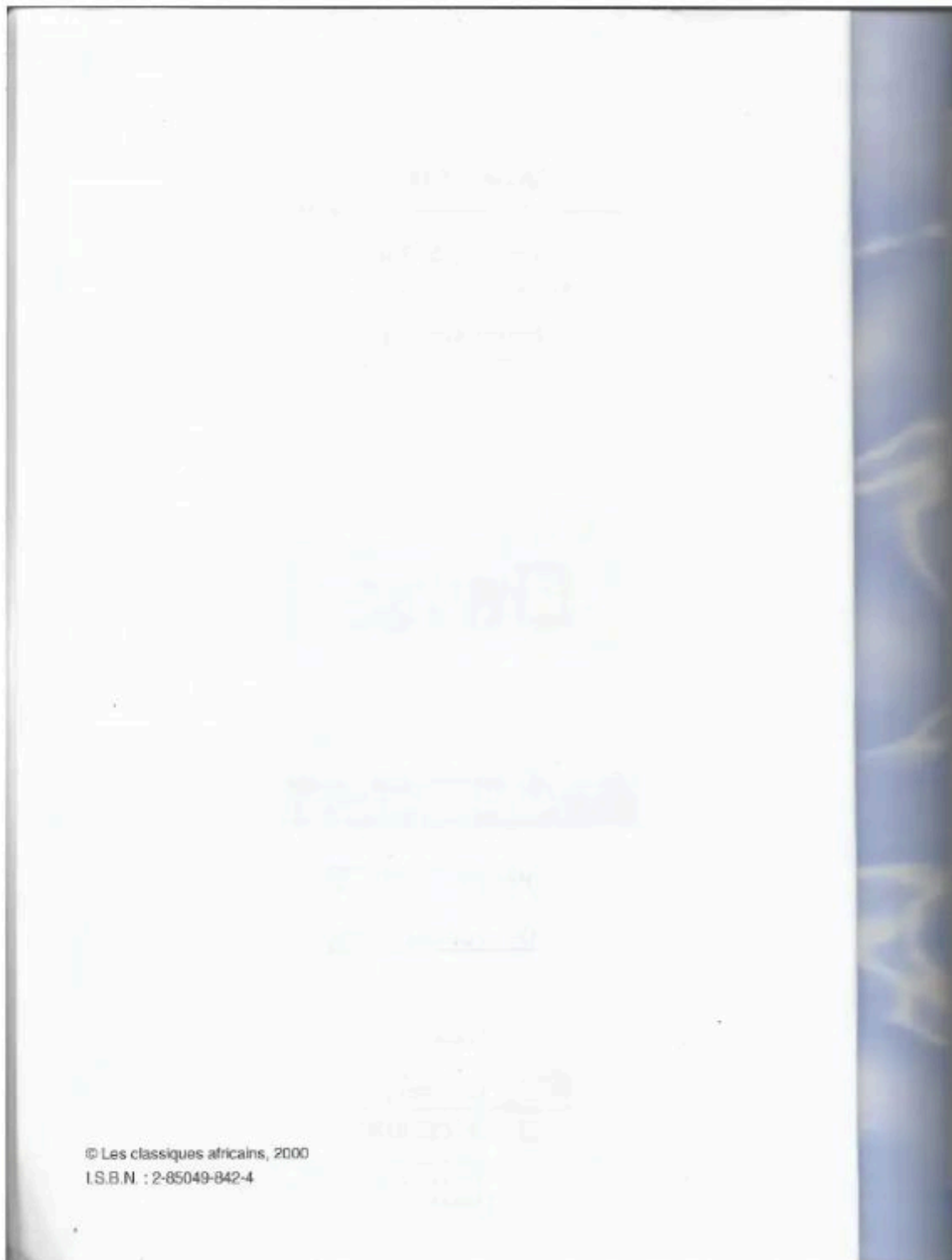
PROPRIETE DE LA
BIBLIOTHEQUE
DU LYCEE M'BATTO

N° 4244



Les Classiques
africains

Camp Benoît,
Petite Rivière
Île Maurice



© Les classiques africains, 2000
I.S.B.N. : 2-85049-842-4

AVANT-PROPOS

La nouvelle collection « AREX » (Atelier de Recherche pour un Enseignement Expérimental des sciences physiques) est conforme au programme révisé de sciences physiques en vigueur en Côte-d'Ivoire depuis octobre 1996. Son objet est d'offrir aux partenaires de l'École, en quête d'excellence et de réussite scolaire, un outil favorisant la transmission d'une culture scientifique de base accessible à tous.

Les sciences physiques procédant d'une démarche essentiellement expérimentale, leur enseignement participe de ce fait à la formation de l'esprit scientifique et à une meilleure compréhension de l'environnement technologique moderne.

Le but de la collection « AREX » est donc d'amener les élèves à aimer notre discipline en leur montrant que les problèmes techniques ou pratiques auxquels ils sont confrontés dans la vie quotidienne relèvent, pour la plupart, du domaine des connaissances des sciences physiques.

Structurés, attrayants, d'une présentation particulièrement claire et soignée, tous les manuels du second cycle de la collection « AREX » comprennent les parties suivantes : une série de chapitres organisés selon la même structure : une page de motivation assortie d'une illustration et accompagnée d'un questionnaire, servant d'amorce à l'étude des notions énumérées en termes d'objectifs d'apprentissage.

1. LA PHASE D'ACQUISITION DE CONNAISSANCES :

Elle est constituée de deux à trois éléments selon les chapitres.

- ▶ Un **cours** présenté sur des pages illustrées ; les dispositifs expérimentaux sont généralement présentés sous forme d'images montrant que les expériences décrites peuvent être effectivement réalisées. Les faits expérimentaux sont présentés et analysés en détail et avec rigueur. Les résultats à retenir sont clairement mis en évidence. Des exercices d'application intégrés au cours permettent l'utilisation des relations abordées au fur et à mesure de leur découverte, autorisent ainsi une fixation immédiate des connaissances ;
- ▶ Un résumé terminant chaque cours sous la rubrique « **L'essentiel** ». Digeste et précis, il renseigne l'élève sur les savoirs et savoir-faire exigibles au niveau du chapitre étudié ;
- ▶ Une **activité expérimentale** : cette partie a pour objet de présenter un ou plusieurs protocoles expérimentaux en rapport direct avec les notions abordées en cours. Un effort particulier est mis cependant sur l'utilisation du matériel scientifique adapté au contexte africain et fabriqué à moindre coût, afin de favoriser la pratique expérimentale ;
- ▶ Une fiche « **Méthode** » : elle s'adresse plus particulièrement aux élèves et a pour but de les initier au maniement de l'outil mathématique et à la pratique du raisonnement scientifique. Cette partie est l'occasion de revenir sur certaines notions nécessitant des compléments d'explication.

2. LA PHASE D'ÉVALUATION DES CONNAISSANCES :

Réunis sur deux ou trois pages, les exercices constituent la phase de consolidation des acquis. Ciblés et variés, ils ont pour but de favoriser une évaluation en parfaite congruence avec les apprentissages des élèves ; ils ont, pour cela, une intention pédagogique à deux niveaux :

- ▶ la fixation des connaissances : elle est constituée d'exercices rangés sous la rubrique « **Vérifions nos connaissances** ». Ces items ont trait à des activités et à des connaissances abordées, pour la plupart, dans le chapitre d'étude. Les réponses font appel à la mémoire. On attend une restitution des connaissances, l'apprenant utilisant ses propres termes ;
- ▶ la consolidation des connaissances : elle est constituée d'exercices rangés sous la rubrique « **Appliquons nos connaissances** ». Ces items ont trait à l'ensemble des notions abordées quelquefois antérieurement au chapitre d'étude. Ils ont pour objet la consolidation de l'apprentissage du raisonnement, l'initiation à l'utilisation de la démarche scientifique et le maniement de l'outil mathématique.

3. UNE ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE :

Proposée au lecteur sous la rubrique « **Document** », l'activité documentaire a pour but d'élargir le champ de réflexion de l'élève au-delà du minimum exigible. Conçue de façon active, cette page permet d'accroître la culture scientifique et technique de l'élève. Elle a un rapport, chaque fois que possible, avec l'histoire des sciences ou avec la découverte des technologies nouvelles.

Nous souhaitons que le présent manuel soit un outil de travail à la fois efficace et agréable. Nous espérons aussi y avoir transmis une conception ouverte et dynamique des sciences physiques.

Nous accueillerons avec intérêt et reconnaissance toutes les remarques ou critiques que nos lecteurs nous feraient l'amitié de nous adresser.

Les auteurs.

N.B. Les légendes suivies d'un astérisque (*) indiquent que les photos sont reproduites en quadrichromie à la fin de l'ouvrage.

SOLUTIONS AQUEUSES - NOTIONS DE PH



Une chute des Victoria Falls au Zimbabwe

OBJECTIFS

- ▶ Définir les concentrations des espèces chimiques présentes dans une solution.
- ▶ Vérifier l'électroneutralité d'une solution.
- ▶ Connaître l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- ▶ Définir et mesurer le pH de quelques solutions diluées à l'aide d'un pH-mètre et du papier pH.
- ▶ Classer les solutions aqueuses en fonction de leur pH.
- ▶ Savoir déduire la valeur du pH de la connaissance de la concentration des ions H_3O^+ ou des ions OH^- et inversement.

L'eau, élément indispensable à la vie, est le principal constituant de la matière vivante. Elle est présente dans nos aliments et nos boissons de tous les jours. Siège des réactions chimiques entre ses molécules et les autres corps dissous, l'eau est aussi le solvant privilégié du chimiste.

- Quel rôle joue-t-elle au niveau de la matière vivante ?
- Quelles sont ses propriétés ?
- De quoi est-elle composée ?

1

LE POUVOIR SOLVANT DE L'EAU

L'eau est un composé très répandu sur la Terre. Elle donne une solution aqueuse lorsqu'on y introduit un corps susceptible de s'y dissoudre. **Le corps introduit est le soluté, l'eau est le solvant.**

1.1 Les solutions aqueuses

Elles s'obtiennent :

– soit par dislocation d'un réseau cristallin.

Exemple

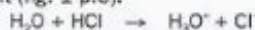
L'introduction de sel de chlorure de sodium dans l'eau libère les ions Na^+ et Cl^- qui se dispersent et s'entourent des molécules du solvant. C'est l'effet dissociant :



– soit par dissolution d'un gaz.

Exemple

La dissolution des molécules du gaz chlorure d'hydrogène HCl dans l'eau mène à la formation des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . La solution aqueuse obtenue est appelée acide chlorhydrique. C'est l'effet ionisant (fig. 1 p.6).



– soit par dissolution d'un liquide.

Exemple

L'acide nitrique, liquide à la température ordinaire et formé de molécules HNO_3 , conduit, lorsqu'on l'introduit dans l'eau, à l'obtention des ions H_3O^+ et NO_3^- . C'est l'effet ionisant.



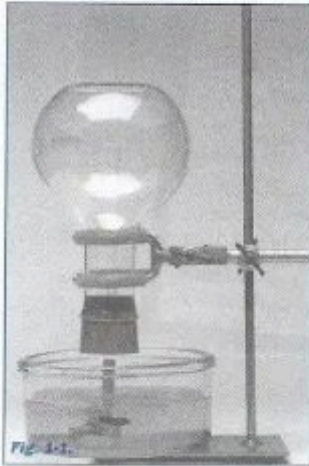


Fig. 1-1.

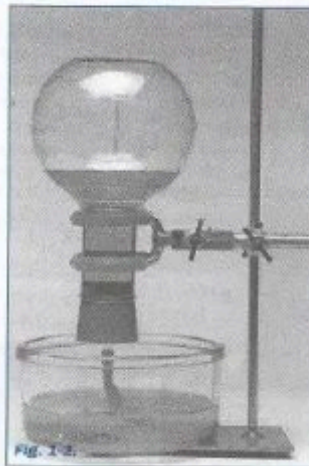


Fig. 1-2.

Fig. 1. Expérience du jet d'eau avec le chlorure d'hydrogène *

Fig. 1-1. Au début, le ballon contient du chlorure d'hydrogène sec, et le cristallisoir de l'eau et de l'phélanthine (couleur jaune)

Fig. 1-2. L'eau du cristallisoir monte sous forme d'un jet de couleur rouge. Le chlorure d'hydrogène se dissout très rapidement dans l'eau. Il s'ensuit une dépression dans le ballon et l'eau monte brusquement dans le tube puis dans le ballon

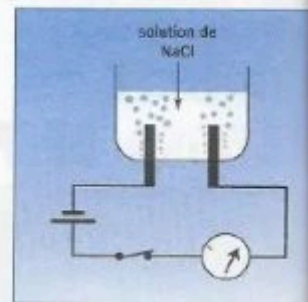


Fig. 2. L'eau salée est un électrolyte : que montre la formation de bulles gazeuses au niveau des électrodes ?



Fig. 3. Modèle de la molécule d'eau. Celle-ci est coudée : quelle propriété en résulte ?

L'eau peut dissoudre quelques substances solides, liquides et gazeuses : on obtient des solutions aqueuses de ces substances. Ces solutions peuvent être conductrices du courant électrique.

L'aiguille de l'ampèremètre du montage de la figure 2 dévie : l'eau salée conduit le courant électrique. Il y a déplacement des ions dans la solution. On dit que l'eau salée est un électrolyte.

1.2 Qu'est-ce qui constitue le pouvoir solvant de l'eau ?

Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène forme deux liaisons de covalence avec deux atomes d'hydrogène. Chaque liaison O-H est une mise en commun de deux électrons : l'un provenant de l'atome d'oxygène, l'autre de l'atome d'hydrogène. L'oxygène étant très électronégatif, il apparaît, pour chaque liaison O-H (fig. 3), une charge partielle négative $-\delta$ sur l'atome d'oxygène et une charge partielle positive $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène (fig. 4-1). La polarisation de chaque liaison O-H explique le regroupement des molécules d'eau autour :

- des ions positifs (fig. 4-3),
- des ions négatifs (fig. 4-2).

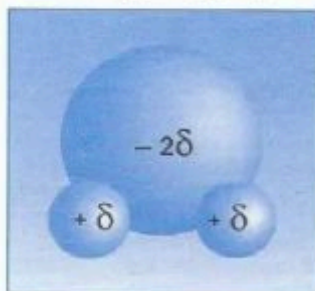


Fig. 4-1. La molécule de l'eau est un dipôle électrique

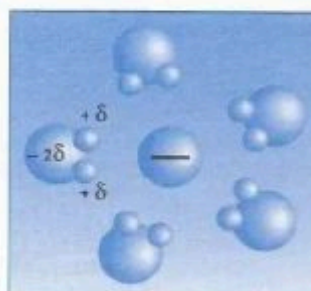


Fig. 4-2.



Fig. 4-3.

L'eau est un solvant polaire. En solution aqueuse, les cations et les anions dissous sont solvatés (ou hydratés).

2 LES CONCENTRATIONS DANS UNE SOLUTION AQUEUSE

2.1 Concentration molaire volumique

La concentration d'une espèce chimique A dissoute dans une solution aqueuse est le rapport de la quantité de matière n_A de l'espèce A introduite dans l'eau (en mol) sur le volume V (en L) de la solution. Cette concentration est définie par :

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

n_A : quantité de matière dissoute (en mol)
 V : volume de solution (en L)
 C_A : concentration molaire (en mol.L⁻¹)

Cette relation permet ainsi de calculer la quantité de matière introduite dans un volume donné de solution.

On a donc : $n_A = C_A \times V$.

EXERCICES D'APPLICATION

1 Calculer la concentration molaire volumique des ions Ca²⁺ et Cl⁻ présents dans 500 mL de solution aqueuse contenant 100 g de cristaux de chlorure de calcium dissous initialement dans la solution.

Masses atomiques molaires :

$$M_{\text{Ca}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

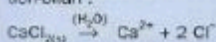
2 Une solution alcoolique est constituée de 7,2 g d'éthanol dissous dans de l'eau pour former un litre de solution aqueuse. Calculer la concentration molaire volumique de l'éthanol.

On donne :

$$M_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

SOLUTION

1 La dissolution de ce composé se traduit par l'équation-bilan :



D'après cette équation-bilan :

$$n_{\text{CaCl}_2} = n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} n_{\text{Cl}^{-}}$$

La masse molaire de CaCl₂ est :

$$M_{\text{CaCl}_2} = 40 + 2 \times 35,5 = 111 \text{ g.mol}^{-1}$$

La quantité de matière en CaCl₂ introduit

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}}$$

En conséquence :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{V} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2} V} = \frac{100}{111 \times 0,5}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{n_{\text{Cl}^{-}}}{V} = \frac{2n_{\text{Ca}^{2+}}}{V} = 2 [\text{Ca}^{2+}] = 3,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

2 La masse molaire de l'éthanol (C₂H₅OH) permet de calculer la quantité de matière en éthanol contenue dans la solution alcoolique.

$$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (2 \times 12) + (6 \times 1) + 16 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

D'où la concentration molaire volumique :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} V} = \frac{7,2}{46 \times 1} = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2 Concentration en masse (ou massique)

C'est la masse dissoute d'une substance A donnée, dans un litre de solution. Elle est définie par la relation :

$$C_A = \frac{m_A}{V}$$

m_A : masse dissoute (en g)
 V : volume de solution (en L)
 C_A : concentration massique (en g.L⁻¹)

EXERCICE D'APPLICATION

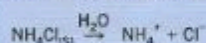
On dissout dans l'eau 2 g de chlorure d'ammonium. Le volume final de la solution est 50 cm³.

1. Écrire l'équation-bilan de la dissolution de ce composé dans l'eau.

2. Calculer la concentration massique du chlorure d'ammonium de la solution.

SOLUTION

1. La dissolution dans l'eau de ce composé produit des ions ammonium et des ions chlorure, selon l'équation-bilan :



2. La concentration massique est :

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V} = \frac{2}{50 \times 10^{-3}} = 40 \text{ g.L}^{-1}$$

Grandeur	Symbole	Unité	
		S.I	usuelle en chimie
Masse	m_s	kg	g
Quantité de matière	n_s	mol	mol
Masse molaire	M_s	kg.mol ⁻¹	g.mol ⁻¹
Volume de la solution	V	m ³	L
Concentration massique	c	kg.m ⁻³	g.L ⁻¹
Concentration molaire :			
– substance dissoute S	C_s	mol.m ⁻³	mol.L ⁻¹
– espèce X réellement présente en solution	[X]	mol.m ⁻³	mol.L ⁻¹

Grandeurs utilisées pour calculer les concentrations

2.3 Dilution des solutions

2.3.1 Définition

Diluer une solution, c'est diminuer la concentration des espèces chimiques qu'elle contient en lui ajoutant, soit de l'eau pure, soit une autre solution.

2.3.2 Étude d'une dilution

Prélevons, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume V_i d'une solution aqueuse de concentration initiale C_i . Introduisons ce volume dans une fiole jaugée, de volume V_f . Ajoutons lentement de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, bouchons et homogénéisons. La solution initiale est diluée.

Quelle est la nouvelle concentration C_f de la solution ainsi obtenue ?

La quantité de matière de soluté dissoute n_i contenue dans la solution initiale est $n_i = C_i V_i$. L'ajout d'eau n'apporte aucune modification du soluté. Les deux solutions renferment la même quantité de matière dissoute $n_i = n_f$ (avec n_f quantité de matière dans la solution diluée).

Donc : $C_i V_i = C_f V_f$

On en déduit l'expression :

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f}$$

V_f : volume total de la solution diluée
 C_f : concentration molaire de la solution diluée obtenue
 V_i : volume de la solution initiale
 C_i : concentration molaire de la solution initiale

EXERCICES D'APPLICATION

1 Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 20 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On complète le volume avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche, on homogénéise. Calculer les concentrations molaires des ions contenus dans la solution.

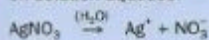
2 On mélange $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium, de concentration $C_1 = C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2 = 30 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de potassium à la concentration $C_2 = C_{\text{KNO}_3} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les concentrations molaires des ions dans le mélange.

3 À un volume $V_1 = 250 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II), de concentration molaire $C_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute de l'eau distillée pour obtenir une solution de volume $V_2 = 1 \text{ L}$. Quel est le facteur de dilution ? Quelle est la concentration molaire de la solution diluée ?

Le facteur de dilution est $k = \frac{C_1}{C_2}$.

SOLUTION

1 Équation-bilan de la dissociation du nitrate d'argent en solution aqueuse.



La dissolution d'une mole de nitrate d'argent conduit à la formation d'une mole d'ions Ag^+ et d'une mole d'ions NO_3^- . On en déduit :

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{NO}_3^-}$$

Puisque le volume qui contient le nitrate d'argent est celui qui contient les ions, il vient :

$$C_{\text{AgNO}_3} = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-]$$

Soit C_1 , la concentration des ions dans la solution finale.

Comme la quantité de matière en nitrate d'argent ne change pas au cours de la dilution, on peut écrire :

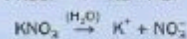
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$\text{d'où : } C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{ici } \begin{cases} C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_1 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ V_2 = 100 \cdot 10^{-3} \text{ L} \end{cases}$$

$$\text{A.N. } C_2 = \frac{10^{-2} \times 20}{100} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Donc : } [\text{Ag}^+]_f = [\text{NO}_3^-]_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 On a : $\text{NaCl} \xrightarrow{(\text{H}_2\text{O})} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Les quantités de matière en NaCl et KNO_3 ne changent pas au cours du changement de volume au cours de la dilution. De plus, d'après l'équation-bilan,

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-}$$

$$\text{et } n_{\text{KNO}_3} = n_{\text{K}^+} = n_{\text{NO}_3^-}$$

donc :

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = [\text{Na}^+]_f = [\text{Cl}^-]_f = \frac{1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

et :

$$C_{\text{KNO}_3} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = [\text{K}^+]_f = [\text{NO}_3^-]_f = \frac{2 \times 30 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

3 Puisqu'il y a dilution, la quantité de matière en CuSO_4 ne change pas au cours de cette dilution.

$$n_{\text{CuSO}_4} = C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Le facteur de dilution est :

$$k = \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{0,25} = 4$$

$$\text{donc : } C_2 = \frac{C_1}{4} = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$$

On dit que la solution est diluée quatre fois ou au quart.

3 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

3.1 La conductibilité électrique de l'eau

Réalisons l'expérience de la figure 5. La cuve contient de l'eau distillée. L'ampèremètre indique une intensité de courant non nulle mais très faible. On montre que l'eau pure, préparée en laboratoires spécialisés, conduit donc légèrement le courant électrique. Elle contient des porteurs de charges, en très faible quantité par rapport aux molécules d'eau H_2O non dissociées. À 25 °C, le pH de l'eau pure est 7. Donc elle contient des ions H_3O^+ (on a vu en seconde que le pH est fonction de la concentration en ions H_3O^+).

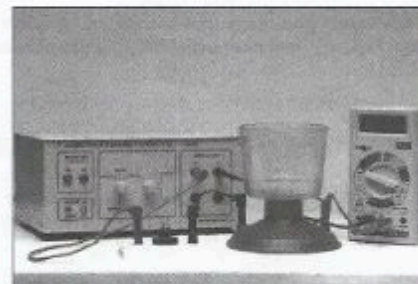


Fig. 5. Mesure de la conductibilité de l'eau pure *

3.2 L'autoprotolyse de l'eau

D'où proviennent les ions H_3O^+ en très faible quantité dans l'eau pure ?

En fait, puisque l'eau est pure, ces ions ne peuvent provenir que des molécules d'eau. Ce sont des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxydes OH^- obtenus selon la réaction d'ionisation de l'eau :



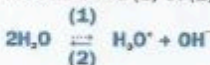
Au cours de cette réaction :

- une molécule gagne un proton H^+ , ce qui donne un ion hydronium H_3O^+ ,
- une molécule perd un proton H^+ , ce qui donne un ion hydroxyde OH^- .

La réaction (1) est limitée par la réaction inverse étudiée en classe de seconde.



Les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément. Elles sont réversibles et conduisent à un équilibre chimique



On assiste donc à un **transfert d'un proton H^+** d'une molécule à une autre. Cette réaction est appelée une **protolyse**. Le transfert s'effectuant d'une molécule d'eau à une autre, on l'appelle donc **autoprotolyse**.

EXERCICE D'APPLICATION

Quelle est la proportion des molécules d'eau qui se transforment en ions H_3O^+ dans un litre d'eau ?

SOLUTION

On admet qu'à 25 °C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, car la mesure du pH a donné $\text{pH} = 7$.

Dans un litre d'eau, il y a :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol d'eau}$$

et 10^{-7} mol d'ions H_3O^+ et 10^{-7} mol d'ions OH^- , ce qui représente deux molécules d'eau ionisées sur environ :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{55,5}{10^7} = 5,55 \cdot 10^{-8} \text{ molécules d'eau non ionisées.}$$

L'exemple ci-dessus montre que l'ionisation de l'eau est une réaction très limitée ; l'eau pure est essentiellement moléculaire. On dit que l'eau constitue l'espèce majoritaire. Les ions H_3O^+ et OH^- constituent les espèces ultraminoritaires.

4 LE PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

4.1 Définition

Nous avons prouvé que, dans l'eau pure à 25 °C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On désigne par K_e le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- , et on l'appelle produit ionique de l'eau.

À 25 °C, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

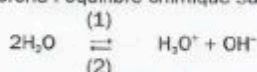
Nous admettons, sans démonstration, que, dans toute solution aqueuse diluée, le produit des concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ reste constant, bien que les concentrations de chaque espèce puissent varier et prendre des valeurs différentes de $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Remarque

On admettra que K_e est une grandeur sans dimension, donc sans unité.

4.2 Influence de la température

Considérons l'équilibre chimique suivant :



Une élévation de température favorise la réaction (1), c'est-à-dire l'auto-protolyse de l'eau. Les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ augmentent, de même que le produit ionique K_w . On a alors :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.
 et, par conséquent $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] > 10^{-14}$

Le tableau ci-contre (fig. 6) donne quelques valeurs de K_w en fonction de la température. Sauf indications contraires, dans les exercices, on prendra $K_w = 10^{-14}$.

T en °C	K_w
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$
40	$2,95 \cdot 10^{-14}$
50	$5,50 \cdot 10^{-14}$
60	$9,55 \cdot 10^{-14}$
70	$15,5 \cdot 10^{-14}$
80	$25,1 \cdot 10^{-14}$
90	$38,0 \cdot 10^{-14}$
100	$55,0 \cdot 10^{-14}$

Fig. 6. Variation de K_w en f (température)

EXERCICES D'APPLICATION

1 À 25 °C, la concentration molaire en ions OH^- d'une solution aqueuse est $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la concentration molaire des ions H_3O^+ présents dans la solution.

2 Le produit ionique de l'eau pure à 60 °C est $9,6 \cdot 10^{-14}$. Déterminer la concentration en ions H_3O^+ ainsi qu'en ions OH^- .

SOLUTION

1 À 25 °C, le produit ionique est :

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

La concentration molaire en ions H_3O^+ sera :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 À 60 °C, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 9,6 \cdot 10^{-14}$

L'eau pure est électriquement neutre, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$;

il vient $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$$\text{et } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

5 DÉFINITION ET MESURE DU pH

5.1 Définition du pH

En classe de seconde, nous avons vu que la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau a donné une solution d'acide chlorhydrique, selon la réaction :



Nous avons appris aussi que le pH d'une solution est lié à la concentration en ions hydronium par la relation :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$

Les propriétés acides, basiques ou neutres des solutions vont ainsi dépendre de la concentration en ions hydronium. Cette concentration peut varier énormément de 1 à $10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Les chimistes ont donc adopté une échelle logarithmique plus pratique appelée « échelle de pH ». Cette échelle a été proposée en 1909 par le chimiste danois Sørensen (fig. 7) qui a relié cette grandeur à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par la relation :

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

où « log » représente le logarithme décimal et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration en ions H_3O^+ exprimée en mol.L^{-1} .

Exemple

La concentration en ions H_3O^+ d'une solution d'acide chlorhydrique est $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On calcule :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-2} = 1,3$$

Søren Peter Sørensen
(1868-1939)

Chimiste danois qui eut l'idée d'introduire une échelle logarithmique de mesure de l'acidité et de la basicité des solutions aqueuses : le pH.

Fig. 7. Søren Peter Sørensen

Ainsi, le pH est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ion hydronium. Plus la concentration $[H_3O^+]$ dans une solution est faible, plus son pH est grand et réciproquement (fig. 8).

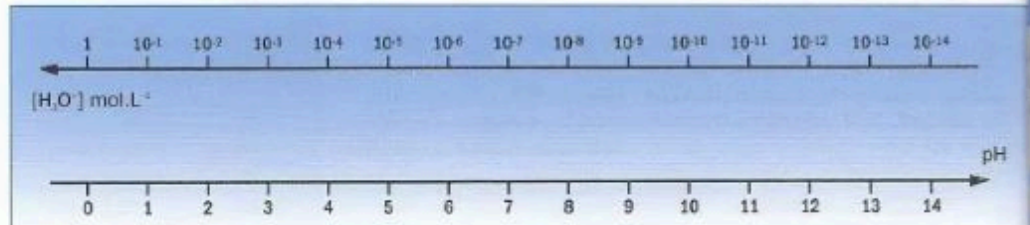


Fig. 8. Échelle de pH et échelle de concentration en H_3O^+

5.2 Limite de validité de la relation $pH = -\log[H_3O^+]$

Dès que l'on est en présence des solutions concentrées ($C > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), les interactions électrostatiques entre les ions ne sont plus négligeables. Ainsi, les définitions de K_a et pH, définies précédemment, ne sont donc valables que pour des solutions suffisamment diluées.

Exemple

La mesure du pH d'une solution contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ donne une valeur voisine de 1,1 alors que la relation $pH = -\log[H_3O^+]$ donnerait 1.

5.3 Mesure du pH

Nous avons deux possibilités pour déterminer le pH d'une solution aqueuse :

- le papier pH,
- le pH-mètre.

5.3.1 Le papier pH

C'est un indicateur universel constitué d'un mélange d'indicateurs colorés. À chaque valeur de pH correspond une teinte de cet indicateur (fig. 9). Le pH est donné à 0,5 unité près. Une goutte de la solution étudiée sur ce papier provoque un changement de couleur (fig. 10).

5.3.2 Le pH-mètre

Pour des mesures précises, la mesure électrique du pH se fait à l'aide d'un pH-mètre. C'est un appareil qui comprend un millivoltmètre électronique relié à deux électrodes :

- une électrode de verre ou électrode de mesure, sensible aux ions H_3O^+ ,
- une électrode de référence, souvent une électrode au calomel, dont le potentiel est constant.

Dans certains appareils, ces deux électrodes sont réunies en une seule (électrodes combinées) (fig. 11). Le pH-mètre détermine le pH à 0,1 unité près.

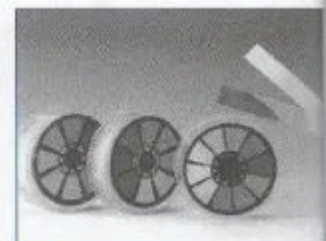


Fig. 9. Papier pH : à chaque couleur correspond une valeur de pH. Quel pH illustrez-vous ? *



Fig. 10. Détermination du pH avec le papier pH *



Fig. 11. Appareil de mesure du pH : pH-mètre et électrode *

6 CLASSIFICATION DES SOLUTIONS AQUEUSES EN FONCTION DE LEUR PH

À 25 °C, le pH de l'eau pure est égal à 7 et $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

La comparaison du pH des autres solutions aqueuses à celui de l'eau pure permet de les classer en solution acide, basique et neutre.

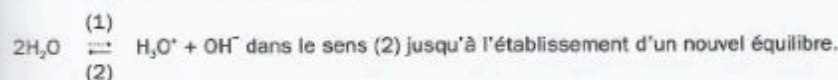
6.1 Solutions acides

6.1.1 Expérience

On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans de l'eau distillée. Le pH de la solution obtenue est inférieur à 7.

6.1.2 Interprétation

L'ajout d'ions H_3O^+ à l'eau distillée favorise la réaction,



La disparition des ions OH^- entraîne $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

$K_w = 10^{-14}$ restant constant (à 25 °C), il vient que $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH < 7$.

La solution est dite acide et les ions H_3O^+ sont majoritaires.

6.2 Solutions basiques

L'expérience précédente est reprise avec quelques gouttes d'hydroxyde de soude dans l'eau distillée. L'ajout d'ions OH^- apportés par la solution favorise la réaction dans le sens (2). La disparition des ions H_3O^+ entraîne $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH > 7$.

K_w restant constant, il vient $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution finale est dite basique et les ions OH^- sont majoritaires.

6.3 Solutions neutres

6.3.1 Expérience

Avec un pH-mètre, mesurons le pH d'une solution de chlorure de sodium (eau salée) et d'une solution de chlorure de zinc. On trouve $pH = 7$ pour toutes ces solutions à 25 °C, comme celui de l'eau pure.

6.3.2 Interprétation

La dissolution du chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$), par exemple, n'a aucun effet sur l'équilibre ionique de l'eau pure : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Dans cet équilibre, on a toujours $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution est dite neutre.

6.4 Échelle de pH

Rappelons que la relation $pH = -\log[H_3O^+]$ n'est applicable qu'aux solutions suffisamment diluées. Les limites à l'échelle de pH accessible dans les solutions aqueuses sont les voisinages de 0 en milieu acide et de 14 en milieu basique.

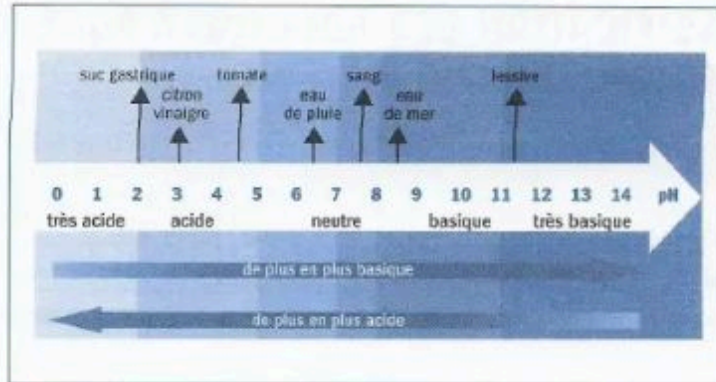


Fig. 12. L'échelle de pH et le pH de quelques substances

6.5 Neutralité électrique d'une solution ou électroneutralité

Dans les classes précédentes, nous avons appris qu'une solution aqueuse ionique conduit le courant électrique mais que cette solution est électriquement neutre. Cette propriété implique que le nombre de charges positives portées par les cations est égal au nombre de charges négatives portées par les anions. Étudions les cas suivants.

6.5.1 Cas de l'eau pure

Considérons la réaction d'ionisation de l'eau :



Chaque espèce ionique ne porte qu'une charge électrique élémentaire positive ou négative. De plus, la quantité de matière en ions H_3O^+ formés est égale à la quantité de matière en ion OH^- formés. Donc, le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives. L'eau pure est électriquement neutre, ce qui peut être traduit en écrivant : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

6.5.2 Cas de solutions ioniques

– Soit une solution d'éthanoate de sodium, composé ionique qui, dans l'eau, donne les ions CH_3COO^- et Na^+ . On a également en solution les ions H_3O^+ et OH^- dus à l'ionisation de l'eau. Chaque espèce ionique ne porte qu'une charge élémentaire, positive ou négative. Pour respecter l'électroneutralité de la solution, on peut écrire :

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

En divisant par le volume V commun, on obtient :

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

relation qui conduit l'électroneutralité de la solution.

– Considérons une solution de sulfate de sodium, composé ionique qui, dans l'eau, donne les ions Na^+ et SO_4^{2-} . En tenant compte des ions H_3O^+ et OH^- dus à l'eau, l'électroneutralité de la solution donne :

$$n_{\text{Na}^+} \times q_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+} \times q_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{SO}_4^{2-}} \times |q_{\text{SO}_4^{2-}}| + n_{\text{OH}^-} \times |q_{\text{OH}^-}|, \text{ } q \text{ étant la charge de l'ion.}$$

ici $|q_{\text{SO}_4^{2-}}| = 2 |q_{\text{OH}^-}| = 2 q_{\text{Na}^+} = 2 \times q_{\text{H}_3\text{O}^+}$

Donc, après simplification, on obtient :

$$n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2n_{\text{SO}_4^{2-}} + n_{\text{OH}^-}$$

D'où, en concentration molaire :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

L'eau dissout un grand nombre de substances. C'est un bon solvant. L'ensemble soluté-solvant constitue la solution aqueuse.

La concentration molaire volumique d'une substance dissoute A, notée C_A ou $[A]$ et mesurée en mol.L^{-1} , est :

$$C_A = [A] = \frac{n_A}{V}, \text{ où } n_A \text{ est mesurée en mol, } V \text{ en litre et } [A] \text{ en } \text{mol.L}^{-1}.$$

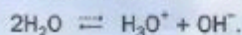
Pour des solutions diluées, le pH est, par définition : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Le pH et la concentration en ions hydronium correspondante varient en sens inverse.

Dans une solution aqueuse, la somme des charges des ions positifs est égale à la valeur absolue de la

somme des charges des ions négatifs. On dit que la solution est électriquement neutre.

- Toute solution aqueuse contient, entre autres, des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxydes OH^- dus à l'autoprotolyse de l'eau. Cette autoprotolyse se traduit par l'équation :



- Le produit des concentrations $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$, appelé produit ionique de l'eau, est constant à une température donnée : à 25 °C, $K_e = 10^{-14}$.

- Toute solution aqueuse, à 25 °C, est :

- . acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} < 7$,
- . basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} > 7$,
- . neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$.

FIGHE MÉTHODE

- Déduire du pH d'une solution les concentrations molaires en ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- et inversement.
- Écrire l'électroneutralité d'une solution.

1 Connaissant le pH d'une solution, en déduire les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- .

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

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

$$\text{D'où : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_e \times 10^{\text{pH}}$$

Exemple

À 25 °C, le pH d'une solution aqueuse est 2,3 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{5,0 \times 10^{-3}}; [\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 Connaissant les concentrations en ions H_3O^+ ou OH^- , en déduire le pH de la solution correspondante

On donne la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse diluée.

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

Exemple

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(5 \times 10^{-2}), \text{ pH} = 1,3$$

On donne la concentration en ions OH^- d'une solution aqueuse diluée :

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

Exemple

À 25 °C, $[\text{OH}^-] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{10^{-14}}{3,2 \times 10^{-4}} \right) ; \quad \text{pH} = 10,5$$

3 Électroneutralité d'une solution

Comment écrire l'électroneutralité d'une solution aqueuse de chlorure de fer II FeCl_2 :

Inventorier les espèces ioniques présentes dans cette solution, sans oublier H_3O^+ et OH^- dus à l'eau.

Ici : H_3O^+ , OH^- , Fe^{2+} , Cl^- .

Écrire que : $\Sigma \text{charges positives} = | \Sigma \text{charges négatives} |$.

Noter la relation entre les charges des ions en valeur absolue.

Ici : $q_{\text{Fe}^{2+}} = 2q_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2 |q_{\text{OH}^-}| = 2 |q_{\text{Cl}^-}|$

et passer aux concentrations molaires car le volume est le même :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL :

- Une fiole jaugée de 1 litre,
- Un entonnoir,
- Une balance,
- Des cristaux de FeSO_4 ,
- Une pissette d'eau,
- De l'eau distillée.

OBJECTIF

- Préparation d'une solution de concentration donnée à partir d'un composé solide ionique

PRÉPARATION DE SOLUTIONS TITRÉES À PARTIR D'UN COMPOSÉ SOLIDE IONIQUE

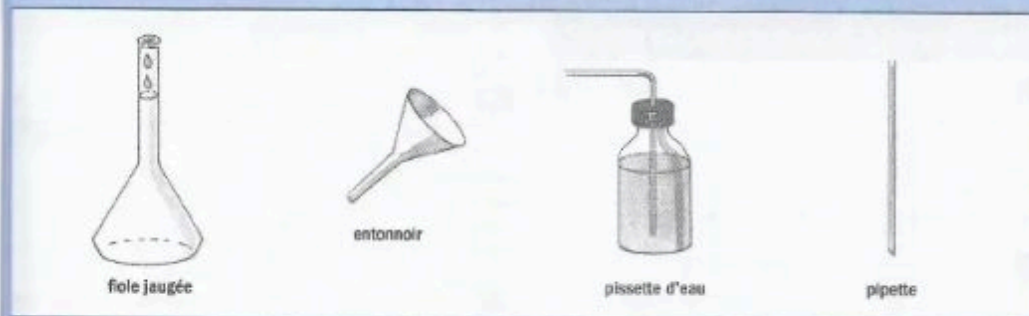
Exemple du sulfate de fer (II)

L'étiquette du récipient qui contient ce produit indique que les cristaux de sulfate de fer sont hydratés $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La masse de cristaux de sulfate de fer, qui correspond à une mole du produit, n'est donc pas 152 g mais 278 g car il faut tenir compte de la masse des sept moles d'eau. En considérant le degré de pureté (98 %), la masse du produit à dissoudre pour obtenir un litre de solution de concentration molaire $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est :

$$m = \frac{278 \times 100}{98} \approx 284 \text{ g}$$

1. Dispositif expérimental



2. Manipulation

- Soit, à préparer, 1 litre de solution de concentration molaire $C = \frac{C_1}{10}$ de sulfate de fer (II).
- À l'aide d'une balance, prélever 28,4 g de produit.
- Placer, sur une fiolle jaugée de 1 litre, un entonnoir et y verser le produit. Rincer, au-dessus de l'entonnoir, le récipient ayant contenu le produit lors de la pesée, à l'aide d'une pissette d'eau distillée. Rincer l'entonnoir de la même manière.
- Agiter doucement pour accélérer la dissolution des cristaux.
- La dissolution étant achevée, verser de l'eau distillée dans la fiolle.
- Terminer le remplissage, à l'aide d'une pipette, jusqu'au trait de jauge. Boucher et homogénéiser.

EXERCICES

Vérifions nos connaissances

- 1 Donner la définition du pH d'une solution diluée.
- 2 Comment varie le pH d'une solution aqueuse dans les cas suivants ?
 - 2.1 La concentration des ions H_3O^+ augmente.
 - 2.2 La concentration des ions OH^- augmente.
- 3 Quel est le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 4 Expliquer pourquoi une solution de soude est basique.
- 5 Parmi les ions OH^- et H_3O^+ , quelle est l'espèce minoritaire ?
 - 5.1 En milieu acide ?
 - 5.2 En milieu basique ?
- 6 L'eau pure conduit très faiblement le courant électrique. À quoi cela est-il dû ?
- 7 Qu'appelle-t-on autoprotolyse de l'eau ?
- 8 Qu'est-ce que le produit ionique de l'eau ? En donner la valeur à 25 °C. Comment varie-t-il avec la température ?
- 9 Deux solutions ont respectivement un pH égal à 2 et 4. Laquelle de ces solutions est la plus acide ?
- 10 On dissout 0,1 mol de chlorure de calcium ($CaCl_2$) dans un demi-litre d'eau.
 - 10.1 Calculer la concentration des ions Ca^{2+} et Cl^- .
 - 10.2 Vérifier l'électroneutralité de la solution.
- 11 Quelle masse (en g) de NaCl a été utilisée pour faire 500 mL d'une solution dont la concentration en ion Na^+ est égale à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Appliquons nos connaissances

12 On dispose de trois solutions A, B, C ayant les caractéristiques suivantes :

$$A : [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$B : [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C : \text{pH} = 2,6$$

Classer ces trois solutions par acidité décroissante.

13 Trois solutions D, E et F sont telles que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_D = 5,10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_E = 5,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_F = 11,4$$

Classer ces solutions par ordre de basicité croissante.

14 Compléter le tableau suivant (la température est 25 °C).

Solution	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.L^{-1}	$[\text{OH}^-]$ mol.L^{-1}	pH	Nature de la solution
S ₁		$4,10^{-12}$		
S ₂	$1,25 \cdot 10^{-10}$			
S ₃			5,7	
S ₄			11,4	
S ₅	$2,5 \cdot 10^{-6}$			
S ₆		$2,8 \cdot 10^{-11}$		

15 Compléter le tableau des pH des boissons courantes suivant (à 25 °C).

Boisson	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.L^{-1}	$[\text{OH}^-]$ mol.L^{-1}	Solution acide ou basique
Bière	4,2			
Whisky	4,4			
Coca-Cola	2,5			
Vinaigre	2,8			
Lait	6,7			

16 Dans 100 mL d'eau, on introduit 2 g de chlorure de zinc. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 7 à 25 °C. Vérifier l'électroneutralité de cette solution.

$$M_{\text{Zn}} = 65,5 \text{ g.mol}^{-1}; M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

17 Un jus de citron a un pH égal à 2,3.

17.1 Calculer la concentration molaire en ion hydronium et en ion hydroxyde.

17.2 Calculer la quantité de matière en ions hydronium contenus dans un verre (100 cm³) de jus de citron.

18 On donne les valeurs des concentrations molaires volumiques en ion H₃O⁺, en mol.L⁻¹ :

$$4,10^{-3}; 1,6 \cdot 10^{-6}; 1,3 \cdot 10^{-9}; 5,0 \cdot 10^{-12}$$

18.1 Calculer le pH correspondant à chaque solution.

18.2 En déduire la concentration en ions OH⁻.

19 Donner le pH des solutions aqueuses suivantes et classer les solutions acides et les solutions basiques par ordre croissant d'acidité et de basicité.

$$19.1 \text{ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$19.2 \text{ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$19.3 \text{ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$19.4 \text{ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

20 Calculer la concentration molaire volumique en ions OH⁻ des solutions aqueuses dont le pH vaut, à 25 °C :

$$20.1 \text{ } 7,5$$

$$20.2 \text{ } 5,6$$

$$20.3 \text{ } 2,2$$

21 On dispose de quatre solutions aqueuses A, B, C et D à 25 °C.

$$\text{-- pour A : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{-- pour B : pH} = 4,3$$

$$\text{-- pour C : } [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{-- pour D : } 100 \text{ cm}^3 \text{ de cette solution renferment } 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'ions H}_3\text{O}^+.$$

Classer ces solutions par ordre décroissant de leur pH.

22 Complétez les colonnes du tableau suivant, les mesures étant faites à 25 °C.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.L^{-1}		$4,5 \cdot 10^{-7}$		$9,1 \cdot 10^{-4}$	
pH	10,2				6,5
$[\text{OH}^-]$ mol.L^{-1}			$6,1 \cdot 10^{-3}$		

23 À 60 °C, le pH de l'eau pure est 6,5. Déterminer la concentration molaire volumique en ions H₃O⁺ ainsi qu'en ions OH⁻. En déduire le produit ionique de l'eau à cette température.

24 Le produit ionique de l'eau pure à 37 °C est $2,4 \cdot 10^{-14}$. Déterminer la concentration molaire volumique en ions H₃O⁺ ainsi qu'en ions OH⁻. En déduire le pH de l'eau pure à cette température.

25 Une solution de concentration molaire C₀ = $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est diluée 20 fois (ou au vingtième).

25.1 Calculer la concentration molaire C de la solution diluée.

25.2 Choisir, dans la liste suivante, la verrerie nécessaire pour réaliser cette dilution. Expliquer le protocole expérimental.

Pipettes jaugées : 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL.

Fioles jaugées : 50 mL, 100 mL, 200 mL.

Document

LE PH-MÈTRE

Principe

Un pH-mètre est un millivoltmètre de très grande résistance intérieure, mesurant la f.é.m. de la pile constituée en associant deux demi-piles que nous appellerons R et V (schéma ①).

– La demi-pile R est obtenue en associant les partenaires conjugués d'un couple oxydant-réducteur choisi de façon que son potentiel d'oxydo-réduction π_R soit rigoureusement constant (exemple $\pi_R = 0,25 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

– La demi-pile V est constituée par une électrode appelée « électrode de verre » plongeant dans la solution dont on veut mesurer le pH. Cette demi-pile a un potentiel d'oxydo-réduction qui dépend du pH par une relation affine $\pi_V = -a + 0,058 \text{ pH}$ (a étant une constante).

– La f.é.m. de la pile s'écrit algébriquement :

$$E = \pi_V - \pi_R = 0,25 + a - 0,058 \text{ pH.}$$

En graduant directement le cadran du voltmètre en unités de pH, on obtient un pH-mètre.

Réalisation pratique

On peut remplacer le pont électrolytique en assurant la jonction par une paroi poreuse représentée sur le schéma ② en vert.

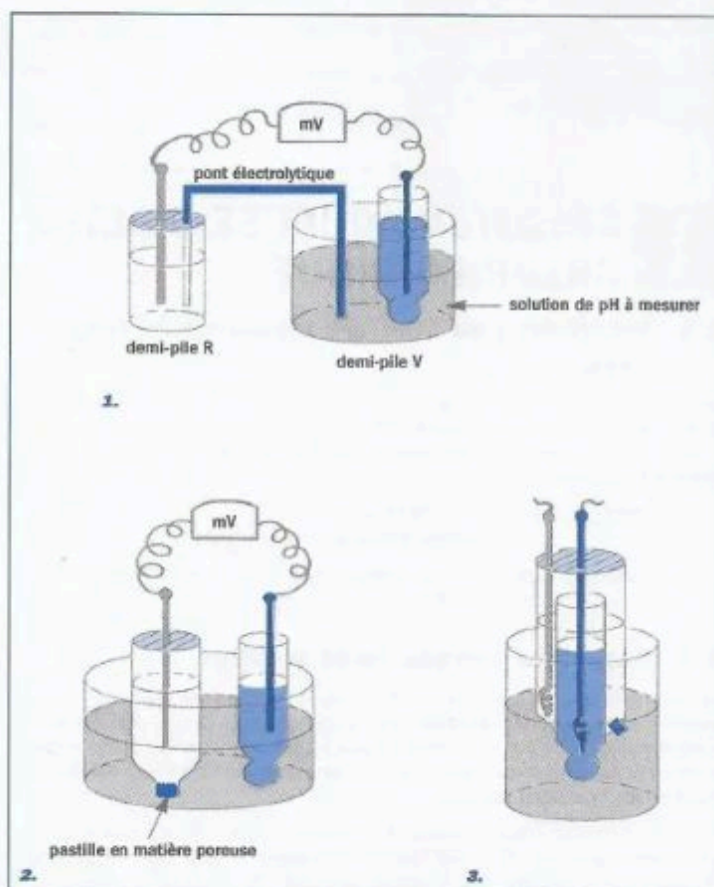
On peut aussi « combiner » les deux électrodes en les conditionnant dans le même boîtier (schéma ③) : on obtient alors une « électrode double ».

Comment effectuer une mesure ?

– Signalons d'abord la grande fragilité de la « boule » en verre dont l'épaisseur est $\frac{2}{100} \text{ mm}$!

– L'expression de la f.é.m. E n'est satisfaisante que dans le domaine des pH moyens compris entre 2 et 12.

– Avant de faire des mesures, il faut étalonner le pH-mètre en vérifiant ses bonnes indications dans des solutions dont le pH est connu (pH = 4 et pH = 9 par exemple).



ACIDE FORT - BASE FORTE

OBJECTIFS

- Connaître les définitions d'un acide fort, d'une base forte.
- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans une solution en utilisant la conservation de la matière et l'électroneutralité des solutions ioniques.
- Définir les espèces majoritaires, minoritaires et ultra-minoritaires dans une solution.
- Établir expérimentalement la relation $\text{pH} = -\log C$.

L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, sont des produits industriels très utilisés.

- Comment les obtient-on ?
- Quelle est leur importance dans l'industrie des engrais, dans l'industrie des peintures, dans le textile... ?



Le chlorure de potassium KCl est le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur la potasse

1 SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

1.1 Dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau

Nous avons vu, en classe de seconde, qu'une solution d'acide chlorhydrique est obtenue par dissolution du gaz chlorure d'hydrogène dans l'eau. Cette dissolution, exothermique, se traduit par l'équation de la réaction suivante :



– Le chlorure d'hydrogène se dissout facilement dans l'eau (environ 450 L dans 1 L d'eau à 20 °C).

1.2 Caractère ionique de la solution

Le changement de couleur verdâtre du bleu de bromothymol (milieu neutre), au jaune dans le ballon (fig. 1) indique que la solution est acide. L'expérience de la figure 2 montre que la solution d'acide chlorhydrique conduit le courant électrique. Elle contient donc des porteurs de charges électriques que sont les ions.

- Le milieu étant acide, il contient un excès d'ions H_3O^+ formés lors de la dissolution du chlorure d'hydrogène.
- Quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) dans la solution d'acide font apparaître un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl (fig. 3). Ceci caractérise la présence des ions chlorure Cl^- .

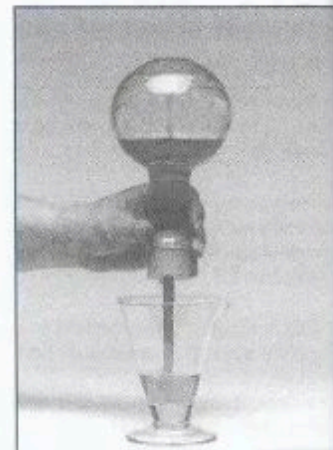


Fig. 1. L'expérience du jet d'eau met en évidence la grande solubilité du chlorure d'hydrogène *



Ainsi, la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau donne des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorures Cl^- .

1.3 Étude quantitative de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau

1.3.1 Expérience

Soit une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurons le pH de cette solution : nous trouvons $\text{pH} = 2,0$ (à 25°C). Déduisons de cette mesure la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution.

1.3.2 Méthode générale d'étude

Première étape

Faisons l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution.

La solution contient :

- des ions H_3O^+ (dus à l'ionisation de HCl et à l'autoprotolyse de l'eau),
- des ions OH^- (dus à l'autoprotolyse de l'eau),
- des ions Cl^- (issus de l'ionisation de HCl),
- des molécules d'eau H_2O ,
- et, éventuellement, des molécules HCl non ionisées.

Deuxième étape

Utilisons la valeur du pH : si $\text{pH} = 2,0$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Troisième étape

Exploitions le produit ionique de l'eau. $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C . De cette relation, on tire la concentration en ions OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

On constate que les ions OH^- sont en très petite quantité devant les ions H_3O^+ . On dit que les OH^- constituent une population ultra-minoritaire.

Quatrième étape

Traduisons l'électroneutralité de la solution en écrivant que la somme des charges des ions positifs est égale à la valeur absolue de la somme des charges des ions négatifs. On peut écrire, puisque les ions présents ont la même charge en valeur absolue :

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

n étant la quantité de matière de chaque espèce d'ion.

Divisons cette équation par V , volume de la solution, il vient :

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

Cette dernière équation s'appelle équation d'électroneutralité. On tire :

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

puisque $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$, il vient :

$$[\text{Cl}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions H_3O^+ et Cl^- sont alors majoritaires devant les ions OH^- .

Cinquième étape

Traduisons la conservation de la matière en écrivant que l'élément chlore du chlorure d'hydrogène introduit ne peut se retrouver que sous forme d'ions Cl^- et d'éventuelles molécules HCl non ionisées.

$$n_{(\text{HCl introduit})} = n_{(\text{Cl}^- \text{ restant})} + n_{(\text{HCl restant})}$$

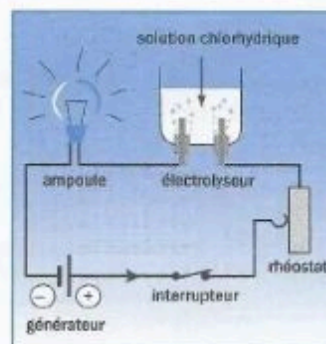


Fig. 2. Les solutions chlorhydriques conduisent le courant électrique

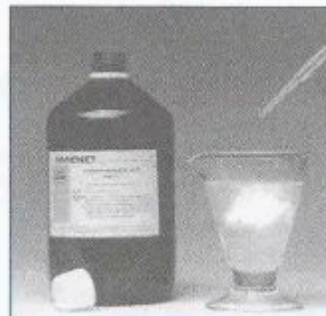


Fig. 3. Précipitation du chlorure d'argent AgCl *

La division de cette équation par V , volume de la solution, donne :

$$C_a = [Cl^-] + [HCl]$$

C'est l'équation de conservation de la matière.

Nous avons montré que $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Or : $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

D'où : $10^{-2} = 10^{-2} + [HCl]$

Nous en déduisons que $[HCl] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$. Il n'y a donc pas de molécules HCl dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

La réaction d'ionisation du chlorure d'hydrogène est totale. L'acide chlorhydrique est un acide fort.

On retiendra, par la suite, les définitions suivantes.

- Une espèce chimique A est majoritaire dans une solution par rapport à une espèce chimique B si :

$$\frac{[A]}{[B]} \geq 10^2$$

- Une espèce chimique B est ultra-minoritaire dans une solution par rapport à une espèce chimique A si :

$$\frac{[A]}{[B]} \geq 10^4$$

1.4 pH des solutions chlorhydriques

1.4.1 Expérience

À partir d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, préparons, par dilutions successives, des solutions, de concentration C_a de plus en plus faibles. Mesurons le pH de chaque solution obtenue et calculons la concentration en ions H_3O^+ . Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

$C_a \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
pH mesuré	1,1	2	3	4	5	6	6,8
$[H_3O^+] \text{ mol.L}^{-1}$	8.10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$1,7.10^{-7}$

Nous remarquons que, dans le domaine des concentrations utilisées, nous avons : $[H_3O^+] = C_a$,

soit : $\text{pH} = -\log C_a$

pour des différentes valeurs de C_a allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette relation prouve que l'apport en ions H_3O^+ de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable pour le domaine de concentrations, ci-dessous.

1.4.2 Domaine de validité de la relation $\text{pH} = -\log C_a$

Cas des solutions concentrées

Cette relation cesse d'être valable pour des concentrations $C_a \geq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour ces milieux, les interactions électrostatiques ne peuvent plus être négligées.

Cas des solutions très diluées

Pour des concentrations $C_a < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, le pH tend vers 7, valeur du pH de l'eau pure (à 25 °C). En effet, les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau ne sont plus négligeables. La relation $\text{pH} = -\log C_a$ n'est donc plus valable.

1.5 Généralisation

1.5.1 Définition d'un acide fort

Nous dirons qu'un acide est fort s'il réagit totalement avec l'eau. Soit un acide de formule générale AH.

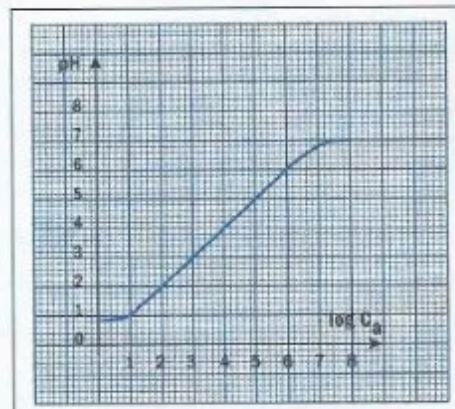


Fig. 4. Variation du pH en fonction de $-\log C_a$ pour un monoacide fort.

L'équation qui traduit sa réaction totale avec l'eau s'écrit :



On constate que, dans cette réaction, l'acide cède bien un proton qui est capté par l'eau.

Remarque

En solution aqueuse, le proton H^+ n'existe pas. Il se fixe sur une molécule d'eau pour donner un ion hydronium H_3O^+ .

1.5.2 Exemples d'acides forts

Monoacides forts

Acide nitrique HNO_3



Acide bromhydrique ou bromure d'hydrogène HBr



Acide iodhydrique ou iodure d'hydrogène HI



Diacide fort

Un diacide fort libère deux moles d'ions H^+ par mole d'acide dissous.

Exemple de l'acide sulfurique : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

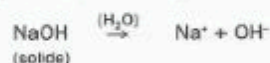
Remarque

Les relations de pH établies pour HCl ne s'appliquent pas à H_2SO_4 , car c'est un diacide.

2 SOLUTION AQUEUSE D'HYDROXYDE DE SODIUM

2.1 Dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau

Nous avons vu, en classe de seconde, qu'une solution aqueuse de soude s'obtient en dissolvant des cristaux d'hydroxyde de sodium NaOH dans l'eau. La dissolution est totale et produit des ions sodium Na^+ et des ions hydroxyde OH^- , selon l'équation de la dispersion.



L'hydroxyde de sodium, dont la mise en solution est fortement exothermique, est très avide d'eau. On peut en dissoudre environ 1 kg dans 1 litre d'eau.

2.2 Caractère ionique de la solution

L'expérience de la figure 5 montre que la solution d'hydroxyde de sodium, conductrice de courant électrique, est bien une solution ionique. Les porteurs de charges électriques qui favorisent cette conductibilité sont les ions Na^+ et OH^- . Ils sont mis en évidence, respectivement, par le test à la flamme (fig. 6) et le précipité d'hydroxyde de cuivre (II) (fig. 7).

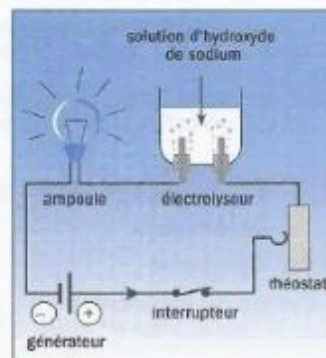


Fig. 5. Les solutions d'hydroxyde de sodium conduisant le courant électrique



Fig. 6. Test à la flamme mettant en évidence l'ion sodium Na^+

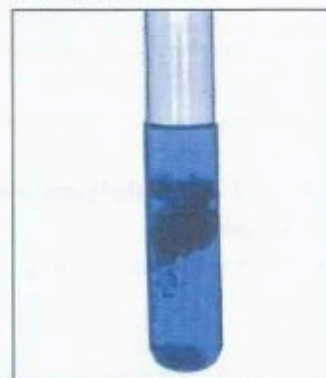


Fig. 7. Précipité bleu d'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

2 - Acide fort - Base forte

En présence d'une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, le papier pH bleuit, caractérisant un milieu très basique, donc riche en ions OH^- (fig. 8).

Ainsi, la dissolution de l'hydroxyde de sodium solide dans l'eau donne des ions sodium Na^+ et des ions hydroxyde OH^- .

2.3 Étude quantitative de la solution d'hydroxyde de sodium

2.3.1 Expérience

Considérons une solution de soude, de concentration molaire $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Son pH est égal à 12 à 25 °C.

2.3.2 Étude de la solution

La détermination des concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution est semblable à celle de l'acide chlorhydrique. Nous allons la simplifier et nous en tenir à l'essentiel.

– Les espèces chimiques susceptibles d'être présentes en solution sont : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; NaOH et H_2O .

– $\text{pH} = 12$, ce qui entraîne : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

Puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C),

Alors : $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les ions H_3O^+ sont ultra-minoritaires.

– Électroneutralité de la solution :

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

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

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$; nous obtenons donc :

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

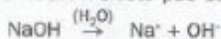
– Conservation de la matière, ici de l'élément sodium, dans l'hydroxyde de sodium introduit et dans les ions sodium Na^+ et l'hydroxyde de sodium restant.

$$[\text{Na}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{restant}} = C_b$$

$$C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il vient que $[\text{NaOH}] \approx 0$

La forme NaOH n'existe pas dans la solution. La dispersion de NaOH dans l'eau est donc totale et l'on écrit



Ainsi, l'hydroxyde de sodium est donc une base forte. Sa dispersion dans l'eau est totale.

2.4 pH des solutions de soude

2.4.1 Expérience

Reprenons l'expérience du paragraphe 1.4.1, avec une solution de soude de concentration C_b .

C_b (mol.L ⁻¹)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
pH	12,8	12	11	10	9	8	7,2
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.L ⁻¹	$1,6 \cdot 10^{-13}$	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{OH}^-]$ mol.L ⁻¹	$6,3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$1,6 \cdot 10^{-7}$

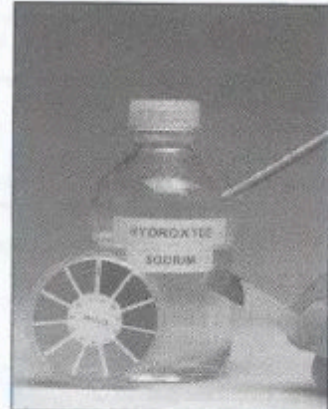


Fig. 8. Le papier pH bleuit (milieu basique) en présence d'une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium *

Nous constatons que, dans le domaine des concentrations telles que :

$$10^{-1} > C_b \geq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1},$$

On a : $[Na^+] = [OH^-] = C_b$.

Le pH de la solution peut se calculer à l'aide de la relation :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

En effet : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

$$\text{Et : } [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C_b}$$

$$pH = -\log\left(\frac{10^{-14}}{C_b}\right) \quad \text{D'où} \quad pH = 14 + \log C_b$$

Exemple

Pour une solution de concentration $C_b = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On obtient : $pH = 14 + \log C_b$
 $pH = 14 - 4 = 10$

2.4.2 Validité de $pH = 14 + \log C_b$

Cas des solutions concentrées

Cette relation cesse d'être valable pour des concentrations $C_b \geq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour ces milieux, les interactions électrostatiques sont importantes et le pH-mètre ne mesure plus la concentration molaire en ions H_3O^+ .

Cas des solutions très diluées

Pour des solutions de concentration molaire $C_b < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, le pH tend vers 7 ; c'est celui de l'eau pure. À ce niveau, c'est l'autoprotolyse de l'eau qui prédomine.

2.5 Généralisation

2.5.1 Définition d'une base forte

Nous dirons qu'une base est forte si ses ions sont totalement dispersés dans l'eau. Ainsi, une monobase forte engendre, par mise en solution aqueuse, une mole d'ion OH^- par mole de base.

2.5.2 Exemples de bases fortes

Les hydroxydes

- L'hydroxyde de potassium KOH (ou la potasse)



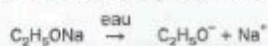
- L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (ou l'eau de chaux)



L'ion éthanolate $C_2H_5O^-$

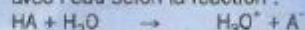


L'ion éthanolate s'obtient par dissolution d'éthanolate de sodium dans l'eau.



L'essentiel

- Un acide fort est un acide qui réagit totalement avec l'eau selon la réaction :



Le chlorure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. Sa dissociation est totale suivant la réaction :

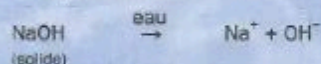


C'est un acide fort.

Aux concentrations usuelles, le pH d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration C_a , est donné par la relation :

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

- L'hydroxyde de sodium, solide cristallisé blanc, est très soluble dans l'eau. Sa dissolution se fait selon la dispersion totale :



L'hydroxyde de sodium est une base forte. Aux concentrations usuelles, le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration C_b , est donnée par la relation :

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

FICHE MÉTHODE

PRÉPARATIONS DU CHLORURE D'HYDROGÈNE

Au paragraphe 1.1 de ce chapitre, vous avez nécessairement besoin du chlorure d'hydrogène sec pour réaliser l'expérience du jet d'eau (fig. 1).

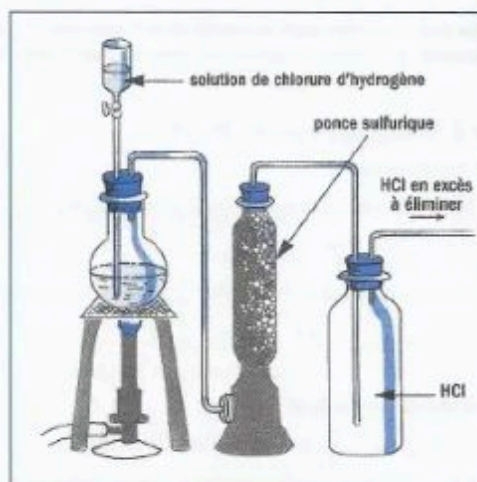
■ Ébullition d'une solution commerciale

Pour obtenir rapidement du chlorure d'hydrogène, il suffit de chauffer légèrement une solution commerciale concentrée d'acide chlorhydrique (solution d'environ 12 mol.L⁻¹), comme l'indique la figure ci-contre.

Pour obtenir un gaz sec, il est nécessaire de prévoir, dans le montage, un flacon de garde où se condense l'eau de la solution chlorhydrique ou une colonne séchante (CaCl₂, ponce sulfurique). Si possible, cette expérience se fera sous une hotte.

■ Action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium

Verser de l'acide sulfurique concentré par un tube-entonnoir sur des morceaux de chlorure de sodium



Remplissage d'un flacon de chlorure d'hydrogène

fondus contenus dans un ballon. Chauffer légèrement pour amorcer la réaction. Un dégagement de chlorure d'hydrogène HCl se manifeste.



Si la température atteint 400 °C, une autre réaction se produit simultanément :

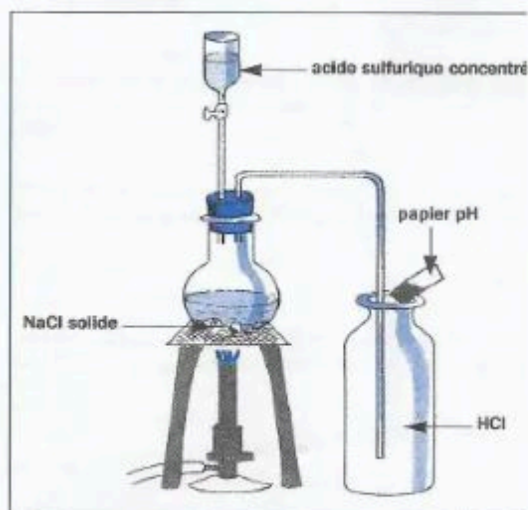


Le papier pH humide rougit quand le flacon est rempli.

Remarque

Si on utilise du chlorure de sodium cristallisé, il se forme une mousse abondante dans le ballon. Pour y remédier, ajouter, au départ, un peu d'acide chlorhydrique concentré dans le ballon.

Ces deux préparations sont à faire avec précaution. Le chlorure d'hydrogène est un gaz suffocant à odeur piquante.



EXERCICES

Vérifions nos connaissances

1 Écrire l'équation de neutralité électrique relative à une solution aqueuse :

1.1 De chlorure de potassium.

1.2 D'hydroxyde de calcium.

2 Que signifient les expressions ou termes suivants : acide fort ; base forte ; réaction totale avec l'eau ; population minoritaire ; ultra-minoritaire ; majoritaire.

3 Donner des exemples de :

- trois acides forts,
- deux bases fortes,
- une réaction totale.

4 On ajoute à une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

4.1 De l'eau pure.

4.2 Du chlorure de potassium.

4.3 De l'hydroxyde de potassium.

4.4 De l'acide sulfurique.

Le pH de la solution initiale est-il modifié ? Dans quel sens ?

Pourquoi ?

5 Donner la définition du pH d'une solution aqueuse diluée.

6 Quelles sont les espèces chimiques présentes dans une solution d'hydroxyde de sodium ?

7 Pourquoi la solution d'hydroxyde de sodium est-elle basique ? Pourquoi l'hydroxyde de sodium est-il une base forte ?

EXERCICES

RÉACTION FORTE

8 Donner la relation entre le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration C_b , et cette concentration. Cette relation est-elle valable pour toutes les concentrations C_b ?

9 Parmi les espèces chimiques suivantes, quelles sont celles que l'on trouve dans une solution d'acide bromhydrique :



10 Quel est le pH des solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène de concentrations molaires suivantes (en mol.L^{-1}) :

$$4 \cdot 10^{-4}; 2 \cdot 10^{-2}; 10^{-3}; 6,3 \cdot 10^{-4}; 5 \cdot 10^{-3} ?$$

Appliquons nos connaissances

11 On dissout 1,2 litre de chlorure d'hydrogène gazeux dans 1 litre d'eau à 25 °C. Donner la composition de cette solution et son pH. On donne : volume molaire à 25 °C : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

12 Quel volume d'eau distillée faut-il ajouter à 25 mL d'une solution chlorhydrique $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir une solution de pH = 1,7 ?

13 On veut préparer, à partir d'une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,4, une solution ayant un pH = 3. Calculer, à cet effet, le volume d'eau qu'il faut ajouter à 1 litre de solution initiale d'acide chlorhydrique.

14 On mélange un volume $V_1 = 150 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}_1 = 2,5$, avec un volume $V_2 = 350 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}_2 = 4,2$.

14.1 Calculer les concentrations des ions H_3O^+ et Cl^- dans le mélange ainsi obtenu.

14.2 Déterminer le pH de la solution finale.

15 Une solution aqueuse d'acide nitrique, de concentration $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH = 1,5.

15.1 Montrer que l'acide nitrique est un acide fort.

15.2 Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution.

16 Il existe, dans un laboratoire, une bouteille d'acide chlorhydrique possédant une étiquette sur laquelle est écrit :

- Acide chlorhydrique, masse volumique : 1190 kg.m^{-3} ,
- Pourcentage en masse d'acide pur : 37 %,
- Masse molaire du chlorure d'hydrogène HCl : $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

On prélève $4,2 \text{ cm}^3$ de la solution, on les introduit dans une fiole jaugée et on complète avec de l'eau distillée pour obtenir une solution de volume 500 cm^3 . Montrer que la solution obtenue a une concentration molaire de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

17 Dans un demi-litre d'eau, on fait barboter 0,8 g de chlorure d'hydrogène.

17.1 Calculer le volume de gaz dissous dans les conditions normales de température et de pression.

17.2 Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

17.3 Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution à 25 °C.

18 On dissout 0,8 g d'hydroxyde de sodium dans 100 mL d'eau. Calculer le pH de cette solution. $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

19 On veut préparer 400 cm^3 d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de pH = 12,5. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium qu'il faut peser pour obtenir cette solution.

20 On considère une solution aqueuse :

20.1 De chlorure de potassium, de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

20.2 D'hydroxyde de calcium, de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ces espèces sont totalement dissociées dans la solution. Donner les concentrations des espèces chimiques présentes dans chacune des solutions.

21 À un litre d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute deux litres de chlorure de sodium de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

21.1 Montrer que le pH passe de la valeur 12 à la valeur 11,5.

21.2 Calculer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution finale.

21.3 Vérifier l'électroneutralité de la solution.



1 ÉTUDE

Étudions la réaction d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique dans une solution.

1.1 La réaction

Mélangons, à la température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous constatons que la réaction chimique est exothermique.

1.2 La réaction

1.2.1 Expérience

Versons, dans un bécher, $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajoutons $V_2 = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurons le pH du mélange.

1.2.2 Interprétation

Déterminons la composition de la solution.



RÉACTION ACIDE FORT - BASE FORTE

une bouteille d'acide forte sur laquelle est

ue : 1190 kg.m^{-3} ,
27 %
l'hydrogène HCl :

es introduit dans une
eau distillée pour ob-
Montrer que la solu-
saine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

est barboter $0,8 \text{ g}$ de

es dans les conditions

si obtenue ?

tes les espèces chi-
 $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

sodium dans 100 mL
 $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

e solution aqueuse
Calculer la masse
er pour obtenir cette

se :

de concentration

de concentration

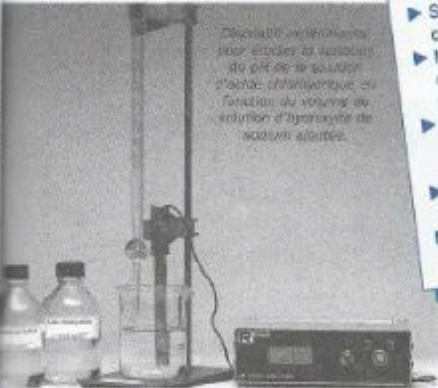
es dans la solution,
des chimiques pré-

uide de sodium de
ajoute deux litres de
molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

ateur 12 à la valeur

èces chimiques pré-

solution.



OBJECTIFS

- ▶ Savoir que la réaction acide-base consiste en un transfert de proton.
- ▶ Montrer, par un calcul de concentration, que la réaction est totale.
- ▶ Construire, à partir de résultats expérimentaux, la courbe $\text{pH} = f(V_0)$.
- ▶ Déterminer, par la méthode des tangentes, le point d'équivalence.
- ▶ Déterminer la composition du mélange et son pH à l'équivalence.

- Quelle est l'espèce chimique mise en jeu dans une réaction acide-base ?
- Comment définit-on l'équivalence acido-basique ?

1 ÉTUDE DE LA RÉACTION

Étudions la réaction entre l'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium. Rappelons cependant que la solution d'hydroxyde de sodium contient essentiellement des ions Na^+ et OH^- et celle d'acide chlorhydrique des ions H_3O^+ et Cl^- .

1.1 La réaction est exothermique

Mélangions, à la température ambiante, deux solutions d'égal volume, l'une d'acide chlorhydrique, l'autre d'hydroxyde de sodium, de même concentration molaire $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Mélangions à l'aide d'un agitateur. Nous constatons une très nette élévation de température (fig. 1).

La réaction chimique qui se produit entre un acide fort et une base forte est exothermique.

1.2 La réaction est totale

1.2.1 Expérience

Versons, dans un bécher, un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est égal à 2,0. À l'aide d'une pipette jaugée, ajoutons à cette solution un volume $V_b = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéisons et mesurons le pH du mélange : nous obtenons 2,5 (fig. 2).

1.2.2 Interprétation

Déterminons la composition, en ions H_3O^+ et OH^- , de chacune des solutions étudiées.

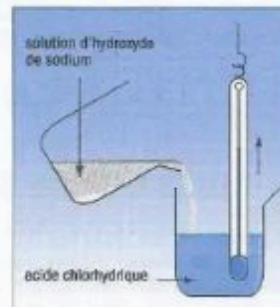


Fig. 1. La température s'élève quand on fait réagir des solutions concentrées d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium : leur réaction est exothermique.

3 - Réaction acide fort - base forte

- Avant le mélange :

Dans le volume V_a d'acide chlorhydrique on a :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{Cl}_3\text{O}^+} = C_a V_a = 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol d'ions } \text{H}_3\text{O}^+$$

Dans le volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium, on a :

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{OH}^-} = C_b V_b = 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol d'ions } \text{OH}^-$$

- Après dans le mélange de pH = 2,5, il reste :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.5} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où la quantité en ions H_3O^+ restant :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] (V_a + V_b) = 3,2 \cdot 10^{-3} \times 30 \cdot 10^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-5} = 10^{-4} \text{ mol.}$$

Calculons la concentration en ions OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où la quantité en ions OH^- restant :

$$n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] (V_a + V_b) = 3,2 \cdot 10^{-12} \times 30 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-13} \text{ mol.}$$

L'addition de la solution d'hydroxyde de sodium à la solution initiale d'acide chlorhydrique a entraîné les variations de quantité d'ions hydronium et hydroxyde suivantes :

	Avant réaction	Après réaction
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (mol)	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
n_{OH^-} (mol)	10^{-4}	10^{-13}

En comparant les quantités présentes avant et après le mélange, on constate que les ions hydroxydes OH^- ajoutés ont presque tous réagi avec les ions hydronium H_3O^+ initialement présents en excès. En effet, le tableau montre que la quantité d'ions hydronium consommés ($2 \cdot 10^{-4} - 10^{-4} = 10^{-4}$ mol) est égale à la quantité d'ions hydroxyde ajoutés ($10^{-4} - 10^{-13} \approx 10^{-4}$ mol). La réaction entre l'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de sodium peut être considérée comme une réaction totale. Elle se résume suivant l'équation-bilan :



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

1.2.3 Conclusion

Un acide fort réagit toujours avec une base forte suivant une réaction identique :



Lors de cette réaction, il y a transfert d'un proton de l'ion H_3O^+ vers un ion OH^- .

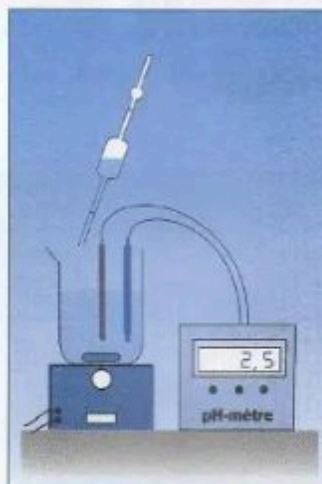


Fig. 2. Mise en évidence du caractère total de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium.

Remarque
Les ions sodi
ions indiffère
On peut cep
- en portant
orangé de la
- en ajoutant
gent caractèr
- par chauff
il reste, dans



Fig. 4. Précipité le verre ; on y a un précipité bla

2

Nous allons lution.

2.1 Étude

Dans un bé
 $C_a = 10^{-2}$ m
tion d'hydro
d'hydroxyde
présenté à l

V_1 (mL)	0
pH	2,0

2.2 Cou

Représento
donnée, le p

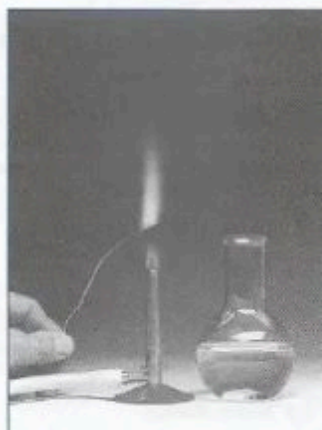


Fig. 3. Test à la flamme

Remarque

Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- n'apparaissent pas dans l'équation-bilan de la réaction. Ce sont des ions indifférents ou ions spectateurs. Ils ne réagissent pas au cours de cette réaction.

On peut cependant les mettre en évidence :

— en portant, dans une flamme, un fil métallique initialement trempé dans la solution (fig. 3). La couleur jaune orangé de la flamme caractérise la présence d'ions sodium Na^+ ;

— en ajoutant quelques gouttes de nitrate d'argent dans le mélange, on obtient un précipité blanc de chlorure d'argent caractéristique des ions chlorure Cl^- (fig. 4).

— par chauffage d'une petite quantité du mélange obtenu. Nous constatons qu'à la fin de la vaporisation de l'eau, il reste, dans la soucoupe, un solide cristallisé blanc, de goût salé : c'est du chlorure de sodium (fig. 5).

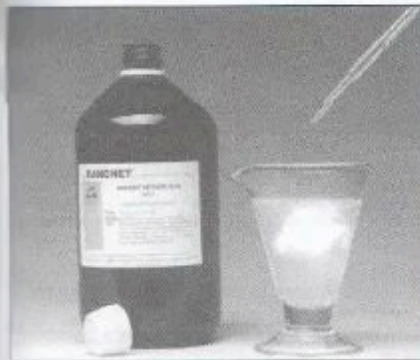


Fig. 4. Précipitation du chlorure d'argent AgCl . Le mélange est dans le verre ; on y verse quelques gouttes de nitrate d'argent. Il apparaît un précipité blanc de chlorure d'argent.

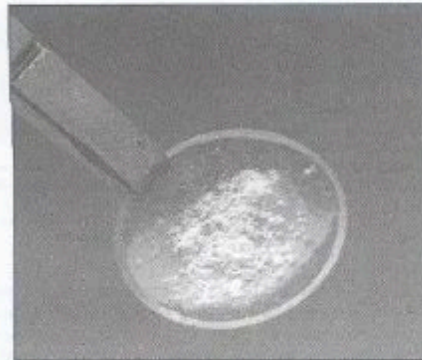


Fig. 5. Chlorure de sodium solide dans la soucoupe après chauffage du mélange.

2 VARIATION DU PH AU COURS DE LA RÉACTION

Nous allons étudier la variation du pH lorsqu'on ajoute progressivement une base forte à un acide fort en solution.

2.1 Étude expérimentale

Dans un bécher, versons un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ de solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à l'aide d'une pipette jaugée. Au moyen d'une burette, ajoutons progressivement une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Après chaque addition de la solution d'hydroxyde de sodium, homogénéisons puis mesurons le pH du mélange. Le dispositif expérimental est représenté à la figure 6. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

V_b (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	19,5	20	20,5	21	22	24	26	28
pH	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3,3	3,6	4,2	7,0	9,4	10,1	10,5	10,9	11	11,1

2.2 Courbe $\text{pH} = f(V_b)$

Représentons graphiquement ces résultats en portant, en abscisse, le volume V_b de la soude versée et, en ordonnée, le pH mesuré ; on obtient la courbe de la figure 7.

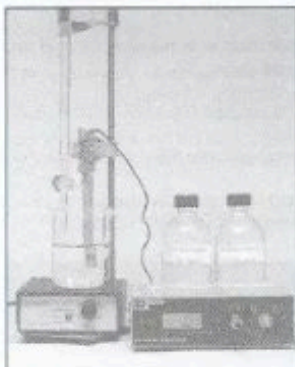


Fig. 6. Étude de la variation du pH au cours d'une réaction acide fort-base forte. Dispositif expérimental. L'agitateur magnétique assure l'homogénéisation permanente de la solution.

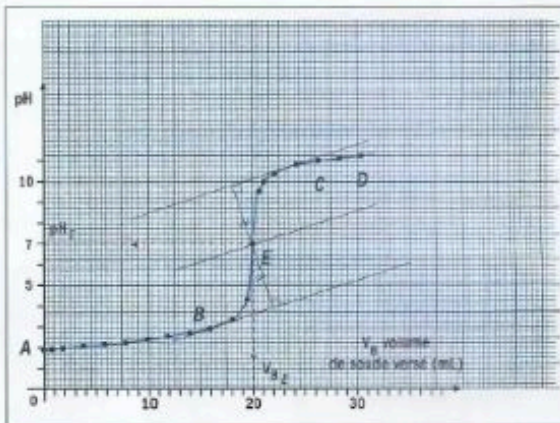


Fig. 7. Courbe donnant la variation du pH d'une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute un volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Le point d'équivalence E est déterminé par la méthode des tangentes.

La courbe en forme de S présente trois parties distinctes :

- première partie : de $0 \text{ mL} \leq V_b \leq 16 \text{ mL}$, le pH varie légèrement de façon presque linéaire de 2 à 3,
- deuxième partie : de $16 \text{ mL} < V_b < 26 \text{ mL}$, on observe un saut de pH important et la courbe, pour $V_{bE} = 20 \text{ mL}$, change de sens de concavité en présentant un point d'inflexion,
- troisième partie : pour $V_b > 26 \text{ mL}$, le pH varie de nouveau très peu et la courbe tend vers une asymptote horizontale.

2.3 Détermination du point d'équivalence

2.3.1 Définition

La deuxième partie de la courbe (fig. 7) présente un point d'inflexion noté E , correspondant à $V_b = 20 \text{ mL}$. Ce point porte le nom de point d'équivalence. Pour l'expérience réalisée, ses coordonnées sont

$$E \begin{cases} V_{bE} = 20 \text{ mL} \\ \text{pH}_E = 7 \end{cases}$$

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. Donc, le point d'équivalence est atteint lorsque la quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutés est égale à la quantité d'ions hydronium H_3O^+ initialement apportés par l'acide.

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initialement})} = n_{(\text{OH}^- \text{ ajoutés})} \text{ soit : } C_a V_a = C_b V_{bE}$$

2.3.2 Détermination graphique du point E par la méthode des tangentes parallèles

On trace deux tangentes à la courbe, parallèles en deux points situés de part et d'autre du saut de pH. On mène ensuite une perpendiculaire commune à ces deux tangentes dont on détermine le milieu I . On trace enfin une parallèle aux tangentes, passant par I , qui coupe la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ au point d'équivalence E (fig. 8). On retrouve les coordonnées de E déterminées précédemment au 2.3.1.

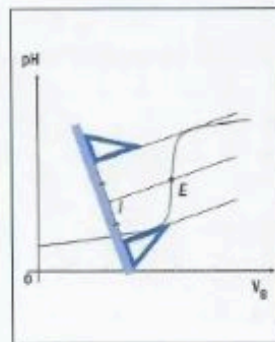


Fig. 8. Méthode des tangentes parallèles pour déterminer le point d'équivalence E .

2.4 Détermination du point d'équivalence

Les ions présents
- À l'équivalence

Comme : $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

- Calculons le

Il vient : $[\text{Na}^+]$

- L'électroneutralité

Puisque :

Il vient :

Or, pour une :

Donc :

Et :

Ceci confirme

formée, c'est

2.5 Détermination du point d'équivalence

2.5.1 Utilisation

On dose un

On suit l'évolution

à l'aide de la

2.5.2 Emploi

- Un indicateur

(couleur) s'échange

à l'équivalence

- Ici, pour l'équivalence

met quelque

jours jaune.

Le volume V_b

2.6 Influence

Lors de notation

dilution, de cor

2.4 Détermination de la composition du mélange et de son pH à l'équivalence

Les ions présents en solution sont : Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- .

- À l'équivalence, nous avons :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ introduits})} = C_a V_a = 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n_{(\text{OH}^- \text{ ajoutés})} = C_b V_{\text{BE}} = 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Comme : $n_{(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ introduits})} = n_{(\text{OH}^- \text{ ajoutés})}$, on a bien : $C_a V_a = C_b V_{\text{BE}}$

- Calculons les concentrations molaires des ions indifférents Na^+ et Cl^- dans le mélange :

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{\text{BE}}}, \quad [\text{Cl}^-] = \frac{C_b V_{\text{BE}}}{V_a + V_{\text{BE}}}$$

Il vient : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- L'électroneutralité du mélange permet d'écrire :

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

Puisque : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$,

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

Or, pour une solution aqueuse

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

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Et : $\text{pH} = 7$.

Ceci confirme bien que le milieu est neutre. Le pH est celui de la solution de chlorure de sodium qui s'est formée, c'est-à-dire 7.

2.5 Détermination expérimentale de l'équivalence

2.5.1 Utilisation du pH-mètre

On dose un volume V_a d'une solution d'acide fort par une solution de base forte, de concentration molaire C_b . On suit l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre, lors de chaque ajout de base. On trace la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et, à l'aide de la méthode des tangentes, on détermine le point d'équivalence E.

2.5.2 Emploi d'un indicateur coloré

- Un indicateur coloré est un réactif dont la couleur dépend du pH. Sa zone de virage (zone de changement de couleur) s'étend sur environ 2 unités de pH (voir tableau à la fin du chapitre p.38). Il peut être utilisé pour repérer l'équivalence s'il change de couleur au moment où celle-ci est atteinte.

- Ici, pour l'équivalence, le pH est 7 ; on peut prendre comme indicateur coloré le bleu de bromothymol. On en met quelques gouttes dans le volume V_a , la solution est jaune. Juste avant l'équivalence, la solution est toujours jaune. Si la solution devient bleu vert pour l'ajout d'une goutte de solution basique, on est à l'équivalence. Le volume V_{BE} est déterminé à une goutte près. On retrouve, lorsque $V_b = 0$, le pH de l'acide fort seul.

2.6 Influence de la concentration

Lors de notre étude expérimentale, nous avons choisi des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium, de concentrations initiales identiques, égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Reprenons l'expérience en utilisant des solutions de concentrations $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La figure 9 nous montre que les courbes obtenues ont une allure identique à celle obtenue précédemment. Le pH, à l'équivalence, est toujours égal à 7, mais le saut de pH est différent. Ce dernier, au voisinage de l'équivalence, est d'autant moins important que les concentrations molaires des solutions d'acide et de la base sont plus faibles.

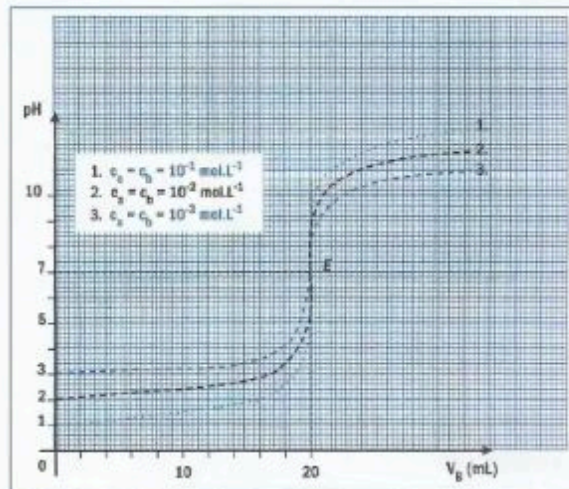


Fig. 9. Influence de la concentration des solutions sur le saut de pH à l'équivalence (courbes $\text{pH} = f(V_B)$)

L'essentiel

- La réaction entre une solution d'acide fort et une solution de base forte s'accompagne d'un effet thermique important. Elle est pratiquement totale et se résume toujours à l'équation-bilan : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- C'est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau.
- À l'équivalence, les quantités n_a de matière apportées par l'acide fort et n_b par la base forte sont dans les proportions stoechiométriques.

Donc, on peut écrire : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$, d'où :
 $C_a V_a = C_b V_{\text{te}}$
 C_a = concentration de l'acide
 V_a = volume de solution acide
 C_b = concentration de la base
 V_{te} = volume de la solution basique

- Lors de la réaction d'un acide fort avec une base forte, le pH à l'équivalence est égal à 7 à 25°.
- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_B)$ en forme de S présente trois parties distinctes. La détermination graphique du point d'équivalence se fait par la méthode des tangentes parallèles.



Vérifio

- Qu'appelle-t-on un acide fort ?
- Quelles sont les caractéristiques de la variation du pH lors d'une titration acide-base forte ?
- Quelle est la réaction chimique à l'équivalence d'une titration acide-base forte ?
- Donner, à l'équivalence, l'expression du pH d'une solution d'acide fort.
- Quel est le pH à l'équivalence d'une titration d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide fort ?
- Citer deux caractéristiques de la courbe de titration d'une solution de base forte par une solution d'acide fort.
- Comment varie le pH au cours d'une réaction de titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte ?
- Citer les caractéristiques de la courbe de titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- Parmi les courbes de titration, citer celles qui montrent un virage acido-basique selon : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 9.1. Virage du pH lors d'une titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- 9.2. Augmentation du pH lors d'une titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- 9.3. Diminution du pH lors d'une titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- 9.4. Dégagement de chaleur lors d'une titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- Dans quel cas obtient-on un saut de pH à l'équivalence ? On obtient l'équivalence d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.
- Pourquoi le pH est-il égal à 7 lorsqu'on titration d'une solution d'acide fort par une solution de base forte (ou l'inverse) ?
- On ajoute une solution de concentration molaire $V_a = 10 \text{ mL}$ d'acide fort à une solution de concentration molaire $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de base forte. Montre que le pH à l'équivalence est égal à 7. On ajoute une solution de concentration molaire $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide fort à une solution de concentration molaire $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de base forte. Montre que le pH à l'équivalence est égal à 7.

EXERCICES

CHIMIE

La figure 9 nous
Le pH, à l'équiva-
lence, est d'au-
sont plus faibles.

Vérifions nos connaissances

- 1 Qu'appelle-t-on « équivalence acido-basique » ?
- 2 Quelles sont les trois caractéristiques de la courbe de variation du pH au cours de la réaction acide fort-base forte ?
- 3 Quelle est l'espèce chimique mise en jeu dans une réaction acido-base ?
- 4 Donner, à 25 °C, le pH à l'équivalence de la réaction d'un acide fort avec une base forte.
- 5 Quel est le rôle des ions Na^+ et des ions Cl^- lors de la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique avec une solution d'hydroxyde de sodium ? Comment appelle-t-on ces ions ?
- 6 Citer deux méthodes permettant de déterminer, à partir de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$, le volume, à l'équivalence, V_{eq} , de la solution de base forte ajoutée à une solution d'acide fort.
- 7 Comment varie le saut de pH à l'équivalence lors d'une réaction entre un acide fort et une base forte lorsque la dilution augmente ?
- 8 Citer les caractéristiques de la réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium.
- 9 Parmi les faits expérimentaux suivants, quels sont ceux qui montrent que les ions H_3O^+ et OH^- réagissent selon : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$?
9.1 Virage du bleu de bromothymol.
9.2 Augmentation du pH quand on verse de la soude dans l'acide chlorhydrique.
9.3 Diminution de la concentration des ions OH^- de la base forte égale à la diminution de la concentration des ions H_3O^+ de l'acide fort.
9.4 Dégagement de chaleur.
- 10 Dans quel cas l'affirmation suivante est-elle exacte ?
« On obtient l'équivalence acido-basique en mélangeant des solutions d'acide chlorhydrique et de soude de même concentration. »
- 11 Pourquoi est-il difficile d'obtenir expérimentalement $\text{pH} = 7$ lorsqu'on verse de la soude dans de l'acide chlorhydrique (ou l'inverse) ?
- 12 On ajoute un volume $V_b = 6$ mL de solution de soude, de concentration molaire $C_b = 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, dans un volume $V_a = 10$ mL d'acide chlorhydrique, de concentration molaire $C_a = 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. Le pH du mélange prend le valeur 1,6. Montrez que la quantité d'ions H_3O^+ qui disparaissent est égale à la quantité d'ions OH^- ajoutés dans les 10 mL d'acide. En déduire la réaction qui s'est produite.

Appliquons nos connaissances

- 13 À $V_b = 60$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, on ajoute $V_b = 40$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.
13.1 Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.
13.2 L'équivalence acido-basique est-elle atteinte suite à cette addition ?
13.3 Le mélange ainsi obtenu est-il acide, basique ou neutre ?
13.4 Quel est le pH de la solution obtenue ?
13.5 Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans cette solution. Conclure.
- 14 On ajoute, à $V_b = 90$ mL de solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_a = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, un volume $V_b = 10$ mL de solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 0,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes dans ce mélange et le pH de ce mélange.
- 15 Pour obtenir l'équivalence acido-basique, on verse un volume V_b d'une solution d'hydroxyde de potassium, de concentration $C_b = 4 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ dans $V_a = 20$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_a = 3,2 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.
15.1 Quel est le volume d'hydroxyde de potassium versé ?
15.2 Préciser le nom du mélange obtenu à l'équivalence. Calculer la masse du résidu sec obtenu par évaporation de l'eau du mélange. Indiquer une autre procédure pour préparer une telle solution, sans utiliser d'acide et de base. ($M_K = 39$ g.mol $^{-1}$; $M_{Cl} = 35,5$ g.mol $^{-1}$).
- 15.3 Déterminer le volume nécessaire de chlorure d'hydrogène à dissoudre pour obtenir 1 L de la solution d'acide chlorhydrique utilisée.
On donne : volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 24$ L.mol $^{-1}$.
- 16 On dissout 1,32 L de chlorure d'hydrogène dans de l'eau distillée de façon à obtenir 1 L de solution.
16.1 Calculer le pH de la solution ainsi préparée.
16.2 À 10 mL de cette solution d'acide, on ajoute 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $0,10$ mol.L $^{-1}$. Quel est le pH de la nouvelle solution obtenue ? On prendra : volume molaire $V_m = 24$ mol.L $^{-1}$.
- 17 L'éthanol, de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, réagit avec le sodium suivant l'équation-bilan :
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^- + \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (réaction 1)}$$

L'ion éthanoate $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^-$ formé au cours de cette réaction réagit avec l'eau en donnant quantitativement de l'éthanol et des ions hydroxyde ; l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau est appelée réaction 2.

EXERCICES

Protocole :

- Dans 20 mL d'éthanol pur, on introduit 1,0 g de sodium ; une réaction assez vive, exothermique, se produit, accompagnée d'un dégagement gazeux important.
- Après s'être assuré que tout le sodium a disparu, on refroidit le mélange réactionnel. On le verse dans une fiole jaugée de 200 mL contenant déjà un peu d'eau distillée. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Soit S la solution homogène ainsi obtenue.
- On dose une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

- masses molaires atomiques : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de l'éthanol : $\rho = 790 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

17.1 Étude des réactions 1 et 2

- a) La réaction 1 peut-elle être considérée comme une réaction acido-basique ? Justifier la réponse.
- b) Montrer que l'éthanol est introduit en excès par rapport au sodium.
- c) En déduire la quantité (en mol) d'ions éthanolate formée lors de la réaction 1.
- d) L'ion éthanolate est une base forte ; donner la définition d'une base forte. Écrire l'équation-bilan de la réaction 2 et montrer que cette réaction est une réaction acido-basique.

17.2 Dosage de la solution S.

- a) Le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé pour atteindre l'équivalence est 21,4 mL. Par quelle méthode peut-on repérer cette équivalence ?
- b) Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser le dosage de la solution S.
- c) Écrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage.
- d) Déduire du volume d'acide chlorhydrique, versé à l'équivalence, la quantité (en mol) d'ions hydroxyde présents dans les 200 mL de la solution S.
- e) Montrer que ce résultat est en accord avec la réponse donnée à la question 17.1c).

18 Données :

- Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1 ; O : 16 ; N : 14 ; S : 32.
- Zone de virage des indicateurs colorés :
 - hélianthine (3,1 - 4,5),
 - bleu de bromothymol (6 - 7,6),
 - phénoptaléine (8,2 - 10).

18.1 Un détartrant pour cafetière vendu dans le commerce se présente sous la forme d'une poudre blanche, l'acide sulfamique $\text{H}_2\text{N} - \text{SO}_3\text{H}$, que l'on considérera comme un mono-acide fort et que l'on notera par la suite AH.

a) Rappeler ce qu'est un acide fort.

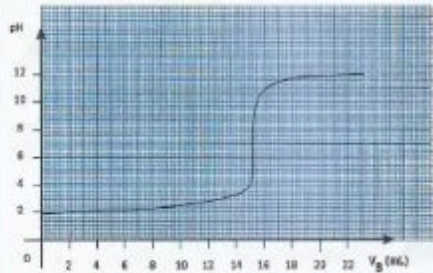
b) Écrire l'équation-bilan de la réaction avec l'eau de l'acide sulfamique.

18.2 On dissout 1,50 g de ce détartrant dans de l'eau distillée à l'intérieur d'une fiole jaugée de 200 mL que l'on complète ensuite au trait de jauge. On dispose d'une solution S, de concentration en acide C_A . On dose 20 mL de S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration $C_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le suivi de ce dosage se fera avec un pH-mètre. Aux 20 mL de solution S, on ajoute 80 mL d'eau afin de pouvoir immerger correctement la sonde pH-métrique.

a) Donner la liste du matériel (verrerie, autres dispositifs...) nécessaire à la réalisation d'un tel dosage.

b) Faire un schéma annoté du montage réalisé.

18.3 La courbe obtenue est donnée ci-après.



- a) La forme de la courbe obtenue permet-elle de vérifier que l'acide dosé est un acide fort ?
- b) Déterminer les coordonnées du point équivalent.
- c) En déduire la concentration C_A de la solution S.
- d) Calculer la masse d'acide sulfamique présente dans S ; en déduire le pourcentage de substance dans le détartrant étudié.
- e) Si le dosage avait été réalisé en présence d'un indicateur coloré, lequel aurait été le plus approprié ? Justifier.

18.4 En séance de travaux pratiques, un élève obtient un pourcentage d'acide 105 %. Il se dit qu'il a dû commettre des erreurs de manipulation :

- le détartrant n'a pas été totalement dissous lors de la préparation de la solution S,
- le deuxième trait de jauge de la pipette a été nettement dépassé lors du prélèvement des 20 mL de S.

Indiquer dans quel sens chacune de ces erreurs influerait sur le résultat. Si on admet qu'une seule erreur est cause de l'écart, laquelle n'a pas pu se produire ?

19 Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium contenant quelques adjuvants que l'on négligera. On se propose de déterminer la concentration de l'une d'entre elles. La fabrication indique une densité égale

à 1,2 (soit une fois en masse de soude par rapport à l'eau).

Matériel mis à disposition :

- pipettes jaugées
- pipette graduée
- pipeteur au gaz
- fioles jaugées 500 mL,
- béchers gradués
- éprouvettes graduées
- pH-mètre,
- solutions tampons
- burette graduée
- gants,
- lunettes de protection.

Produits disponibles :

- eau distillée,
- 1 L de solution d'hydroxyde de sodium $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 1 L de déboucheur.

Donnée :

$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

19.1 Montrer que le déboucheur commercial est une solution de soude.

19.2 Écrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage.

Calculer le volume de solution de soude à verser pour atteindre l'équivalence.

19.3 On pense que le déboucheur est une solution de soude.

Calculer la concentration C_B de la solution de soude.

$C_B = \frac{C_A}{40}$

Une prise d'essai de 10 mL de la solution de soude est dosée avec la solution d'acide chlorhydrique.

19.4 Indiquer, en justifiant, la solution de soude la plus précise.

Proposition

Objectif

Matériel utilisé

de l'eau de l'acide
de l'eau dis-
2 mL que l'on
de d'une solu-
20 mL de S
odium (soude),
de ce dosage
solution S, on
correctement
dispositifs...)



de vérifier que
équivalent.
solution S.
présente dans S ;
dans le détartrant
de d'un indicateur
Justifier.
relève obtient un
à dû commettre
lors de la pré-
a été nettement
de S.
l'erreur influencerait
l'erreur est cause
? ?
on utilise des pro-
concentrées d'hy-
adjuvants que l'on
la concentration de
une densité égale

à 1,2 (soit une masse volumique de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et + 20 % en masse de soude ».

- Matériel mis à disposition :
- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL,
 - pipette graduée de 10 mL,
 - pipeteur ou propipette,
 - fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL,
 - béchers gradués de 50 mL, 100 mL, 250 mL,
 - éprouvettes graduées de 10 mL; 50 mL, 100 mL, 250 mL,
 - pH-mètre,
 - solutions tampons de pH = 7,0 et pH = 4,0,
 - burette graduée de 25 mL,
 - gants,
 - lunettes de protection.

- Produits disponibles :
- eau distillée,
 - 1 L de solution d'acide chlorhydrique, de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,
 - 1 L de déboucheur.

Donnée : $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

19.1 Montrer que la concentration molaire C_1 de la solution commerciale est voisine de 6 mol.L^{-1} .

19.2 Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage ; calculer le volume de la solution d'acide chlorhydrique mise à disposition qu'il faudrait utiliser pour doser 5,0 mL de cette solution commerciale.

19.3 On pense diluer la solution commerciale pour obtenir une solution de concentration :

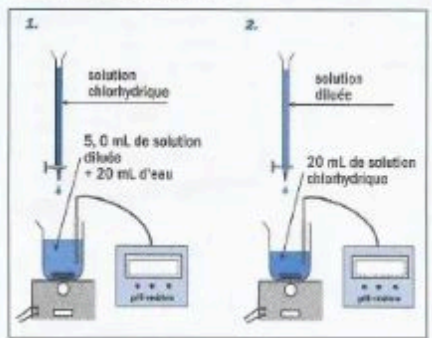
$$C_2 = \frac{C_1}{40}$$

Une prise d'essai de 5,0 mL pourrait-elle être, a priori, dosée avec la même solution d'acide chlorhydrique correspondant à un seul remplissage de la burette ?

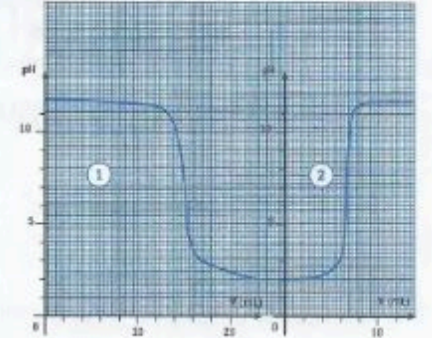
19.4 Indiquer, sans justifier, parmi les propositions suivantes, celle qui fournit la solution désirée avec la meilleure précision :

Proposition	1	2
Objectif	Préparer 200 mL de solution diluée en prélevant 5 mL de solution commerciale.	Préparer 100 mL de solution diluée en prélevant 2,5 mL de solution commerciale.
Matériel utilisé	- fiole jaugée de 200 mL, - pipette jaugée de 5 mL.	- bécher gradué de 200 mL, - pipette graduée de 10 mL.

19.5 On peut envisager de réaliser le dosage pH-métrique de la solution de deux façons :



On obtient les deux figures 1 et 2.



- a) En justifiant, attribuer à chaque dispositif la courbe obtenue.
b) Vérifier que les deux méthodes conduisent à la même valeur de C_2 , que l'on calculera.
c) Dans le dispositif A, l'addition d'eau ne risquait-elle pas de modifier le résultat ? Justifier.
- 19.6 On veut réaliser ce dosage avec un indicateur coloré ; indiquer, en justifiant, lequel choisir.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0

EXERCICES

Ac

20 À l'aide d'une burette, on verse, dans $V_0 = 100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH en fonction du volume V_b (en mL) de la solution de base versée. Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau suivant :

V_b (mL)	0	1,5	3,0	5,0	7,0	7,5
pH	2,1	2,2	2,3	2,4	2,7	2,8
V_b (mL)	8,0	8,5	8,7	9,0	9,3	9,5
pH	3,0	3,4	3,7	7,1	10,0	10,4
V_b (mL)	10,0	10,5	11,0	13,0	15,0	17,0
pH	10,8	11,0	11,2	11,4	11,6	11,7

20.1 Tracer, sur une feuille de papier millimétré, le graphique $\text{pH} = f(V_b)$. Échelle : 1 cm pour une unité de pH en ordonnée ; 1 cm pour 1 mL en abscisse.

20.2 Déterminer le point d'équivalence et en déduire la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique utilisée.

20.3 Que peut-on dire du pH de la solution obtenue à l'équivalence ? Justifier la réponse.

20.4 Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le mélange lorsque l'on a versé $V = 5$ mL de la solution d'hydroxyde de sodium.

Document

EXEMPLES D'INDICATEURS COLORÉS

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	pH de la zone de virage
Rouge de métracrésol	rouge	jaune	1,2 – 2,8
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
Rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8 – 6,4
Rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 – 6,8
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Rouge neutre	rouge	jaune	6,8 – 8,0
Rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
Phéno-phthaléine	incolore	rouge violacé	8,2 – 10,0
Jaune d'alizerine R	jaune	rouge	10,0 – 12,1
Carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6 – 14,0

Un indicateur coloré est un couple acide/base faible dont la couleur de la forme acide est différente de la couleur de la forme basique.

38

1

1.1 É

L'acide é
colore à l
le vinaigr

À l'état p
comme l'
constitué

L'expéri
lué est u
solution c
des ions,
suivante ;
C

Les anion
lume d'un
noirque, t
montre qu
électrique

L'empèr
seur cont
la solution

ES

ACIDE FAIBLE - BASE FAIBLE

symétré, le gra-
sunité de pH en

en déduire la
chlorhydrique

tion obtenue à

es des espèces
que l'on a versé
um.



OBJECTIFS

- ▶ Définir un acide faible et une base faible à partir des solutions aqueuses d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium.
- ▶ Acquérir la notion d'équilibre chimique.

Le vinaigre est un liquide couramment utilisé dans notre alimentation (salade, sauce vinaigrette...).

- De quoi est-il composé ?

1 UN ACIDE FAIBLE : L'ACIDE ÉTHANOÏQUE CH_3COOH

1.1 Étude qualitative

L'acide éthanóique pur (encore appelé acide acétique) est un liquide incolore à la température ordinaire. Il est présent, en faible quantité, dans le vinaigre (fig. 1).

À l'état pur, l'acide éthanóique ne conduit pas le courant électrique, comme l'indique l'expérience de la figure 2. En effet, il est uniquement constitué de molécules CH_3COOH .

L'expérience de la figure 3 montre cependant que l'acide éthanóique dilué est un électrolyte. L'ampèremètre indique qu'un courant passe. La solution d'acide éthanóique, qui conduit le courant électrique, contient des ions. La dilution de cet acide se traduit par l'équation de la réaction suivante :



Les anions CH_3COO^- sont des ions éthanóate. Considérons le même volume d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution d'acide éthanóique, toutes deux prises à 10^{-2} mol.L⁻¹. L'expérience de la figure 4 montre que la solution d'acide éthanóique conduit moins bien le courant électrique que la solution d'acide chlorhydrique (fig. 4).

L'ampèremètre indique un courant beaucoup plus faible dans l'électrolyseur contenant la solution d'acide éthanóique que dans celui contenant la solution d'acide chlorhydrique. On en déduit qu'à concentration égale,



Fig. 1. Le vinaigre est une solution diluée d'acide éthanóique

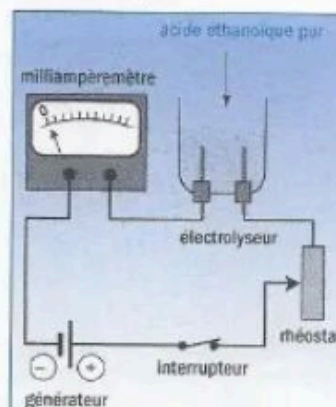


Fig. 2. L'acide éthanóique pur n'est pas conducteur : c'est un composé moléculaire

la zone
trage

-2,8

-4,4

-5,4

-6,4

-6,8

-7,6

-8,0

-8,8

10,0

12,1

14,0

de la cou-

il y a moins d'ions dans la solution d'acide éthanóique que dans la solution d'acide chlorhydrique. La réaction d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau n'est donc que **partielle**, contrairement à celle de l'acide chlorhydrique. Son équation-bilan est :

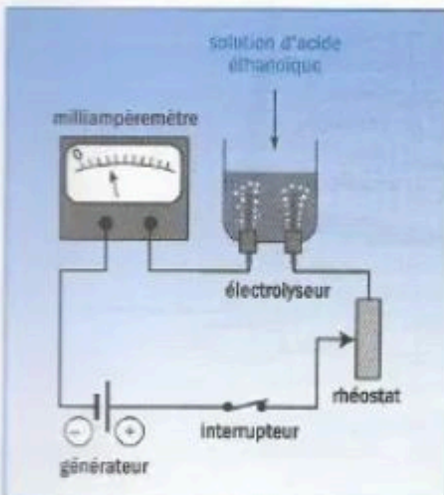
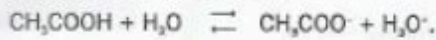


Fig. 3. La solution aqueuse d'acide éthanóique est conductrice : elle contient des ions

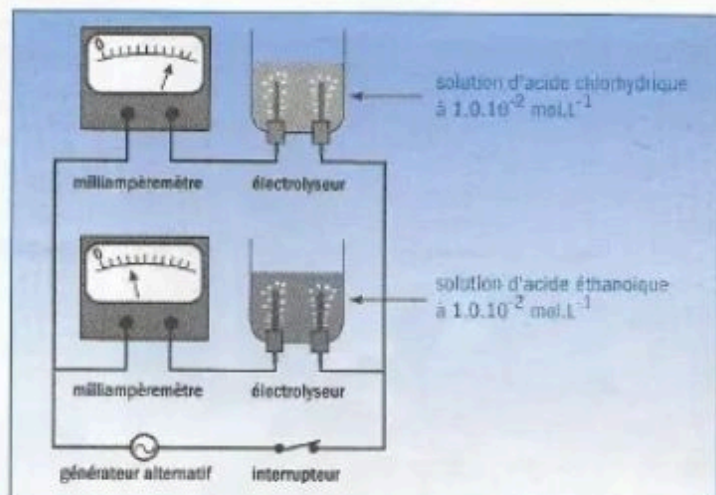


Fig. 4. Comparaison des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóique

1.2 Étude quantitative

Quelle est la proportion de molécules d'acide éthanóique ionisées ? Considérons une solution d'acide éthanóique de concentration $C_e = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; elle a un pH de 3,4.

Faisons l'inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution. On peut citer :

- des ions H_3O^+ , OH^- et CH_3COO^- ,
- des molécules H_2O et CH_3COOH .

Le pH et le produit ionique de l'eau donnent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.4} \text{ mol.L}^{-1} = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Et : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4.10^{-4}} = 2,5.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions OH^- constituent une population ultra-minoritaire.

Écrivons l'électroneutralité de la solution ; les ions ont la même charge en valeur absolue donc :

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

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

On peut négliger la concentration en ions OH^- devant celle en ions H_3O^+ :

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Écrivons la conservation de la matière.

Les molécules d'acide CH_3COOH introduites dans l'eau se retrouvent entièrement, soit dans les ions éthanóate CH_3COO^- formés, soit dans les molécules CH_3COOH n'ayant pas réagi.

$$\text{Donc : } n_{(\text{CH}_3\text{COOH} \text{ introduit})} = n_{(\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ formé})} + n_{(\text{CH}_3\text{COOH} \text{ restant})}$$

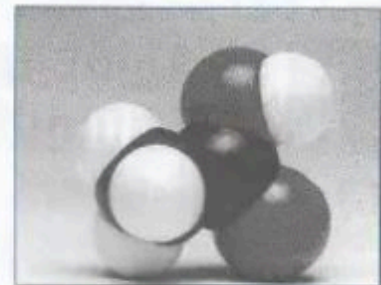


Fig. 5. Modèle moléculaire compact de l'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{-COOH}$ *

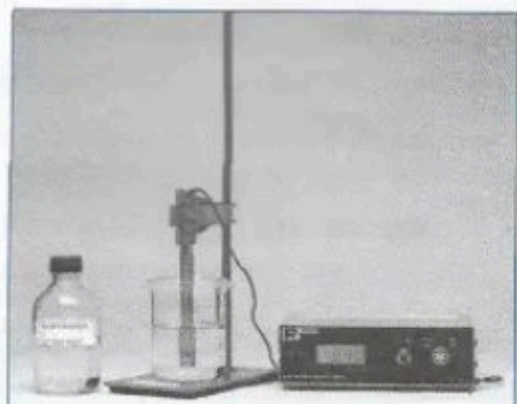


Fig. 6. Mesure du pH d'une solution d'acide éthanóique $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe une valeur plus élevée que pour une solution d'acide chlorhydrique de même concentration (pH = 2) ; la solution contient moins d'ions H_3O^+ *

ce c
D'oi
Initi
ont

α es
un a

Rem
Pou

1.3

La n
Le c
solu
pH₂

La v
K_e d
L'éle

Donc

α , es
noiq
étha

1.4

Exer
Un ;
Le te

aci
act
acid
acid
ion
ion
ion



2.1

L'éthan
Il se dis

La réaction
acide chlor-

ce qui donne en concentration molaire : $C_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{formé}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{restant}}$
D'où : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{restant}} = 10^{-2} - 4.10^{-4} = 96.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Initialement, nous avons introduit, dans un litre de solution, 10^{-2} mol d'acide éthanóique. Seulement 4.10^{-4} mol ont réagi avec l'eau. Calculons le coefficient d'ionisation ou de dissociation α de l'acide éthanóique :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH ionisé}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH introduit}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ formé}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH introduit}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{formé}}}{C_0} = \frac{4.10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04$$

α est nettement inférieur à 1. L'ionisation de l'acide éthanóique n'est que très partielle. **L'acide éthanóique est un acide faible.**

Remarque

Pour un acide fort, peu dilué $\alpha = 1$.

1.3 Effet de la dilution sur l'ionisation

La mesure du pH d'une solution S_1 d'acide éthanóique, de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, est $\text{pH}_1 = 3,4$. Le coefficient d'ionisation de S_1 , calculé précédemment, est $\alpha_1 = 0,04$. On dilue la solution S_1 au centième. La solution diluée S_2 obtenue a donc une concentration molaire $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et la mesure de son pH donne $\text{pH}_2 = 4,4$. Calculons le coefficient d'ionisation de S_2 .

La valeur du pH donne : $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

K_a donne : $[\text{OH}^-]_2 = 2,5.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

L'électroneutralité donne : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_2 = 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Donc :
$$\alpha_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_2}{C_2} = \frac{4.10^{-5}}{10^{-4}} = 0,4$$

α_2 est supérieur à α_1 . L'ionisation est plus forte : la dilution a favorisé la réaction d'ionisation de l'acide éthanóique. Ainsi, au fur et à mesure que la dilution augmente, le comportement d'un acide faible, comme l'acide éthanóique, se rapproche du comportement d'un acide fort.

1.4 Définition d'un acide faible

Exemples

Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau.

Le tableau suivant présente quelques exemples d'acides faibles :

acide méthanoïque (ou formique)	H-COOH
acide chloroéthanóique	ClCH ₂ -COOH
acide éthanóique	CH ₃ -COOH
acide benzoïque	C ₆ H ₅ -COOH
ion éthylammonium	C ₂ H ₅ -NH ₃ ⁺
ion méthylammonium	CH ₃ -NH ₃ ⁺
ion ammonium	NH ₄ ⁺

2 UNE BASE FAIBLE : L'ION ÉTHANOATE CH₃COO⁻

2.1 Étude qualitative

L'éthanóate de sodium est un solide cristallisé blanc, à structure ionique. Il se dissout facilement dans l'eau selon l'équation-bilan suivante :

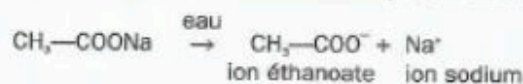


Fig. 7. L'éthanóate de sodium est un solide CH₃-COONa

Comme dans les solutions de chlorure de sodium ou d'hydroxyde de sodium, les ions libérés dans l'eau ne se recombinent pas. Il n'existe donc pas d'espèce chimique CH_3COONa en solution. Le caractère basique de la solution d'éthanoate de sodium est mis en évidence par le virage au bleu du bleu de bromothymol (fig. 8). La solution contient donc beaucoup plus d'ions OH^- que l'eau pure. Ces ions proviennent de la réaction des ions acétate (ou éthanoate) avec l'eau, selon l'équation suivante :



Remarquons qu'au cours de cette réaction l'ion éthanoate libère un ion hydroxyde OH^- ; l'ion éthanoate est une base.

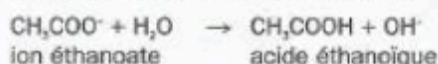
2.2 Étude quantitative

Considérons une solution d'éthanoate de sodium fraîchement préparée, de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle a un pH de 8,4. Nous constatons, cependant, qu'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire a un pH égal à 12. Il est évident qu'une solution d'éthanoate de sodium est moins basique qu'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration.

Remarque

Par suite d'une réaction avec le dioxyde de carbone, qui se dissout dans l'eau au contact de l'atmosphère, le pH d'une solution d'éthanoate de sodium s'abaisse en une vingtaine de minutes à une valeur voisine de 7.

Faisons une étude pH-métrique quantitative de la solution précédente d'éthanoate de sodium. Les ions éthanoate CH_3COO^- réagissent avec l'eau selon l'équation :



La solution d'éthanoate contient :

- des ions H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- , Na^+ ,
- des molécules H_2O et CH_3COOH .

Calculons leurs concentrations respectives.

- Le pH de 8,4 et le produit ionique de l'eau donnent :

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

$$\text{Et : } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-9}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions H_3O^+ constituent une population minoritaire.

- Exprimons l'électroneutralité de la solution, les ions ayant la même charge en valeur absolue.

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

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ et écrire : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$ (1).

L'ion Na^+ n'a aucune réaction avec l'eau ; sa concentration reste égale à celle de l'éthanoate de sodium $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ainsi : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-6}$.

Ce qui conduit à $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Écrivons la conservation de la matière. Les ions CH_3COO^- introduits se retrouvent entièrement en molécules CH_3COOH formées et ions CH_3COO^- restants,

$$\text{Donc : } n_{[\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ introduit}]} = n_{[\text{CH}_3\text{COOH formé}]} + n_{[\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ restant}]}$$

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{restant}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{formé}} = C_0$$

Cette relation peut s'écrire :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{restant}} = C_0 - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{formé}} \quad (2)$$



Fig. 8. Le bleu de bromothymol est vert dans l'eau (à gauche) et bleu dans une solution d'éthanoate de sodium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (à droite) *

Si n
Don
Le c

Don
avec

2.3

Exer
Une
Citor

l'an
la n
la d
l'étr
l'ani
l'ion
l'ion
l'ion
l'ion



3.1

Nous
réacti

Cette
tion de

Comme

3.1.1

À un vc
fraîche
concen

3.1.2

Les esp
ions inc
- Quant



mol est vert
dans une so-
 10^{-3} mol.L⁻¹

mol.L⁻¹. Elle
centration
qu'une so-

ère, le pH

ions étha-

de sodium

molécules

Si nous comparons les équations (1) et (2), il vient $[Na^+] - [OH^-] = C_b - [CH_3COOH]_{formé}$
Donc : $[CH_3COOH]_{formé} = [OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Le coefficient de dissociation α des ions CH_3COO^- est :

$$\alpha = \frac{n_{CH_3COO^- \text{ qui ont réagi}}}{n_{CH_3COO^- \text{ introduit}}} = \frac{n_{CH_3COOH \text{ formé}}}{n_{CH_3COO^- \text{ introduit}}} = \frac{[CH_3COOH]_{formé}}{C_b}$$

$$\alpha = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}} = 0,000 25$$

Donc sur 100 000 ions CH_3COO^- introduits, 25 seulement ont réagi avec l'eau. La réaction de l'ion éthanoate avec l'eau n'est que très partielle. Elle produit des ions OH^- . **L'ion éthanoate est une base faible.**

2.3 Définition d'une base faible

Exemples

Une base faible est une base qui ne réagit pas totalement avec l'eau.
Citons d'autres bases faibles fréquemment utilisées.

l'ammoniac	NH_3
la méthylamine	CH_3NH_2
la diméthylamine	$(CH_3)_2NH$
l'éthylamine	$CH_3-CH_2NH_2$
l'aniline	$C_6H_5NH_2$
l'ion propanoate	$CH_3-CH_2-COO^-$
l'ion carbonate	CO_3^{2-}
l'ion hypochlorite	ClO^-
l'ion méthanoate	$HCOO^-$
l'ion éthanoate	CH_3COO^-

3 ÉQUILIBRE CHIMIQUE

3.1 Mise en évidence de la réaction entre les ions CH_3COO^- et les ions H_3O^+

Nous avons vu que la mise en solution de l'acide éthanoïque dans l'eau produit des ions éthanoate selon la réaction partielle :



Cette réaction limitée est favorisée par la dilution. De même, nous avons constaté que lorsqu'on met en solution des ions éthanoate dans l'eau, il se produit la réaction très limitée :



Comment les ions éthanoate réagissent-ils avec les ions H_3O^+ ?

3.1.1 Expérience

À un volume $V_b = 20$ mL d'une solution S_b , de concentration molaire $C_b = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ d'éthanoate de sodium fraîchement préparée (pH = 8), ajoutons un volume $V_a = 20$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, S_a , de concentration molaire $C_a = 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Le mélange M ainsi obtenu a un pH de 3,5 (fig. 9).

3.1.2 Interprétation

Les espèces majoritaires présentes au moment du mélange sont CH_3COO^- , Na^+ , H_3O^+ et Cl^- (Na^+ et Cl^- sont des ions indifférents).

- Quantité d'ions H_3O^+ apportés par la solution S_a (solution d'acide fort) :

$$n_{H_3O^+} = C_a V_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4 - Acide faible - Base faible

- Quantité d'ions CH_3COO^- introduits dans la solution S_2 :

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_b V_b = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dans le mélange M, on a :

avec $\text{pH} = 3,5$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_M = 3,16.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

K_a donne $[\text{OH}^-]_M = 3,16.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ négligeable

$$[\text{Na}^+]_M = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)}$$

$$[\text{Cl}^-]_M = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)}$$

$$[\text{Na}^+]_M = [\text{Cl}^-]_M = 0,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'électroneutralité donne : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_M = 3,16.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Bilan

On a introduit la même quantité de matière en ions H_3O^+ et CH_3COO^- . Dans le mélange, ces deux ions ont la même concentration molaire, donc il en reste la même quantité.

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ restant})} = n_{(\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ restant})} = [\text{H}_3\text{O}^+]_M (V_a + V_b) = 1,26.10^{-4} \text{ mol}$$

On peut considérer que les ions CH_3COO^- ont réagi avec les ions H_3O^+ en égale quantité suivant la réaction d'équation-bilan :

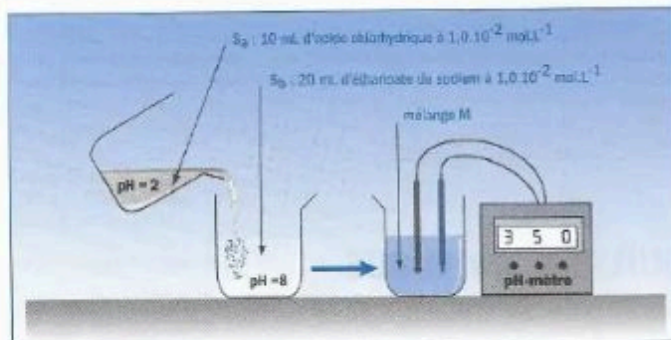
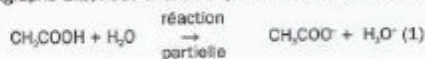


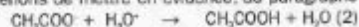
Fig. 9. La mesure du pH d'un mélange d'une solution d'éthanoate de sodium avec une solution d'acide chlorhydrique permet de mettre en évidence la réaction des ions hydronium avec les ions éthanoate.

3.2 Équilibre chimique

Au paragraphe 1.1, nous avons vu que la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau s'établit selon l'équation :



Nous venons de mettre en évidence, au paragraphe 3.1, la réaction des ions éthanoate avec les ions H_3O^+ :



On remarque que les réactions (1) et (2) sont deux réactions inverses l'une de l'autre. Ces deux réactions se produisent simultanément, dans les mêmes conditions expérimentales et se limitent mutuellement. L'ensemble de ces deux réactions constitue ce qu'on appelle un équilibre chimique dans lequel les différentes espèces mises en jeu coexistent. On traduit les deux réactions inverses, et donc l'équilibre chimique, par le symbole \rightleftharpoons que l'on place entre les deux membres de leur équation-bilan.



• La solution électrique... l'acide est... réaction p... H_3O^+ , sel... CH_3COOH

La propor... son coeffi... $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_a}$ L'acide est... faible est... avec l'eau.

FIGURE

Étude d'un

- Objectif
 - On veut pr...
 - $C = 10^{-1} \text{ mol}$
 - Au cours d...
 - la quantité d...

Donc : $C_a V_a =$

■ Préparation

- On prélève...
- On verse la...
- On remplit...
- On complète...
- On bouche...

pipette à deux b...

L'essentiel

- La solution d'acide éthanoïque conduit le courant électrique. Elle contient des ions. La dissolution de l'acide éthanoïque pur dans l'eau est donc une réaction partielle qui produit des ions hydronium H_3O^+ , selon l'équation-bilan :



La proportion d'acide ionisé est caractérisée par son coefficient d'ionisation noté :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_0}; C_0 \text{ étant la concentration de l'acide.}$$

L'acide éthanoïque est un acide faible. Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau.

- L'ion d'éthanoate réagit avec l'eau pour produire des ions OH^- dans une réaction très limitée. Une base faible est une base qui ne réagit pas totalement avec l'eau. L'ion d'éthanoate CH_3COO^- réagit aussi avec l'ion hydronium H_3O^+ selon une réaction inverse de celle de l'ionisation de l'acide éthanoïque. Les deux réactions mènent à un équilibre chimique d'équation-bilan :



FIGHE MÉTHODE

Étude d'une dilution

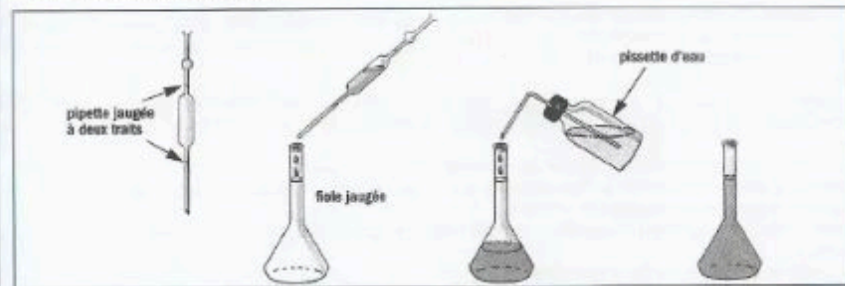
■ Objectif

- On veut préparer un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'une solution S de chlorure de fer III, de concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à partir d'une solution mère S_0 , de concentration molaire $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Au cours de la dilution, la quantité de matière en chlorure de fer III, dans le volume V obtenu, est égale à la quantité de matière de chlorure de fer III dans le volume V_0 de solution mère S_0 prélevé (chapitre 1).

$$\text{Donc : } C_0 V_0 = C \times V \quad V_0 = \frac{C V}{C_0} = \frac{10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3}}{1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

■ Préparation de la solution

- On prélève le volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ à l'aide d'une pipette jaugée à un ou deux traits, munie d'une poire à pipeter.
- On verse la solution prélevée dans une fiole jaugée de 50 mL .
- On remplit la fiole à moitié avec de l'eau distillée et on mélange doucement.
- On complète avec de l'eau distillée, à la pissette, puis à la pipette simple, jusqu'au trait de jauge.
- On bouche et on homogénéise.



ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL :

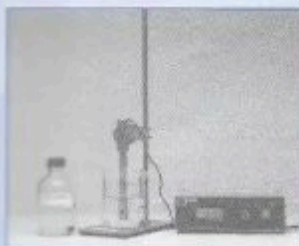
- Un pH-mètre préalablement étalonné,
- Un support sur pied pour électrodes du pH-mètre,
- Une pipette jaugée de 10 mL,
- Une poire à pipeter,
- Des fioles jaugées de 100 mL,
- Une pissette à eau,
- Deux béchers et erlenmeyers de 100 mL et 50 mL,
- De l'eau distillée,
- De l'acide éthanoinique à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- De l'acide chlorhydrique à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- Du papier Joseph

OBJECTIF

- Comparer le comportement, dans l'eau, d'un acide fort (HCl) et d'un acide faible (CH_3COOH) en mesurant le pH de différentes solutions.

ACIDE FORT - ACIDE FAIBLE

1. Dispositif expérimental



2. Manipulation

La manipulation consiste à préparer des solutions de diverses concentrations par dilution de solutions mères et à en mesurer le pH. On prépare ainsi des solutions d'acide éthanoinique et des solutions d'acide chlorhydrique, ayant pour concentrations C_0 les valeurs suivantes : 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} mol.L⁻¹.

Prélever 10 mL de la solution mère C_0 à l'aide d'une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter. On pourra se passer de cette dernière pour la suite. Réaliser les dilutions comme l'indique la fiche méthode qui précède. Rincer soigneusement la pipette jaugée à l'eau distillée, puis avec la solution à prélever entre deux préparations de solutions

différentes. Noter, sous chaque fiole, la valeur des concentrations sur un papier.

Le pH-mètre étant étalonné, ne pas oublier de rincer soigneusement l'électrode à l'eau distillée entre deux mesures et la sécher avec du papier Joseph.

Mesurer le pH de chacune des solutions préparées en commençant par la plus diluée. Pour cela, verser environ 60 mL de solution dans le bécher qui aura été rincé à l'aide de cette même solution. Y plonger, avec précaution, l'électrode du pH-mètre et procéder à la mesure du pH. Relever les résultats et les porter dans un tableau de mesures correspondant à chacun des deux types d'acide étudiés.

Concentration C_0 (mol.L ⁻¹)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$-\log C_0$					
pH mesuré (HCl)					
pH mesuré (CH_3COOH)					

Compléter le tableau par le calcul de $-\log C_0$, puis tracer, sur le même graphique, les courbes $\text{pH} = f(-\log C_0)$ des solutions des acides étudiés. Échelle conseillée : 1 cm pour une unité de pH ; 1 cm pour une unité de $-\log C_0$.

Comparer l'allure des deux courbes lorsque les concentrations C_0 deviennent petites.

En vous aidant de la valeur du pH mesuré, calculer la quantité de matière n d'ions H_3O^+ présents dans 10 mL de solution d'acide éthanoinique à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Faire le même calcul pour la quantité de matière n' d'ions H_3O^+ présents dans 1 L de solution éthanoinique à 10^{-4} mol.L⁻¹.

Établir une relation entre les quantités n' et n .

Conclure sur l'influence de la dilution sur la réaction d'un acide faible avec l'eau.

EXE

Vérifier

1 Une solution 10^{-3} mol.L⁻¹, a-t-elle un caractère acide fort ou un caractère acide faible ?

2 Une solution 10^{-3} mol.L⁻¹, a-t-elle un caractère acide fort ou un caractère acide faible ?

3 Est-il possible de préparer une solution d'acide éthanoinique sans dilution ?

4 Répondre à la question 3.

4.1 Un acide fort a-t-il un caractère acide fort ou un caractère acide faible ?

4.2 Un acide faible a-t-il un caractère acide fort ou un caractère acide faible ?

5 Quelles sont les caractéristiques d'une solution d'acide fort ?

6 Quelle est la concentration d'un acide fort ? S'agit-il d'une solution forte ou d'une solution faible ?

7 Quel est le pH d'une solution d'acide éthanoinique ?

8 La valeur du pH d'une solution d'acide éthanoinique a-t-elle une relation avec la concentration de l'acide éthanoinique ?

9 On réalise une dilution de l'eau. La valeur du pH augmente-t-elle ?

9.1 Le corps C a-t-il un caractère acide fort ou un caractère acide faible ?

9.2 Situer la valeur du pH d'un acide fort et d'un acide faible.

Appliquer

10 Le pH d'une solution d'acide éthanoinique à $C_0 = 0,1$ mol.L⁻¹ est de 3. Calculer le coefficient de dissociation α .

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_0}$$

10.1 Calculer le coefficient de dissociation α .

10.2 Comparer le coefficient de dissociation α d'un acide fort et d'un acide faible.

EXERCICES

CHIMIE

Vérifions nos connaissances

- 1 Une solution aqueuse d'un acide HA, de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 4,2. L'acide HA est-il un acide fort ou un acide faible ?
- 2 Une solution aqueuse d'une base B, de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 9,65. La base B est-elle une base forte ou faible ?
- 3 Est-il possible d'avoir, dans une solution, des ions éthanoate sans avoir des molécules d'acide éthanoïque ?
- 4 Répondre par « vrai » ou « faux ». Un acide faible est :
 - 4.1 Un acide très dilué.
 - 4.2 Un acide pour lequel la réaction avec l'eau constitue un équilibre chimique.
- 5 Quelles sont les espèces chimiques présentes dans une solution d'acide éthanoïque ?
- 6 Quelle est la réaction des ions éthanoate sur l'eau ? S'agit-il d'une réaction totale ?
- 7 Quel est l'effet de la dilution sur une solution d'acide éthanoïque ?
- 8 La valeur du coefficient d'ionisation (ou de dissociation) α croît-elle ou diminue-t-elle lorsque l'on dilue une solution d'acide éthanoïque ?
- 9 On réalise une solution en dissolvant un corps pur C dans de l'eau. Lors d'une dilution de la solution obtenue, la valeur du pH augmente.
 - 9.1 Le corps C est-il un acide ou une base ?
 - 9.2 Situer la valeur de son pH par rapport à 7.

Appliquons nos connaissances

- 10 Le pH d'une solution d'acide éthanoïque, de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, est égal à 2,9. On appelle coefficient de dissociation (ou d'ionisation) α de l'acide, le rapport :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C_0}, \text{ avec } C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$
 - 10.1 Calculer le coefficient α .
 - 10.2 Comparer cette valeur de α avec la valeur 1 caractéristique d'un acide fort.

- 11 Une solution d'acide méthanoïque, de concentration molaire $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH de 2,5.
 - 11.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide méthanoïque sur l'eau. Cette réaction est-elle totale ?
 - 11.2 Définir les espèces chimiques présentes en solution.
 - 11.3 Calculer la concentration molaire volumique de chacune d'elles.
 - 11.4 En déduire le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque dans la solution étudiée.

- 12 Les pH de deux solutions d'acide éthanoïque A et B, de concentrations $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sont respectivement 3 et 3,5.
 - 12.1 Calculer le coefficient d'ionisation correspondant à chacune des solutions de l'acide éthanoïque.
 - 12.2 Quelle est l'influence de la dilution sur la réaction de l'acide avec l'eau ?
- 13 Une solution d'acide fluorhydrique HF, à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide arsénique de formule HAsO_3 , de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, ont sensiblement le même pH, soit : 2,1.
 - 13.1 Écrire l'équation de la réaction d'ionisation de chacun de ces acides avec l'eau.
 - 13.2 Dire simplement pourquoi ces deux acides sont faibles.
 - 13.3 Quel est, qualitativement, de ces deux acides, celui qui est le plus ionisé ?
 - 13.4 Pour chacune des deux solutions, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes.
 - 13.5 Calculer le coefficient d'ionisation de chaque acide. Conclure.

- 14 Une solution d'éthanoate de sodium, de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 8,9.
 - 14.1 Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes dans la solution.
 - 14.2 En déduire la proportion β d'ions éthanoate transformée en molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
 - 14.3 Conclure.

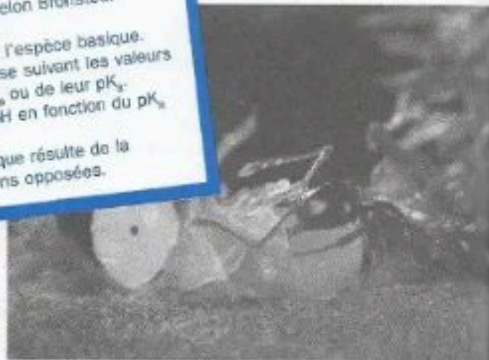
- 15 Une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 11,1.
 - 15.1 Montrer que NH_3 est une base faible.
 - 15.2 Écrire l'équation-bilan de sa réaction sur l'eau.
 - 15.3 Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces présentes dans la solution à l'équilibre.
 - 15.4 Préciser, dans un tableau, les espèces chimiques majoritaires, minoritaires et ultra-minoritaires.

NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE CLASSIFICATION

OBJECTIFS

- ▶ Définir un acide et une base selon Brønsted.
- ▶ Définir un couple acide/base.
- ▶ Reconnaître l'espèce acide et l'espèce basique.
- ▶ Classer les couples acide/base suivant les valeurs de leur constante d'acidité K_a ou de leur pK_a .
- ▶ Déterminer l'expression du pH en fonction du pK_a du couple.
- ▶ Savoir qu'un équilibre chimique résulte de la coexistence de deux réactions opposées.

Le corps des fourmis contient un acide. Cet acide a été isolé au début du XVIII^e siècle par distillation, à partir des fourmis brisées. De quel acide s'agit-il ?



1 DÉFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON BRÖNSTED

En classe de première, vous avez appris qu'un réducteur engendre son oxydant conjugué s'il perd un ou plusieurs électrons.



Dans ce chapitre, nous allons montrer, de la même manière, qu'un acide se transforme en sa base conjuguée s'il perd un proton H^+ . Aujourd'hui, les définitions de Brønsted et Lowry permettent d'interpréter les propriétés des acides et des bases en solutions aqueuses (fig. 1).

1.1 Définition d'un acide

Un acide est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs protons H^+ .

Exemple de l'acide éthanoïque

Dans la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, l'acide CH_3COOH devient $CH_3COO^- + H^+$ (1). Il cède un proton H^+ , c'est un acide au sens de Brønsted. H^+ n'existe pas à l'état libre dans l'eau, il se fixe sur une molécule d'eau suivant l'équation :

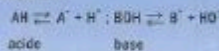


En combinant les schémas (1) et (2), on obtient l'équation-bilan de la réaction chimique qui se produit, soit :



LES THÉORIES DES ACIDES ET BASES

La première théorie intéressante est due au chimiste suédois Arrhénius (1859-1927). Elle concerne les acides et les bases en solution aqueuse : dans ces conditions, ces composés se dissocient en fournissant un proton H^+ ou un ion hydroxyde OH^- :



acide base

En 1923, le chimiste danois Johannes Brønsted (1879-1947), associé à Lowry, propose une autre théorie plus générale que celle d'Arrhénius et qui ne privilégie pas l'eau comme solvant : « Est acide tout composé pouvant perdre un proton ; la base est le composé susceptible de le capturer ». Signalons qu'il existe une théorie plus moderne des acides et bases, celle de Gilbert Lewis (1875-1946) ; nous n'en parlerons pas cette année.

Fig. 1. Point d'histoire

Cette dernière (accepteur).

1.2 Définition

Une base est

On vient de voir que l'acide donne un proton H^+ . L'eau agit comme un accepteur de proton.

En conclusion, la réaction chimique qui se produit est :

2

2.1 Le couple

Nous avons défini un couple acide/base :

- l'acide éthanoïque
- l'ion éthanoïque
- ces deux espèces sont liées par une réaction chimique.



Le sens (a) correspond à la réaction de l'acide avec l'eau pour libérer un proton H^+ . On dit aussi que l'acide se dissocie.

2.2 Couple

D'une manière générale, on peut écrire :

Acide

2.3 Autre

2.3.1 Les couples

- L'ion hydronium
- l'eau
- l'ion hydroxyde
- l'eau



L'eau est donc à la fois un acide et une base.

- L'ion hydroxyde d'eau qui est une base.
- l'eau



L'eau est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde.

- En conclusion, l'eau a un double comportement : elle est à la fois un acide et une base.

BASE

Cette dernière réaction apparaît comme un transfert d'un proton H^+ entre CH_3COOH (le donneur) et H_2O (l'accepteur).

1.2 Définition d'une base

Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+ .

On vient de voir, dans la réaction d'équation-bilan (3), que l'eau se transforme en ions H_3O^+ en captant un proton H^+ . L'eau est une base au sens de Brønsted. La réaction (3) est donc la réaction entre l'acide éthanoïque donneur de proton et la base, l'eau, capteur de proton. Elle correspond à un transfert de proton H^+ .

En conclusion :

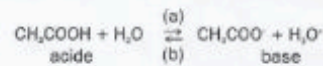
La réaction entre un acide et une base selon Brønsted correspond à un transfert d'ions H^+ (protons) de l'acide vers la base.

2 NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE

2.1 Le couple acide éthanoïque/ion éthanoate

Nous avons établi, au chapitre précédent, que :

- l'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide faible,
- l'ion éthanoate CH_3COO^- est une base faible,
- ces deux espèces sont en équilibre chimique suivant les réactions inverses :



Le sens (a) correspond à la libération d'un proton H^+ par la forme acide CH_3COOH ; le sens (b) à la capture d'un proton H^+ par la forme basique CH_3COO^- . Ces deux espèces sont dites acide et base conjugués l'un de l'autre. On dit aussi qu'elles forment un couple acide/base conjugués. On le note CH_3COOH/CH_3COO^- en écrivant l'acide à gauche de la barre et la base à droite de celle-ci.

2.2 Couples acide/base

D'une manière générale, la forme acide et la forme basique qui constituent un couple acide/base sont reliées par le schéma :



2.3 Autres couples acide/base

2.3.1 Les couples de l'eau

- L'ion hydronium H_3O^+ est un acide puisqu'il est susceptible de céder un proton suivant la réaction :



L'eau est donc la base du couple H_3O^+/H_2O dont l'acide conjugué est l'ion H_3O^+ .

- L'ion hydroxyde OH^- est une base puisqu'il est susceptible de capter un proton pour former une molécule d'eau qui est son acide conjugué selon le schéma :



L'eau est l'acide du couple H_2O/OH^- .

- En conclusion, nous constatons que l'eau est la base du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple H_2O/OH^- . Ce double comportement est qualifié d'amphotère : on dit que l'eau est amphotère ou qu'elle est un ampholyte.

LES ET BASES

...ante est due
...aux (1859-
...acides et les
... dans ces
... se dissocient
... ou un ion hy-



...s Johannes
...ocié à Lowry,
... plus générale
... ne privilégie
... Est acide
...re un proton ;
...ceptible de le
...ote une théo-
...es et bases,
... (1875-1946) ;
...ette année.

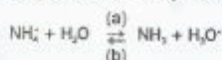
...e un proton
...e molécule

...oduit, soit :

2.3.2 Le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Une étude quantitative, analogue à celle faite pour l'acide éthanique et l'ion éthanate, permet de conclure que l'ion ammonium NH_4^+ , est un acide faible d'une part, et l'ammoniac NH_3 , une base faible d'autre part.

Les deux espèces sont en équilibre chimique suivant le schéma :



- En effet, la réaction, dans le sens (a), correspond à une libération d'un proton H^+ par la forme acide :



NH_4^+ , pouvant céder un proton H^+ , est un acide au sens de Brønsted.

- De même, la réaction, dans le sens (b), correspond à une capture d'un proton H^+ par la forme basique :



NH_3 , pouvant accepter un proton H^+ , est une base au sens de Brønsted.

Ces deux espèces forment un couple acide/base conjugués noté $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Remarque

Les réactions entre NH_4^+ et H_2O , puis NH_3 et H_2O , correspondent à un échange de proton entre les deux espèces chimiques en présence dans chaque cas.

2.3.3 Autres exemples de couples acide/base (fig. 2)

Couple acide/base	Nom de l'acide/nom de la base conjuguée
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	ion ammonium/ammoniac
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	acide benzoïque/ion benzoate
$\text{CH}_2\text{Cl-COOH}/\text{CH}_2\text{Cl-COO}^-$	acide monochloroéthanique/ion monochloroéthanate
HCN/CN^-	cyanure d'hydrogène/ion cyanure
$\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-COO}^-$	acide éthanique/ion éthanate
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$	ion éthylammonium/éthylamine
HF/F^-	acide fluorhydrique/ion fluorure
$\text{H-COOH}/\text{H-COO}^-$	acide méthanoïque/ion méthanoate
$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+/\text{CH}_3\text{-NH}_2$	ion méthylammonium/méthylamine
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	acide nitreux/ion nitrite
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	acide orthophosphorique/ion dihydrogénéorthophosphate
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	ion dihydrogénéorthophosphate/ion monohydrogénéorthophosphate
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	ion monohydrogénéorthophosphate/ion orthophosphate
$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	sulfure d'hydrogène/ion hydrogénosulfure
$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	ion hydrogénosulfure/ion sulfure

Fig. 2. Quelques couples acide/base courants

3 CONSTANCE D'ACIDITÉ D'UN COUPLE ACIDE/BASE DANS L'EAU

3.1 Constante d'équilibre

Tout couple acide/base donne lieu, en solution aqueuse, à un équilibre chimique puisque la réaction de chacune des formes conjuguées du couple avec l'eau est limitée. Soit un système dans lequel s'établit l'équilibre chimique suivant :



Avec : R : réactif,
P : produit.

Nous admet

$K =$

Cette expres
à l'unité.

3.2 Con

La mise en r
mique :

CH_3C

Cet équilibre

$K =$

L'eau, le solv
amène à une

$K_a =$

La constante
que de la tem
à 25 °C, $K_a =$

La constante

Le résultat pr

Ainsi, pour tou

$\text{A} + \text{H}^+$

il existe une c

$K_a =$

Avec : B : la r

A : la f

K_a est caractér

présentes en s

De cette relati

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

Prenons l'oppo

$-\log[\text{H}^+]$

(car $\log a.b = \log$

il vient que :

$\text{pH} = \text{pH}$

Remarques

$\text{pH} = -\log K_a$, est

grandeurs qui ve

(fig. 3) et (fig. 4).

La relation (5) es

et de conclure
autre part.

Nous admettons qu'il existe une constante K, traduisant l'état d'équilibre du système, définie par la relation :

$$K = \frac{[P_1] \cdot [P_2]}{[R_1] \cdot [R_2]}$$

Cette expression n'est valable que pour les réactions dont les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à l'unité.

3.2 Constante d'acidité

acide :

La mise en solution de l'acide éthanóique s'accompagne d'une réaction limitée conduisant à l'équilibre chimique :



basique :

Cet équilibre est caractérisé par la constante :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

deux espèces

L'eau, le solvant, est en très large excès. Sa concentration peut être considérée comme constante ; ce qui amène à une constante réduite notée K_a :

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

La constante K_a est appelée constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ dans l'eau. Sa valeur ne dépend que de la température et caractérise le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
à 25 °C, $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

La constante d'acidité K_a s'exprime sans unité.

Le résultat précédent peut être généralisé à tout couple acide/base en solution aqueuse diluée.

Ainsi, pour tout couple acide/base, A/B, tel que :



il existe une constante caractéristique K_a , constante d'acidité, définie par :

$$K_a = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]} \quad (4)$$

Avec : B : la forme basique,
A : la forme acide.

phosphate

K_a est caractéristique du couple, dépend de la température et est indépendant des autres espèces chimiques présentes en solution.

De cette relation de définition de la constante d'acidité du couple A/B, nous obtenons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}$$

Prenons l'opposé du logarithme décimal des deux membres de l'égalité :

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

(car $\log a \cdot b = \log a + \log b$).

Il vient que :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (5) \text{ avec } \text{p}K_a = -\log K_a \quad (6)$$

action de cha-
établit l'équilibre

Remarques

$\text{p}K_a = -\log K_a$ entraîne $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$ et réciproquement. K_a et $\text{p}K_a$ sont deux grandeurs qui varient en sens inverse l'une de l'autre (comme H_3O^+ et pH) (fig. 3) et (fig. 4).

La relation (5) est une autre formulation de la relation (4).

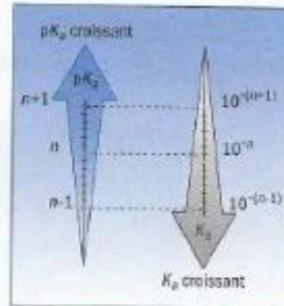


Fig. 3. Les grandeurs K_a et $\text{p}K_a$ varient en sens inverses

pKa	Couple acide/base	Nom	Ka
2,1	H ₂ PO ₄ ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	acide orthophosphorique/ion dihydrogène-orthophosphate	8,0.10 ⁻³
2,9	CCl ₃ -COOH/CCl ₃ -COO ⁻	acide trichloroéthanoïque/ion monochloroéthanoate	1,25.10 ⁻⁵
3,2	HF/F ⁻	acide fluorhydrique/ion fluorure	6,3.10 ⁻⁴
3,3	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	acide nitreux/ion nitrique	5,0.10 ⁻⁴
3,8	H-COOH/H-COO ⁻	acide méthanoïque/ion méthanoate	1,6.10 ⁻⁴
4,2	C ₆ H ₅ -COOH/C ₆ H ₅ -COO ⁻	acide benzoïque/ion benzoate	6,3.10 ⁻⁵
4,8	CH ₃ -COOH/CH ₃ -COO ⁻	acide éthanoïque/ion éthanoate	1,6.10 ⁻⁵
7,0	H ₂ S/HS ⁻	sulfure d'hydrogène/ion hydrogénosulfure	10 ⁻⁷
7,2	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	ion dihydrogène-orthophosphate/ion hydrogène-orthophosphate	6,3.10 ⁻⁸
9,21	HCN/CN ⁻	acide cyanhydrique/ion cyanure	6,2.10 ⁻¹⁰
9,25	NH ₄ ⁺ /NH ₃	ion ammonium/ammoniac	5,6.10 ⁻¹⁰
10,67	C ₂ H ₅ -NH ₃ ⁺ /C ₂ H ₅ -NH ₂	ion éthylammonium/éthylamine	1,9.10 ⁻¹¹
10,72	CH ₃ -NH ₃ ⁺ /CH ₃ -NH ₂	ion méthylammonium/méthylamine	4,0.10 ⁻¹³
12,4	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	ion hydrogène-orthophosphate/ion orthophosphate	4,0.10 ⁻¹³
12,9	HS ⁻ /S ²⁻	ion hydrogénosulfure/ion sulfure	1,2.10 ⁻¹³

Fig. 4. Valeurs des pKa et Ka des couples acide/base les plus courants. Les couples sont classés par valeur croissante du pKa

4 DOMAINE DE PRÉDOMINANCE D'UN ACIDE ET DE SA BASE CONJUGUÉE

4.1 Domaines de prédominance

La relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ permet de définir trois domaines.

- $\text{pH} = \text{pK}_a$: $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 0$ et $[\text{B}] = [\text{A}]$.

Pour $\text{pH} = \text{pK}_a$, l'acide et la base conjugués ont la même concentration.

- $\text{pH} < \text{pK}_a$: $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} < 0$ et $[\text{B}] < [\text{A}]$.

L'acide, A, est l'espèce prédominante.

- $\text{pH} > \text{pK}_a$: $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} > 0$ et $[\text{B}] > [\text{A}]$.

La base, B, est, dans ce cas, l'espèce prédominante. La figure 5 résume ces résultats.

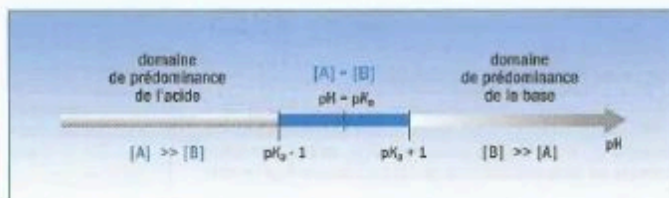


Fig. 5. Domaine de prédominance des deux formes conjuguées du couple A/B

4.2 Ca

4.2.1 Dé

Un indicat
couleurs d

Considéror
notée K_a (p

Hi

Suivant le j

4.2.2 Zon

La relation

Des expéri

- Si [HIn] >

[In⁻]

Soit : pH

Indicateur

jaune d'alzai

phénophtalé

bleu de brom

thianthine

bleu de thym

Fig. 6. Indicat

- Si [HIn] =

sible.

- Si [In⁻] > 1

Soit : pH :

La zone de p

pondant à le

La s

cou

s

5 C

5.1 Forc

5.1.1 L'ac

Nous avons v

AH +

4.2 Cas particulier des indicateurs colorés

4.2.1 Définition

Un indicateur coloré est un couple acide/base faible dont les deux formes (acide et base conjuguée) ont des couleurs différentes.

Considérons un indicateur coloré schématisé par le couple HIn/In^- et caractérisé par une constante d'acidité notée K_a ($\text{p}K_a$). En solution aqueuse, il donne lieu à l'équilibre :



Suivant le pH de la solution, l'une des deux formes prédomine et impose sa couleur à la solution.

4.2.2 Zone de virage d'un indicateur coloré

La relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ devient, pour un indicateur coloré : $\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{\log[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$

Des expériences montrent que :

- Si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$, la forme colorée HIn impose sa couleur. On a alors :

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 10^{-1} \text{ et } \text{pH} < \text{p}K_a + \log 10^{-1}$$

Soit : $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$.

Indicateur	$\text{p}K_a$	Zone de virage	Couleur du couple acide/base
jaune d'alizarine R	11	10 - 12	jaune/violet
phénolphthaléine	8,9	8 - 10	incoloré/rose
bleu de bromothymol	6,8	6 - 7,6	jaune/bleu
néfthaline	3,7	3,1 - 4,4	rouge/jaune
bleu de thymol	2	1,2 - 2,8	rouge/jaune

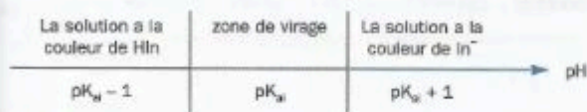
Fig. 6. Indicateurs colorés

- Si $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, la couleur obtenue est la superposition des deux formes colorées. On obtient une teinte sensible.

- Si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$, la forme colorée In^- impose sa couleur. On a alors $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$ et $\text{pH} > \text{p}K_a + \log 10$

Soit : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$.

La zone de pH comprise entre $\text{p}K_a - 1$ et $\text{p}K_a + 1$ définit une zone de superposition des deux couleurs correspondant à la forme HIn et la forme In^- . Cette zone est appelée zone de virage. Nous avons alors le schéma :

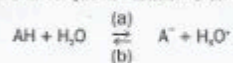


5 CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE/BASE DANS L'EAU

5.1 Force d'un acide faible, d'une base faible

5.1.1 L'acide faible

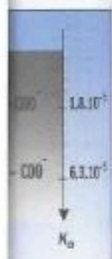
Nous avons vu que la réaction d'un acide faible avec l'eau est limitée :



5.2.2 Couples acide/base dont la base est forte

C'est le cas du couple $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$; sa réaction avec l'eau est totale :
 $C_2H_5O^- + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + OH^-$

$C_2H_5O^-$ est une base plus forte que OH^- . Ainsi, toutes les bases fortes sont plus fortes que OH^- . OH^- est donc la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Les acides conjugués des bases fortes (C_2H_5OH par exemple) ne réagissent pas avec l'eau. On dit qu'ils sont indifférents dans l'eau car ils sont plus faibles que H_2O , acide conjugué de OH^- .



est un acide plus fort car c'est l'acide le plus faible valeur de K_a .



des acides des

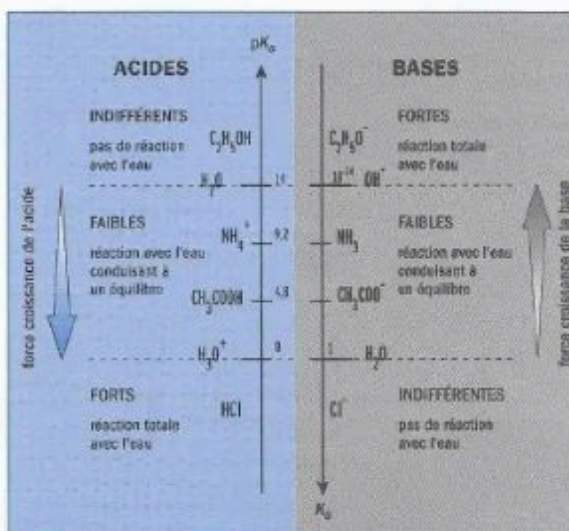


Fig. 5. Acides et bases en solution aqueuse

5.2.3 Couples acide/base dont l'acide et la base sont faibles

C'est le cas des couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 , leur réaction avec l'eau conduit à un équilibre :



caractérisé par $K_a = \frac{[B].[H_3O^+]}{[A]}$

Ainsi :

La base conjuguée d'un acide faible est faible. L'acide conjugué d'une base faible est faible.

Rappel

Avec l'eau : $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$, on a le couple : H_3O^+/H_2O .

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$, on a le couple : H_2O/OH^- .

On dit que H_2O est « amphotère » ou « ampholyte » :

- acide dans le couple H_3O^+/H_2O ,

- base dans le couple H_2O/OH^- .

est donc l'acide ($Br^- \dots$) ne réagit avec H_2O , base

5.2.4 Quelques valeurs de constantes d'acidité à 25 °C

Acide/Base	Formule	K_a	pK_a
Acide monochloroéthanoïque/ion monochloroéthanoate	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Acide méthanoïque/ion méthanoate	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acide éthanoïque/ion éthanoate	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
Ion ammonium/ammoniac	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,20
Ion éthylammonium/éthylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	10,67
Ion méthylammonium/méthylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	10,72

L'essentiel

- Selon Brønsted :
 - Un acide est une espèce chimique capable de donner un proton H^+ .
 - Une base est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .
- Pour un acide faible, dans l'eau, on a l'équilibre :

$$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
- Pour une base faible, dans l'eau, on a l'équilibre :

$$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$$
- Les deux espèces AH et A^- constituent un couple acide/base. L'équilibre est défini par une constante K_a caractéristique du couple.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$
 les concentrations étant prises quand l'équilibre chimique est atteint.
- La constante K_a est appelée constante d'acidité du couple acide/base. Sa valeur ne dépend que de la température. La relation précédente peut s'écrire sous la forme équivalente :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$
- Les couples acide/base en solution dans l'eau peuvent être classés suivant leur $\text{p}K_a$.
 Ainsi, pour un couple donné :
 - plus l'acide faible est fort, plus sa base conjuguée est faible et plus son $\text{p}K_a$ est petit,
 - plus la base faible est forte, plus son acide conjugué est faible et plus son $\text{p}K_a$ est grand.

ACTIVITÉ

MATÉRIEL :

- Un pH-mètre
- Des béchers
- Une pipette
- De l'eau distillée
- Une solution
- Une solution
- Du papier
- Un agitateur
- Un support
- Un support
- Deux burettes

ACIDE FAIBLE

Vérification

1. Dispositif



2. Manipulation

2.1 Préparation

- À l'aide de son
- dium, réalisons
- d'acide éthanoïque
- constant : $V_0 + V_1$

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

pK_a
2,86
3,75
4,76
9,20
10,67
10,72

MATÉRIEL :

- Un pH-mètre étalonné,
- Des béchers de 100 ml,
- Une pissette à eau,
- De l'eau distillée,
- Une solution d'acide éthanoïque à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- Une solution d'éthanoate de sodium à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- Du papier Joseph,
- Un agitateur magnétique,
- Un support de burette à pied,
- Un support d'électrodes à pied,
- Deux lunettes.

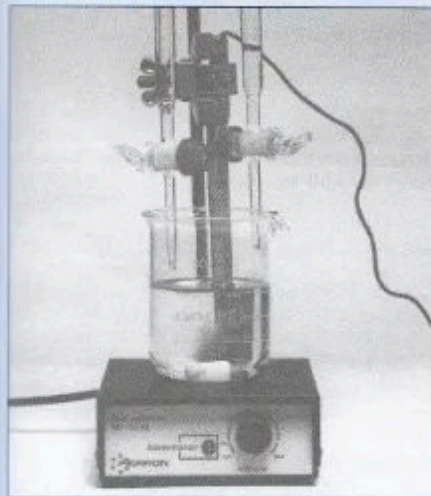
OBJECTIFS

- ▶ Vérifier expérimentalement la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[B]}{[A]}$.
- ▶ Déterminer la constante d'acidité K_a du couple A/B.

ACIDE FAIBLE - BASE FAIBLE

Vérification expérimentale de la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[B]}{[A]}$

1. Dispositif expérimental



Mesure du pH d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium. *

2. Manipulation

2.1 Préparation des mélanges

- À l'aide de solutions de même concentration $C_0 = C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, réalisons plusieurs mélanges de ces solutions, en utilisant des volumes différents V_1 de la solution d'acide éthanoïque et V_2 de la solution d'éthanoate de sodium, tels que le volume de chaque mélange reste constant : $V_1 + V_2 = V_{\text{re}} = \text{Cte}$.

2.2 Mesure du pH des mélanges

- Rincer chaque burette à l'eau distillée puis avec la solution utilisée. Remplir l'une d'elle d'acide éthanóique et l'autre d'éthanoate de sodium.
- Ajuster les niveaux des solutions au zéro dans chaque burette.
- Placer les burettes au-dessus d'un bécher préalablement posé sur l'agitateur magnétique.
- Laisser couler successivement les volumes V_a et V_b des solutions correspondantes.
- Actionner l'agitateur magnétique pour homogénéiser, puis l'arrêter.
- Plonger, avec précaution, les électrodes du pH-mètre dans le mélange. Relever la valeur obtenue, puis rincer les électrodes à l'eau distillée, les sécher avec du papier Joseph.
- Recommencer les opérations précédentes pour tous les autres mélanges.

2.3 Tableau des mesures

- Compléter le tableau ci-dessous :

V_b (cm ³)	0	5	15	20	25	30	35	40
V_a (cm ³)	55	45	40	35	30	25	20	15
pH mesuré								
$\log \frac{V_b}{V_a}$								

3. Exploitation des résultats

3.1 Étude théorique

- À partir du mélange $V_a = 15$ cm³, $V_b = 40$ cm³ et du pH mesuré correspondant, montrer que les concentrations molaires en ions CH_3COO^- et en acide CH_3COOH peuvent se mettre sous la forme :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_a V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_b V_a}{V_a + V_b}$$

- En déduire le rapport : $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$.
- La valeur de ce rapport peut se généraliser aux autres mélanges :
Si : $\frac{1}{10} \leq \frac{C_a V_b}{C_b V_a} \leq 10$.
- Calculer ce rapport lorsque $C_a = C_b$ et compléter le tableau de mesures.

3.2 Exploitation

- Tracer le graphe $\text{pH} = f(\log \frac{V_b}{V_a})$.
- En déduire que le pH peut s'écrire sous la forme : $\text{pH} = A \cdot \log \frac{V_b}{V_a} + B$.
- Déterminer les valeurs de A et B.
- En déduire les valeurs du $\text{p}K_a$ et de K_a du couple acide éthanóique/ion éthanoate.



Vérif

1 Au s
1.1 Peut
alors sa b
1.2 Peut
son acide

2 Écrir
couples H

3 La oc
 $6,3 \cdot 10^{-10}$

3.1 On a
acide du o

3.2 On e

3.3 On é

3.4 On a
sique du c

4 Don
 $\Delta 25^\circ\text{C}$.

5 Les
vents sont
 $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$
 HF/F^-
Quel est l'

6 Les
vents sont
 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
 $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+/\text{CH}_3-\text{NH}_2$
Quelle est

7 Pour
mélange l
formes du
 $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}/\text{Cl}^-$

8 Quel
dominano
précédent

9 On
Placer ce
cul, quelle
d'acide on

EXERCICES

CHIMIE

Vérifions nos connaissances

1 Au sens de Brønsted :

1.1 Peut-on dire que l'eau est un acide ? Si oui, quelle est alors sa base conjuguée ?

1.2 Peut-on dire que l'eau est une base ? Si oui, quel est son acide conjugué ?

2 Écrire les constantes d'acidité K_a correspondant aux couples HA/A^- et BH^+/B .

3 La constante d'acidité K_a d'un couple acide/base vaut $6,3 \cdot 10^{-10}$ à 25 °C. Cette valeur est-elle toujours vérifiée si :

3.1 On augmente seulement la concentration de la forme acide du couple ?

3.2 On ajoute des ions H_3O^+ à la solution initiale ?

3.3 On élève la température ?

3.4 On augmente la concentration initiale de la forme basique du couple ?

4 Donner la constante d'acidité de l'acide chlorhydrique à 25 °C.

5 Les valeurs du pK_a des deux couples acide/base suivants sont à 25 °C :



Quel est l'acide le plus fort ?

6 Les valeurs du pK_a des deux couples acide/base suivants sont à 25 °C :



Quelle est la base la plus forte ?

7 Pour quelle valeur du pH d'une solution constituée du mélange $HClO/CIO^-$ peut-on affirmer qu'aucune des deux formes du couple ne prédomine sur l'autre ? On donne $K_a(HClO/CIO^-) = 5 \cdot 10^{-8}$.

8 Quels sont, en fonction du pH, les domaines de prédominance des espèces constituant le couple $HClO/CIO^-$ précédent ?

9 On considère le couple $H_2PO_4^-/H_2PO_4^-$ ($pK_a = 2,2$). Placer ce couple sur un axe gradué en pH et dire, sans calcul, quelle sera l'espèce prépondérante dans une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 de pH = 4.

10 On donne les valeurs de pK_a de quelques couples acide/base HA/A^- suivants :

HA/A ⁻	pK _a
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,2
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	7,2
HS ⁻ /S ²⁻	12,9
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	10,3
H ₂ O + SO ₂ /HSO ₃ ⁻	1,8
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7,2
CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	4,8
H ₂ PO ₄ ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	2,1

Classer les couples selon :

- la force croissante des acides,
- la force croissante des bases.

Appliquons nos connaissances

11 Le pH d'une solution d'acide benzoïque (couple $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$) est 2,1 et le pK_a du couple est égal à 4,2.

11.1 Pour cette solution, calculer le rapport des concentrations de sa forme basique et de sa forme acide.

11.2 En déduire la fraction ionisée de l'acide benzoïque.

12 Le pH d'une solution d'ammoniac (couple NH_4^+/NH_3) est 11,2 et le pK_a du couple est égal à 9,2. Pour cette solution :

12.1 Calculer le rapport des concentrations de sa forme basique et de sa forme acide.

12.2 En déduire le pourcentage de molécules NH_3 ayant réagi avec l'eau.

13 Le cyanure de potassium est un solide ionique résultant de l'assemblage d'ions K^+ et CN^- . On en dissout dans l'eau pour obtenir une solution, de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; son pH est de 10,6 à 25 °C.

13.1 Quel est l'acide conjugué de l'ion cyanure CN^- ?

13.2 Sachant que la dispersion dans l'eau des ions du cyanure de potassium est totale, écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion CN^- et l'eau.

13.3 L'ion cyanure CN^- est-il :

- un acide fort ?
- une base forte ?
- un acide faible ?
- une base faible ?

Justifier la réponse.

EXERCICES

EX

14 On se propose de déterminer si un monoacide HA est un acide fort ou un acide faible. On dispose d'une solution aqueuse de cet acide, de concentration inconnue C_1 , dont le pH est $\text{pH}_1 = 3$. À 20 cm^3 de cette solution, on ajoute de l'eau distillée pour obtenir une solution de volume 200 mL . Le pH de la solution diluée est $\text{pH}_2 = 3,5$. L'acide HA est-il un acide fort ou un acide faible ?

15

15.1 L'acide méthanoïque (ou formique) est un acide faible.

- a) Quelle est sa formule ?
 b) Quelle est sa base conjuguée ?
 c) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.

15.2 À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, le pH d'une solution aqueuse de cet acide, de concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, est $2,9$.

- a) Quelles sont les différentes espèces chimiques existant dans cette solution ? Déterminer leurs concentrations.
 b) En déduire :
 - le coefficient d'ionisation α de l'acide méthanoïque ; indiquez, sans calcul, quelle serait l'influence sur α d'une plus grande dilution,
 - le $\text{p}K_a$ du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

16 On considère un litre de solution d'éthanoate de sodium, de concentration $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; son pH est égal à $8,4$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 16.1** Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution. En déduire la constante d'acidité K_a du couple acide éthanoïque/ion éthanolate.
16.2 On ajoute à la solution précédente 1 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, de concentration $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quelle est la quantité de matière en ion H_3O^+ ajoutée ?
16.3 Le pH de la solution ainsi obtenue est $4,8$. Calculer les nouvelles concentrations molaires des espèces H_3O^+ , CH_3CO_2^- , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (on considère que le volume, qui n'a augmenté que d'un millièrme, est resté pratiquement constant).
16.4 Écrire l'équation-bilan de la réaction des ions hydronium sur les ions éthanolate.

17 On dissout, dans l'eau, 10^{-2} mol d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de façon à obtenir un litre de solution S_1 . La mesure du pH de cette solution donne $\text{pH} = 3,1$.

- 17.1** Calculer la concentration des espèces chimiques présentes dans S_1 .
17.2 Justifier l'affirmation « l'acide benzoïque est un acide faible ».
17.3 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a de ce couple acide-base (couple 1) et calculer son $\text{p}K_a$.
17.4 Les deux espèces chimiques de formule $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ et $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_3^+$ sont les deux formes conjuguées d'un même couple acide/base (couple 2) dont le $\text{p}K_a$ est égal à $10,7$.

a) Quelle est, dans le couple 2, la forme acide ? Justifier la réponse.

b) Écrire l'équation-bilan de la réaction du chlorure d'éthylammonium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) avec l'eau qui conduit à la solution aqueuse S_2 .

17.5 Préciser l'espèce chimique la plus acide, l'espèce chimique la plus basique des deux couples. La solution S_2 a une concentration molaire $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, son pH est-il supérieur ou inférieur à celui de la solution S_1 ? Justifier la réponse.

18 Une sonde pH-métrique, immergée dans une solution aqueuse d'ammoniac, de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, indique $10,1$.

18.1 Montrer, à l'aide de ce résultat, que la solution aqueuse d'ammoniac est une base faible.

18.2 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

18.3 Calculer la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, puis son $\text{p}K_a$.

18.4 On prépare ensuite une solution, de concentration molaire $C = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'éthanoate de sodium CH_3COONa .

- a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'éthanoate de sodium avec l'eau.
 b) Comparer le pH de la solution obtenue avec le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration.
18.5 Placer les deux couples acide/base étudiés sur un axe des $\text{p}K_a$ en indiquant les forces croissantes des acides et des bases. Quelle est la base la plus forte ? Quel est l'acide conjugué le plus fort ?

19 Pour étudier l'acidité du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$, Alassane verse progressivement, à l'aide d'une burette graduée, un volume V_1 d'une solution de méthylamine, de concentration $C_1 = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans un volume $V_2 = 40 \text{ cm}^3$ d'une solution de chlorure de méthylammonium, de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À l'aide d'un pH-mètre, il relève les différentes valeurs du pH qui sont consignées dans le tableau ci-dessous.

$V_1 \text{ (cm}^3\text{)}$	pH	$r = \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}$	$\log r$
5,0	10,1		
6,3	10,2		
8,0	10,3		
10,0	10,4		
12,6	10,5		
15,9	10,6		
20,0	10,7		
25,2	10,8		
31,7	10,9		
39,9	11		
50,2	11,1		

19.1 Pour l

$$r = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$$

On admettra autres valeur

19.2 Pour cl

19.3 Tracer l

Origine

Les princip
Les origine

Les oxyde

- Origine n
de dihydrog
- Origine h

Les oxyde

- Origine n
- Origine h

Les oxyde

- Origine n
position de
- Origine h

Conséq

L'eau de pl
de carbone
 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Mais il y a
fie peu l'ea

Mais les pl
vions.

LES EXERCICES

CHIMIE

de ? Justifier la
chlorure d'éthy-
lut à la solution
l'espèce chi-
lution S_2 a une
supérieur ou
réponse.

une solution
 10^{-3} mol.L $^{-1}$,
la solution
l'ammoniac
de NH_4^+/NH_3 ,
centration mo-
 CH_3COONa ,
noate de so-

le pH d'une
centration.
diés sur un
des acides
? Quel est

CH_3NH_2 ,
urette gra-
lamine, de
 $V_2 = 40$ cm 3
de concen-
e. Il relève
e dans le

log r

19.1 Pour $V_1 = 10$ cm 3 , montrer que le rapport

$$r = \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$$
 est pratiquement égal à $\frac{C_2 V_1}{C_1 V_2}$

On admettra que cette approximation est valable pour les autres valeurs de V_2 dans le domaine du pH considéré.

19.2 Pour chaque valeur de V_1 , calculer log r.

19.3 Tracer la courbe de variation du pH en fonction de log r.

Échelles : 1 cm pour 0,1 unité de log,
1 cm pour 0,1 unité de pH.

19.4 En déduire que le pH peut s'écrire sous la forme :
 $pH = A \log r + B$

Déterminer graphiquement les valeurs de A et B.

19.5 En déduire les valeurs de la constante pK_a et de la constante d'acidité K_a .

Document

POLLUTION PAR LES ACIDES

Origine des polluants

Les principaux polluants atmosphériques sont les oxydes de soufre, d'azote, de carbone et les hydrocarbures. Les origines de ces polluants peuvent être naturelles ou humaines.

Les oxydes de soufre

- **Origine naturelle** : volcanisme, sources naturelles d'eau chaude contenant du dioxyde de soufre et du sulfure de dihydrogène.
- **Origine humaine** : métallurgie, industrie chimique et combustion.

Les oxydes d'azote

- **Origine naturelle** : en majorité lors des orages, volcanisme, décomposition des végétaux.
- **Origine humaine** : transports, déforestation, engrais.

Les oxydes de carbone

- **Origine naturelle** : combustion, respiration, volcanisme, fermentation, échanges avec les océans et décomposition des végétaux.
- **Origine humaine** : combustion, déforestation et cimenteries.

Conséquences de cette pollution - Acidification des eaux

L'eau de pluie est naturellement acide. Son pH est, en moyenne, de 5,6. Cela est dû à la dissolution du dioxyde de carbone de l'atmosphère.



Mais il y a peu de dioxyde de carbone dans l'air et, de plus, il est faiblement soluble dans l'eau. Aussi, il acidifie peu l'eau de pluie, comme le montre le pH de celle-ci.

Mais les pluies peuvent avoir un pH beaucoup plus faible (3,9 à 4,5) dans les régions très polluées et leurs environs.

Document

Acidification due aux oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre, très soluble dans l'eau, donne une solution acide suivant la réaction :

$$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$$

Mais le dioxyde de soufre gazeux, avec le dioxygène de l'air, donne du trioxyde de soufre gazeux ($\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$), qui, à son tour, donne de l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$).

La présence d'ozone O_3 dans l'atmosphère peut accentuer cette acidité.

Acidification due aux oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont produits essentiellement par des réactions secondaires dans les moteurs. Ces oxydes NO et NO_2 , avec le dioxygène de l'air et l'eau, donnent de l'acide nitrique ($\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$). Ces pluies acides ont une action sur les végétaux, la faune et la flore des rivières et des lacs.

Lutte antipollution



Avec une population de près de 14 millions d'habitants en tenant compte de l'agglomération tentaculaire, Le Caire qui est plus grande ville d'Afrique est aussi l'une des plus polluées au monde.

La législation impose des taux maxima de rejets soufrés. L'OMS, Organisation Mondiale de la Santé, indique un taux maximal de $50 \mu\text{g}$ par mètre cube d'air. Les industries doivent surveiller la composition de leurs rejets gazeux autant en rejets soufrés qu'en rejets d'oxydes d'azote. Les voitures sont équipées de pots catalytiques. Dans ces pots catalytiques, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone sont transformés en gaz non nocifs comme le diazote et le dioxyde de carbone et en eau.

RÉAC



Dans ce chap
- d'un acide f
- d'un acide f
Rappelons qu

1 RI FA

Étudions la réa
et une solution

1.1 Effet

Mélangions le
l'autre d'hydr
 $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
On observe un
que dans le ca
tion exothermie

1.2 Équat

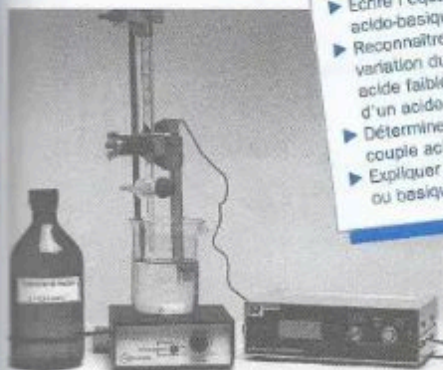
1.2.1 Expérie

Soit $V_a = 100$
son pH donne
 $C_a = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

OBJECTIFS

- ▶ Écrire l'équation-bilan de la réaction acido-basique.
- ▶ Reconnaître et analyser la courbe de variation du pH lors de la réaction d'un acide faible avec une base forte, ou d'un acide fort avec une base faible.
- ▶ Déterminer graphiquement le pK_a du couple acide/base.
- ▶ Expliquer pourquoi la solution est acide ou basique à l'équivalence.



Ces oxydes
les ont une

- Comment varie le pH lorsqu'on verse progressivement une solution de soude dans un bécher contenant une solution d'acide faible ?
- Quel est l'intérêt d'une telle opération ?

?

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'action :

- d'un acide faible sur une base forte,
- d'un acide fort sur une base faible.

Rappelons que l'action d'un acide fort sur une base forte a été déjà étudiée et développée au chapitre 3.

1 RÉACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

Étudions la réaction entre une solution d'acide faible, l'acide éthanique, et une solution de base forte, l'hydroxyde de sodium.

1.1 Effet thermique

Mélangons les deux solutions d'égal volume, l'une d'acide éthanique, l'autre d'hydroxyde de sodium, de même concentration molaire $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, prises toutes les deux à la température ambiante (fig. 1). On observe une élévation de température cependant moins importante que dans le cas du mélange acide fort-base forte. C'est donc une réaction exothermique.

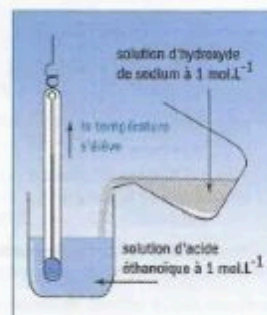


Fig. 1. La réaction entre les solutions d'acide éthanique et d'hydroxyde de sodium est exothermique.

1.2 Équation-bilan de la réaction

1.2.1 Expérience

Soit $V_a = 100 \text{ mL}$ d'acide éthanique, de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans un bécher. La mesure de son pH donne : $\text{pH} = 3,4$. Ajoutons $V_b = 1 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéisons et mesurons le pH du mélange ; nous trouvons $\text{pH} = 4,2$ (fig.2).

nté, indique
leurs rejets
catalytiques.
non nocifs

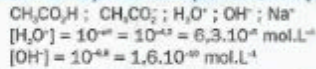
1.2.2 Interprétation

Montrons, par des mesures de pH que les ions hydroxyde OH^- réagissent totalement sur les molécules d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ suivant la réaction :

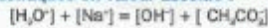


Pour cela, il faut calculer les quantités de réactifs utilisées, les quantités restantes et les quantités de produits formés.

– Inventaire des espèces chimiques mises en présence dans le mélange



– Équation d'électroneutralité de la solution finale, les charges des ions étant identiques en valeur absolue :



La concentration molaire de Na^+ dans le mélange est :

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= \frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,2 \times 1}{100} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] &= 6,3 \cdot 10^{-10} + 2 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-10} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

– Conservation de la matière, ici du groupe « CH_3CO_2 », dans le mélange :



$$\frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

D'où : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

– Bilan

On a introduit

$$\begin{aligned} n_{\text{acide éthanóique}} &= C_a V_a = 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{OH}^-} &= n_{\text{soude}} = C_b V_b = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Après la réaction, il reste :

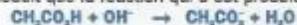
$$\begin{aligned} n_{\text{acide éthanóique}} &= [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] (V_a + V_b) = 8 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{OH}^-} &= [\text{OH}^-] (V_a + V_b) = 1,6 \cdot 10^{-10} \times 0,1 = 0,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \end{aligned}$$

On peut considérer que les ions OH^- ont entièrement disparu.

$$n_{\text{acide éthanóique disparu}} = 10^{-3} - 0,8 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Il y a autant d'acide éthanóique qui a disparu que d'ions OH^- .

On en déduit que la réaction qui s'est produite s'écrit :



Cette réaction, également appelée réaction acido-basique, entre un acide faible et une base forte, peut être considérée comme totale.

Quel que soit le volume de soude ajouté, l'interprétation de cette expérience reste similaire car on observe, dans tous les cas, une augmentation de pH.

1.3 Évolution du pH au cours de la réaction

1.3.1 Étude expérimentale

Nous utilisons le dispositif expérimental de la figure 3. Dans le bécher, plaçons un volume $V_a = 20$ mL d'acide éthanóique, de concentration C_a

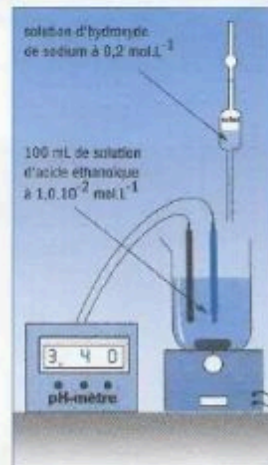


Fig. 2. Mesure du pH d'une solution d'acide éthanóique avant et après avoir ajouté une quantité déterminée d'hydroxyde de sodium.

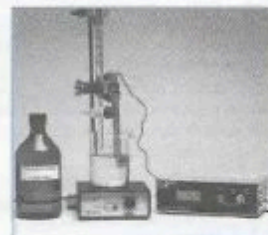


Fig. 3. Dispositif expérimental pour le suivi pH-métrique de la réaction entre la solution d'acide éthanóique (dans le bécher) et la solution d'hydroxyde de sodium (dans la burette).

inconnue. Ajouter $C_b = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de soude, et traçons les tableaux ci-dessous :

V_b (mL)	0
pH	2,3
V_b (mL)	15
pH	4,2

1.3.2 Analyse

Sur cette courbe



Fig. 4. Coor-

– Partie AB : On observe une courbe qui présente une concavité vers le haut.

– Partie BC : On observe un changement de concavité.

– Partie CD : On observe une courbe qui présente une concavité vers le bas. (V_b ≈ 22 mL).

– Partie DE : On observe une courbe qui présente une concavité vers le haut. La courbe tend vers le pH = 12. (V_b ≈ 44 mL).



On ajoute la solution d'acide dans le bécher et on ajoute une solution de soude dans la burette.

inconnue. Ajoutons au contenu du bécher V_0 (mL) d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans la burette. Mesurons, au pH-mètre, après chaque addition, le pH de la solution obtenue, et traçons la courbe représentative de la fonction : $\text{pH} = f(V_0)$. Les résultats des mesures figurent dans les tableaux ci-dessous.

V_0 (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pH	2,8	3,3	3,6	3,8	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,7	4,8	4,9
V_0 (mL)	15	16	17	18	19	20	21	21,5	22	22,5	23	24	25	26	27
pH	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	5,5	5,9	6,2	7	10,7	11,2	11,6	11,8	11,9	12,0

1.3.2 Analyse de la courbe de variation du pH

Sur cette courbe croissante, on peut distinguer quatre parties (fig. 4).

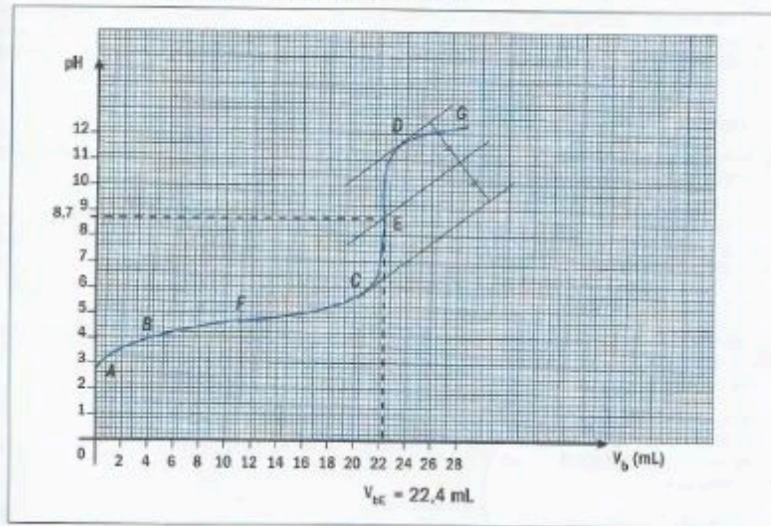


Fig. 4. Courbe de variation du pH en fonction du volume V_0

- Partie AB : $0 \leq V_0 \leq 4$ mL. Le pH croît rapidement quand on ajoute la solution de soude. La courbe présente une concavité tournée vers le bas.
- Partie BC : $4 \text{ mL} \leq V_0 \leq 20$ mL. Le pH varie peu. Il augmente lentement, de façon linéaire, avec un changement de concavité en F.
- Partie CD : $20 \text{ mL} \leq V_0 \leq 24$ mL. On note une brusque variation de pH au voisinage de l'équivalence ($V_0 \approx 22$ mL). Ce saut de pH est cependant moins important que dans le cas d'une solution d'acide chlorhydrique. Lors de ce saut, la courbe change de concavité.
- Partie DG : $24 \text{ mL} \leq V_0$. Le pH varie peu et tend vers celui de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. La courbe tend vers une asymptote horizontale. La concavité de la courbe tourne à nouveau vers le bas. Ainsi, la courbe $\text{pH} = f(V_0)$ présente deux points d'inflexion : le point d'équivalence E et le point de demi-équivalence F, dans le cas de la réaction d'un acide faible sur une base forte.

On utilise un pH-mètre pour le suivi de la réaction entre la solution d'acide dans le bécher et la solution de soude dans la burette.

1.3.3 Étude de l'équivalence

L'équivalence correspond au mélange des réactifs dans des proportions stœchiométriques de l'équation-bilan :



L'équivalence est donc obtenue lorsque la quantité d'ions OH^- apportés par la soude est égale à la quantité initiale d'acide éthanóique présente dans la solution acide.

Donc : $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$

Soit un volume V_a de solution d'acide éthanóique, de concentration C_a :

$$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_a V_a$$

Si C_b est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (soude) et V_{bE} le volume versé à l'équivalence :

$$n_{\text{OH}^-} = C_b V_{bE}$$

D'où la relation à l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

Cette réaction permet de calculer la concentration C_a d'une solution acide connaissant V_a , C_b et V_{bE} .

Graphiquement, le point d'équivalence E est déterminé par la méthode des tangentes parallèles étudiée au chapitre 3. Nous constatons que E a pour coordonnées ($V_{bE} = 22,4 \text{ cm}^3$; $\text{pH}_E = 8,7$). On remarque immédiatement que ce point a un pH supérieur à 7. L'équation de la réaction (§ 3.3) montre que la solution obtenue à l'équivalence est une solution d'éthanoate de sodium, d'où son caractère basique.

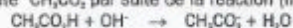
1.3.4 Le point de demi-équivalence F

Il existe, dans le cas présent, sur la courbe $\text{pH} = f(V_b)$, un point particulier pour lequel le volume de soude versé a pour abscisse $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$. C'est le point de demi-équivalence F.

L'examen de la courbe de variation de pH (fig. 4 et fig. 5) montre que, pour $V_b = 11,2 \text{ mL}$, c'est-à-dire à la demi-équivalence $\text{pH} = 4,8$. Or 4,8 représente le $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ présent en solution. On en déduit qu'à la demi-équivalence $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$. La présence du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ nous permet d'écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

Au point F, la moitié des molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ initialement présentes a été transformée en une quantité égale d'ions éthanoate CH_3CO_2^- par suite de la réaction (fig. 5).



Le nombre d'ions éthanoate CH_3CO_2^- formés est égal au nombre de molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ restant en solution.

Alors : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$
et on a bien $\text{pH} = \text{p}K_a$.

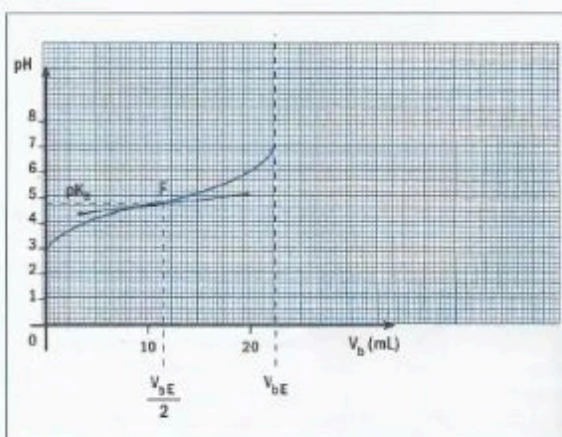


Fig. 5. La tangente à la courbe au point de demi-équivalence s'appelle la droite de Henderson.

1.3.5 Com

Nous avons

De même q
Les espèce
trations à l'

- $\text{pH} = 8,7$

- K_a donne

- $[\text{Na}^+]$ dans

- L'électrode

- Avec la co

C

$\frac{V_a}{V_b}$

En tenant co

tient :

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

En résumé :

Au point d'é

tion d'éthan

1.3.6 Influ

Reprenons l

en utilisant

éthanóique,

10^{-4} , 10^{-3} et

respectivem

d'hydroxyde

concentrat

On remarq

curves, les

servées lor

dente (fig. 6

- Au départ

curvées. El

plus que l

concentrée,

- Les cou

toutes au p

lence. Les

point, le mé

couple ac

éthanoate.

1.3.5 Composition du mélange et son pH à l'équivalence

Nous avons vu qu'à l'équivalence, $C_a V_a = C_b V_{\text{eq}}$, soit $C_a = C_b \frac{V_{\text{eq}}}{V_a}$; d'où $C_a = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

De même que le point E a pour coordonnées : $V_{\text{eq}} = 22,4 \text{ cm}^3$, $\text{pH}_E = 8,7$.

Les espèces chimiques présentes en solution sont : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_3CO_2^- , Na^+ , H_3O^+ , OH^- . Calculons les concentrations à l'équivalence par la même méthode que dans le 1.2.2.

- $\text{pH} = 8,7$ donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

- K_a donne $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

- $[\text{Na}^+]$ dans le mélange = $\frac{C_b V_{\text{eq}}}{V_a + V_{\text{eq}}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- L'électroneutralité donne : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{Na}^+] = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- Avec la conservation de la matière, on a :

$$\frac{C_a V_a}{V_a + V_{\text{eq}}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

En tenant compte de la concentration en ions OH^- dans le calcul de $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$, et de l'égalité $C_a V_a = C_b V_{\text{eq}}$, on obtient :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{\text{eq}}} - \frac{C_b V_{\text{eq}}}{V_a + V_{\text{eq}}} + [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

En résumé :

Espèce	Concentration finale
H_3O^+	$2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$
OH^-	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
Na^+	$5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
CH_3CO_2^-	$5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Au point d'équivalence, la solution obtenue contient les espèces majoritaires CH_3CO_2^- et Na^+ . C'est une solution d'éthanoate de sodium, solution basique, dont le pH est, par conséquent, supérieur à 7.

1.3.6 Influence des concentrations

Reprenons l'étude expérimentale en utilisant des solutions d'acide éthanóique, de concentration 10^{-1} , 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajoutons respectivement des solutions d'hydroxyde de sodium, de concentrations correspondantes. On remarque, sur ces trois courbes, les caractéristiques observées lors de l'étude précédente (fig. 6) :

- Au départ, les courbes sont incurvées. Elles le sont d'autant plus que la solution est plus concentrée.

- Les courbes se rejoignent toutes au point F de demi-équivalence. Les solutions ont, en ce point, le même pH, égal au pK_a du couple acide éthanóique/ion éthanóate.

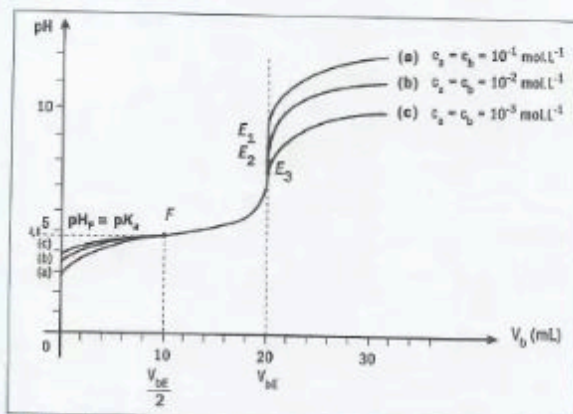


Fig. 6. Courbe représentant $\text{pH} = f(V_b)$ influence des concentrations. Le saut de pH est plus important quand les concentrations augmentent

- Les pH des points d'équivalence E dépendent de la concentration. Toujours supérieurs à 7, ils s'en rapprochent quand les solutions d'acide et de base sont plus diluées.
- Le saut de pH au voisinage de l'équivalence est nettement plus faible. Il diminue lorsque la dilution augmente.

2 RÉACTION ENTRE UNE BASE FAIBLE ET UN ACIDE FORT

Une étude symétrique, concernant l'action d'une base faible comme l'ammoniac NH_3 , sur un acide fort comme HCl , conduit à des résultats généraux équivalents. Les conditions expérimentales sont identiques. L'allure générale de la courbe est, en quelque sorte, équivalente à la courbe inverse de celle définie précédemment. Nous allons étudier la réaction entre une base faible (solution d'ammoniac) et un acide fort (solution d'acide chlorhydrique) à l'aide de l'exercice ci-dessous.

EXERCICE D'APPLICATION

Dans un bécher, on introduit $V_0 = 20$ mL d'une solution aqueuse d'ammoniac, de concentration C_0 inconnue. On ajoute, à l'aide d'une burette, un volume V_a (en mL), d'une solution acide chlorhydrique à $C_a = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient le tableau de mesures suivant :

V_a (mL)	0	6	10	12	14	14,2	14,4	14,5
pH	11,1	9,5	9	8,6	7,7	7	6,5	6
V_a (mL)	14,8	15	15,2	15,6	16	18	20	30
pH	5	4	3,5	2,8	2,6	2,2	2	1,6

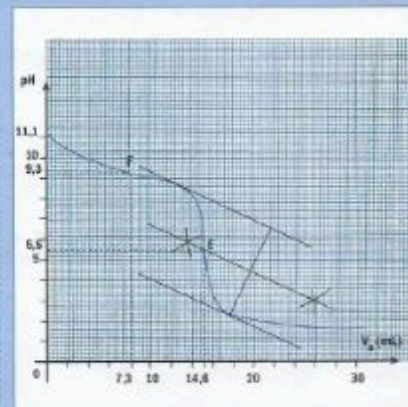
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique.
- Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_a)$ avec les échelles suivantes :
 - 0,5 cm pour $V_a = 1$ mL en abscisses,
 - 1 cm pour l'unité de pH en ordonnées.
 Préciser ses différentes parties.
- Déduire de cette courbe :
 - les coordonnées du point d'équivalence,
 - la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acide-base conjugué concerné,
 - Calculer la concentration C_0 de la solution d'ammoniac.
- Expliquer pourquoi la solution est acide à l'équivalence.

SOLUTION

- Il s'agit de la réaction, en solution aqueuse, d'un acide fort sur une base faible :

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$$
 Cette réaction est pratiquement totale.

2. Tracé de la courbe



- La courbe présente quatre parties distinctes :
- une première partie correspond à : $0 \text{ mL} \leq V \leq 4 \text{ mL}$ dans laquelle le pH diminue assez vite de 11,1 à 10.
 - une deuxième partie correspond à : $4 \text{ mL} < V < 12 \text{ mL}$ dans laquelle le pH varie peu (de 10 à 8,6). Les coefficients directeurs des tangentes à la courbe sont faibles. La courbe présente un point d'inflexion,
 - une troisième partie correspond à : $12 \text{ mL} < V < 18 \text{ mL}$ dans laquelle le pH varie considérablement (de 8,6 à 2,2). Pour pH compris entre 7,7 et 3,5, c'est la zone d'équivalence avec un deuxième point d'inflexion,
 - une quatrième partie, correspondant à : $V > 18 \text{ mL}$, dans laquelle le pH diminue peu (de 2,2 à 1,6 pour $V_a = 30 \text{ mL}$).

3. On détermine
3.1. À l'aide de tangentes, le $\text{p}K_a$ (5,5).
3.2. À la dilution, égal à $\frac{V_a}{2}$.
verticale : le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
3.3. À l'équivalence, les solutions sont

• La réaction est forte et
- $\text{AH} + \text{B}$
- à l'équivalence, le pH est le $\text{p}K_a$
- à la fin, la solution est faible.

ACTIVITÉS

MATÉRIEL

- Une solution d'acide chlorhydrique
- Une solution d'ammoniac
- Une solution d'acide chlorhydrique
- Des solutions d'acide chlorhydrique
- Une solution d'ammoniac
- Des solutions d'acide chlorhydrique
- Des solutions d'ammoniac
- Une solution d'acide chlorhydrique
- Une solution d'ammoniac

si en rappro-
che augmente.

fort comme
tailure g n -
ment. Nous
l'acide chlor-

3. On déduit de cette courbe :

3.1   l'équivalence, E, point obtenu par la méthode des tangentes, $V_{\text{E}} = 14,6$ mL et $\text{pH}_{\text{E}} = 5,5$. Donc, E (14,6 mL ; 5,5).

3.2   la demi-équivalence, le volume d'acide versé est égal à $\frac{V_{\text{E}}}{2} = 7,3$ mL, ce qui correspond, par une projection

verticale sur la courbe, au point de $\text{pH} = \text{pK}_a = 5,3$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

3.3   l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques $n_{\text{NH}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ donc :

$$C_0 V_0 = C_0 V_{\text{E}} ; C_0 = \frac{C_0 V_{\text{E}}}{V_0}$$

$$\text{AN} : C_0 = \frac{0,14 \times 14,6}{20} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

4.   l'équivalence, les ions H_3O^+ et l'ammoniac NH_3 ont été introduits en quantité égale. La solution obtenue contient en majorité des ions NH_4^+ et des ions indifférents Cl^- . C'est une solution de chlorure d'ammonium, solution acide puisque l'ion NH_4^+ est un acide. Le pH en E est donc inférieur à 7.

L'essentiel

- La réaction entre un acide faible AH et une base forte est quasi totale :
 - $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
 -   l'équivalence E du dosage d'un acide faible, $n_{\text{AH (residu)}} = n_{\text{OH}^- \text{ en E}}$ soit $C_0 V_0 = C_0 V_{\text{E}}$
 -   l'équivalence, la solution obtenue est basique et le pH en E est supérieur à 7.
 -   la demi-équivalence F du dosage d'un acide faible, $\text{pH} = \text{pK}_a$ de l'acide faible.
- La réaction entre une base faible B et un acide fort est quasi totale :
 - $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 -   l'équivalence E du dosage d'une base faible, $n_{\text{B (residu)}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ en E}}$ soit $C_0 V_0 = C_0 V_{\text{E}}$
 -   l'équivalence, la solution obtenue est acide et le pH en E est inférieur à 7.
 -   la demi-équivalence F du dosage d'une base faible, $\text{pH} = \text{pK}_b$ de la base faible.

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL :

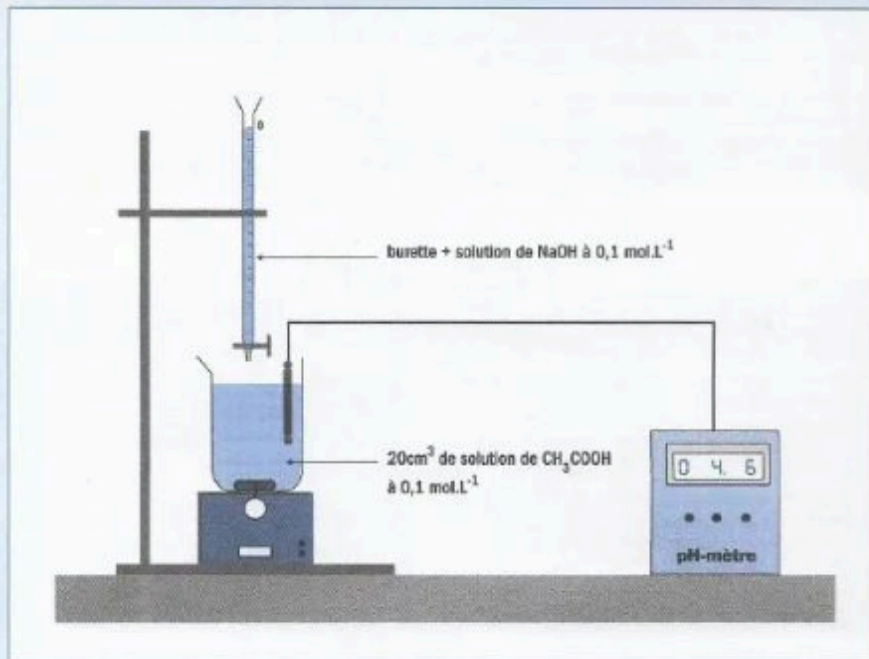
- Un pH-mètre préalablement étalonné.
- Un support sur pied pour électrodes du pH-mètre.
- Une pipette jaugée de 20 mL.
- Une éprouvette à jupette.
- Des fioles jaugées de 100 mL.
- Une poubelle à eau.
- Des béchers de 100 mL.
- De l'eau distillée.
- De l'acide  thanoique de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- De l'hydroxyde de sodium $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une burette.
- Un agitateur magnétique (ou tige de verre).
- Du papier jaugé.

OBJECTIF

- Trouver un invariant du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ en suivant l'évolution du pH de la solution d'acide  thanoique lorsqu'on y verse une solution d'hydroxyde de sodium.

RECHERCHE DU pK_a DU COUPLE CH_3COOH/CH_3COO^-

1. Dispositif expérimental



2. Manipulation

2.1 Opérations préliminaires

- Rincer la burette à l'eau distillée, puis avec la solution d'hydroxyde de sodium (soude).
- Remplir la burette de la solution de soude.
- Ajuster au zéro le niveau de la solution dans la burette.
- Prélever 20 cm³ d'acide éthanoïque à l'aide de la pipette jaugée et laisser couler son contenu dans un bécher propre et sec.

2.2 Mesure du pH

- Le pH-mètre étant étalonné, rincer soigneusement les électrodes à l'eau distillée et les sécher avec du papier Joseph.
- Laisser couler un volume V_0 de soude dans le bécher.
- Actionner l'agitateur magnétique pour homogénéiser le mélange, puis l'arrêter.
- Plonger, avec précaution, les électrodes du pH-mètre dans le mélange.
- Relever la valeur du pH obtenu.
- Recommencer les opérations en ajoutant, à chaque fois, un peu de solution de soude (éviter surtout le contact de l'agitateur avec les électrodes).

2.3 Tabl
Complét

V_0 de N (cm ³)
pH
$X = V_0/V$
$\log \left(\frac{X}{1-X} \right)$

3. Explic

- À parti
exploit
- Contin
- Tracer
- Montre
- En déc



Vérif

- 1 Quelle
ration du p
- 2 Défini
l'équivalenc
- 3 Défini
ce point au
- 4 La rée
de sodium e
- 4.1 Limité
- 4.2 Quasi
- 5 Lors di
noïque et un
tation pH = f
- 5.1 Décrois
- 5.2 Croiss
- 5.3 Présen
- 5.4 Présen
- Choisir la (les

2.3 Tableau des mesures

Compléter le tableau suivant :

V_a de NaOH (cm ³)	0	2	4	8	12	16	18	19	19,5	20	20,5	21	25	30	35
pH	3	3,9	4,2	4,6	4,9	5,4	5,9	7	10,8	11,2	11,4	11,6	11,9	12,1	12,2
$x = V_a/V_e$	0	0,13	0,21	0,41	0,62	0,83	0,93	0,98							
$\log \left(\frac{x}{1-x} \right)$		-0,82	-0,58	-0,18	0,21	0,68	1,12	1,69							

3. Exploitation des résultats

- À partir du tableau, repérer le volume V_e de solution d'hydroxyde de sodium versé au point d'équivalence en exploitant $x = \frac{V_a}{V_e}$.
- Continuer le calcul de $x = \frac{V_a}{V_e}$ et de $\log \left(\frac{x}{1-x} \right)$ et compléter le tableau.
- Tracer le graphe $\text{pH} = f \left[\log \left(\frac{x}{1-x} \right) \right]$.
- Montrer que $\frac{x}{1-x} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2]_{\text{formé}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{restant}}}$.
- En déduire le $\text{p}K_a$ du couple.

EXERCICES

Vérifions nos connaissances

- Quelles sont les caractéristiques de la courbe de variation du pH lors de la réaction acide faible-base forte ?
- Définissez, dans le cas de la réaction précédente, l'équivalence acido-basique.
- Définir le demi-équivalence et que représente le pH en ce point au cours d'une réaction acide faible-base forte ?
- La réaction de l'acide méthanoïque avec l'hydroxyde de sodium est-elle une réaction :
 - Limitée ?
 - Quasi totale ?
- Lors de la réaction entre une solution d'acide éthanoloïque et une solution d'hydroxyde de sodium, la représentation $\text{pH} = f(V_a)$ est-elle une courbe :
 - Décroissante ?
 - Croissante ?
 - Présentant deux points d'inflexion ?
 - Présentant trois parties caractéristiques ?
 Choisir la (les) bonne(s) réponse(s).

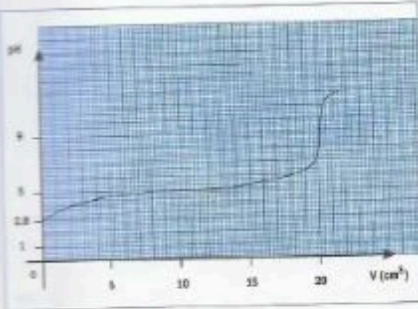
- Répondre par « vrai » ou « faux » et justifier la réponse. À 25 °C, le point d'équivalence d'une réaction entre un acide fort et une base faible a un pH :
 - Égal à 7.
 - Égal au $\text{p}K_a$ du couple.
 - Inférieur à 7.
 - Supérieur à 7.
- À l'équivalence d'une réaction acide fort-base faible, la quantité d'ions H_3O^+ versée est-elle :
 - Égale à la quantité d'ions OH^- existant dans la solution basique initiale ?
 - Égale à la quantité de base introduite dans la solution initiale ?
 Justifier la réponse.
- À l'équivalence d'une réaction acide faible-base forte, la quantité d'ions OH^- versée est-elle :
 - Égale à la quantité d'ions H_3O^+ existant dans la solution acide initiale ?
 - Égale à la quantité d'acide introduite dans la solution initiale ? (Justifier la réponse)
- Quelle particularité présente la courbe $\text{pH} = f(V_a)$ à la demi-équivalence d'une réaction entre l'acide éthanoloïque et l'hydroxyde de sodium ?

Appliquons nos connaissances

10 Afin d'identifier un monoacide carboxylique saturé, on dissout, dans deux litres d'eau, 29,6 g de cet acide. On prélève 10 cm^3 de cette solution auxquels on ajoute un volume V croissant de soude ; on relève le pH en fonction de V . On obtient la courbe ci-dessous.

10.1 Sans calcul, à l'aide de la courbe, déterminer le $\text{p}K_a$ du couple acide-base correspondant. Justifier la réponse.

10.2 Déterminer le rapport $\frac{[B]}{[A]}$ des concentrations molaires volumiques de la forme basique B et de la forme acide A du couple précédent, présents dans la solution acide avant l'addition de la soude. En déduire la concentration molaire de la solution d'acide, sachant que son pH est égal à 2,80.



10.3 Déterminer la masse molaire moléculaire de l'acide utilisé ainsi que son nom et sa formule semi-développée. Données : $M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

11 Deux solutions, S_1 et S_2 , l'une d'acide chlorhydrique et l'autre d'acide monochloroéthanoïque, sont contenues dans des flacons dépourvus d'étiquette. Pour les identifier, on réalise diverses expériences à 25°C :

- On mesure leur pH : pour S_1 : $\text{pH} = 2,15$ et pour S_2 : $\text{pH} = 2,70$.
- On dose $V_a = 10 \text{ cm}^3$ de chaque solution par une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration C_b . L'équivalence est atteinte pour un volume versé égal à $V_{\text{eq}} = 50 \text{ cm}^3$ pour S_1 et $V_{\text{eq}} = 2 \text{ cm}^3$ pour S_2 .
- On dilue dix fois chacune des deux solutions et on mesure le pH : pour S_1 : $\text{pH} = 2,70$ et pour S_2 : $\text{pH} = 3,70$.

11.1 Identifier les solutions.

11.2 Calculer les concentrations de la solution d'acide chlorhydrique, de la solution d'hydroxyde de sodium et de la solution d'acide monochloroéthanoïque.

11.3 Quelle est la base conjuguée de l'acide monochloroéthanoïque ? Calculer le $\text{p}K_a$ du couple.

12 Pour obtenir une solution aqueuse A d'acide monochloroéthanoïque, on dissout 1,89 g de cet acide pur dans la quantité d'eau nécessaire pour compléter à deux litres.

12.1 Quelle est, en mole par litre, la concentration de cette solution ? On donne les valeurs des masses atomiques molaires : $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{H}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

12.2 La mesure du pH de cette solution à 25°C donne la valeur $\text{pH} = 2,5$; que peut-on dire de la force de cet acide ?

12.3 Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau. Calculer le $\text{p}K_a$ du couple correspondant.

12.4 On verse progressivement, dans 100 cm^3 de cette solution A, une solution B d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quel volume V_b de B doit-on verser pour aboutir à l'équivalence ? En déduire le volume à verser pour aboutir à la demi-équivalence. Que vaut alors le pH de la solution ?

13 Un préparateur a réalisé deux solutions acides S_1 et S_2 . L'une contient de l'acide méthanoïque, l'autre de l'acide chlorhydrique. Les étiquettes des flacons portant les indications du nom de l'acide et de sa concentration se sont décollées et ont été perdues.

13.1 Pour retrouver ces indications, on procède à quelques expériences :

- On mesure le pH de chaque solution : pour S_1 : $\text{pH} = 2,5$; pour S_2 : $\text{pH} = 2$.

- On procède au dosage d'un volume $V_a = 25 \text{ cm}^3$ de chaque solution, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration $C_b = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour S_1 , l'équivalence est atteinte après addition d'un volume $V_{\text{eq}} = 30 \text{ cm}^3$.

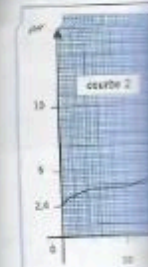
Pour S_2 , l'équivalence est atteinte après addition d'un volume $V_{\text{eq}} = 5 \text{ cm}^3$.

- Calculer les concentrations molaires initiales des solutions S_1 et S_2 .
- Identifier ces solutions en justifiant votre réponse.

13.2 Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

13.3 Quel volume de la solution de soude précédente faudrait-il ajouter à 20 cm^3 de la solution d'acide méthanoïque pour atteindre la demi-équivalence ? Quel sera le pH de la solution obtenue ?

14 On dispose d'un volume $V = 30 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, de concentration C_a , puis d'un volume $V' = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide méthanoïque HCO_2H , de concentration $C'_a = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces solutions, on verse progressivement une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_b = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au cours de ces différentes opérations, on suit au pH-mètre l'évolution du pH du mélange en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium versé. On obtient les courbes 1 et 2 de la figure p. 73.



14.1 Le chlorure d'

a) Écrire l'équation

b) Quelle est la conc

lution chlorhydrique

dium ? En déduire

14.2 a) L'acide m

dans l'eau ?

b) Écrire l'équation

l'eau. Quelle est

c) En partant du

tions des différe

quand on a versé

dans le volume

noïque.

d) En déduire la

acide-base corres

sans calcul ?

15 On fait bas

100 cm^3 d'une

rium, de concen

dissolution est

pH est égal à 8,

que celui de la

15.1 Faire l'ins

sentées dans la

laires (sauf celle

CES EXERCICES

CHIMIE

14.0 Une solution A d'acide méthanoïque pur dans l'eau a un volume de deux litres. La concentration de cette solution est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le pH de cette solution.

14.1 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.2 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.3 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.4 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.5 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.6 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.7 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.8 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.9 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.10 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.11 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

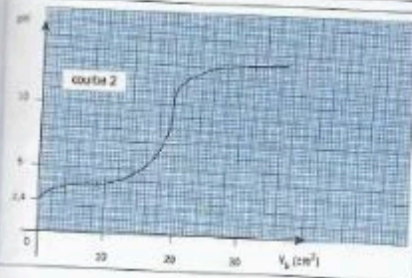
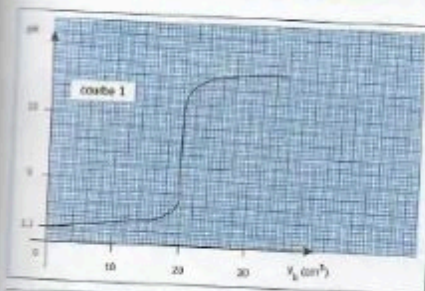
14.12 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.13 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.14 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.15 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.

14.16 On verse 25 cm^3 de cette solution dans un bécher. On ajoute progressivement de l'eau. Calculer le pH de cette solution.



14.1 Le chlorure d'hydrogène est un acide fort.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de HCl avec l'eau.
b) Quelle est la courbe correspondant à la réaction de la solution chlorhydrique avec la solution d'hydroxyde de sodium ? En déduire la concentration C_0 . Justifier.

14.2 a) L'acide méthanoïque est-il un acide fort ou faible dans l'eau ?

b) Écrire l'équation-bilan de la réaction de cet acide avec l'eau. Quelle est sa base conjuguée ?

c) En partant du pH lu sur la courbe, calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution quand on a versé 10 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium dans le volume $V = 20 \text{ cm}^3$ de solution d'acide méthanoïque.

d) En déduire la constante d'acidité K_a et le pK_a du couple acido-base correspondant. Ce résultat était-il prévisible sans calcul ?

15 On fait barboter un courant d'ammoniac NH_3 dans 100 cm^3 d'une solution aqueuse A de chlorure d'ammonium, de concentration molaire $C_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quand la dissolution est terminée, on obtient une solution B dont le pH est égal à 8,6. Le volume de la solution B est le même que celui de la solution A.

15.1 Faire l'inventaire des diverses espèces chimiques présentes dans la solution B. Calculer leurs concentrations molaires (sauf celle de NH_3).

15.2 Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est 9,2. Calculer la concentration molaire en NH_3 dans la solution B. Quel volume d'ammoniac, mesuré dans les conditions normales, a-t-on dissous dans la solution A pour obtenir la solution B ?

16 Soit une amine primaire RNH_2 dans laquelle R est un groupe alkyle.

16.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau.

16.2 On prépare une solution S en dissolvant $m = 2,19 \text{ g}$ de cette amine dans de l'eau, de façon à obtenir un litre de solution. On en prélève un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ que l'on introduit dans un bécher et on y ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en suivant l'évolution du pH au cours de la réaction. On constate une brusque variation du pH correspondant à l'équivalence acido-basique lorsqu'on a versé un volume $V_{\text{eq}} = 30,0 \text{ mL}$ de solution acide.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
b) Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution S et la masse molaire de l'amine.

c) Quelle est la formule brute de cette amine ?
d) Quelle est sa formule semi-développée, sachant que sa molécule possède un carbone asymétrique ? Préciser son nom.

16.3 Sachant que le pH de la solution S vaut 11,7, calculer les concentrations molaires des espèces contenues dans cette solution et en déduire le pK_a du couple acido-base correspondant à cette amine.

$M_{\text{H}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

17 Une solution aqueuse S d'ammoniac NH_3 , de concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a un pH = 10,8.

17.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

17.2 Faire le bilan des espèces chimiques présentes et en déduire la valeur du pK_a du couple acido/base concerné.

17.3 On verse, progressivement, une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans 20 mL de la solution S.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
b) Définir l'équivalence acido-basique et calculer le volume d'acide versé pour l'obtenir.

c) La solution obtenue à l'équivalence est-elle neutre, acide ou basique ? Justifier.

d) Donner l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide versé, en précisant deux ou trois points particuliers.

17.4 On avait préparé 1 litre de la solution S d'ammoniac en utilisant une solution S_0 de concentration $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On dispose de fioles jaugées (100 mL et 1 L) et de pipettes jaugées (5 mL, 10 mL, 20 mL). Indiquer le mode opératoire.

7

DOSAGE DES SOLUTIONS ACIDES
OU BASIQUES - EFFET TAMPON

OBJECTIFS

- ▶ Déterminer la concentration en acide (ou en base) d'une solution commerciale.
- ▶ Apprendre la technique d'un dosage acido-basique.
- ▶ Justifier le choix d'un indicateur coloré.
- ▶ Exploiter une courbe de dosage pH-métrique.
- ▶ Connaître les propriétés d'une solution tampon.



• *Quel est l'intérêt de cette pratique ancienne, certainement encore d'actualité aujourd'hui ?*



Le carbonate de sodium ou natron (produit de l'action de la soude sur un acide faible, l'acide carbonique) était utilisé par les Égyptiens pour l'embaumement des pharaons et des hauts dignitaires.

1 LES DOSAGES

1.1 Généralités

1.1.1 Définition

Doser une espèce chimique présente dans une solution consiste à rechercher la concentration molaire volumique de cette espèce dans la solution.

1.1.2 Principe du dosage

Il convient de faire appel à la réaction qui soit la plus totale possible. Cette réaction doit permettre la détermination aussi précise que possible de l'équivalence (fin de la réaction).

Ainsi :

- La réaction d'une base forte avec un acide fort est une réaction totale et rapide qui se ramène toujours à :



Le volume à l'équivalence est facile à déterminer et la réaction peut être utilisée soit pour doser l'acide fort, soit pour doser la base forte.

- L'action des ions OH^- sur un acide faible HA et l'action des ions H_3O^+ sur une base faible B sont toutes deux des réactions rapides et pratiquement totales. Pour doser l'acide faible HA, l'équation-bilan s'écrit :



La réaction de dosage d'une base faible B a pour équation-bilan :



La relation entre les concentrations molaires des solutions acide et basique à l'équivalence : $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$ permet de calculer la concentration inconnue. Il existe deux moyens pour déterminer l'équivalence : le dosage

colorimétrique
le volume de
réaction se

1.2 Do

Nous avons
du pH de la

1.2.1 Pri

Nous rappellons.

Indicateur

Hélianthine

Bleu de bromocrésol

Phénolphthaleine

Le changement de couleur au cours d'un dosage

1.2.2 Le c

Pour pouvoir effectuer un dosage de virage colorimétrique

1.2.3 Tec

Le matériel

- 1 burette

- 1 pipette

- 3 béchers

- 1 erlenmeyer

- 1 papier filtre

- 1 pissette

- 1 agitateur

Les produits

- Une solution d'acide fort

- Une solution de base forte

- Dans certains cas, un indicateur coloré

On désigne l'ensemble de ces produits par le terme de « solution à doser ».

Précautions

- Se conformer aux règles de sécurité

- Ne pas utiliser de produits corrosifs

- Les béchers doivent être rincés à l'eau distillée

- L'erlenmeyer doit être rincé à l'eau distillée

Manipulation

- Prélever, dans la solution à doser, un volume V_a

- Remplir la burette avec la solution de base forte

- Verser dans l'erlenmeyer le volume V_a de la solution à doser

colorimétrique et le dosage pH-métrique. En fait, déterminer l'équivalence revient à déterminer avec précision le volume V_b de solution basique, par exemple, qu'il faut ajouter à un volume V_a de solution acide pour que la réaction se fasse dans les proportions stœchiométriques.

1.2 Dosage colorimétrique

Nous avons vu, dans le chapitre 5, que les indicateurs colorés ont des couleurs différentes, suivant la valeur du pH de la solution. Il existe ainsi une zone de pH où l'indicateur change de couleur : c'est la zone de virage.

1.2.1 Principe

Nous rappelons, dans le tableau ci-dessous, la zone de virage de trois indicateurs colorés parmi les plus utilisés.

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Phénolphthaleïne	incolore	8,2 – 10,0	rouge violacé

Le changement de couleur d'un indicateur coloré peut donc permettre de déterminer le point d'équivalence au cours d'un dosage acido-basique. Dans ce cas, on dit qu'on a effectué un dosage colorimétrique.

1.2.2 Le choix de l'indicateur

Pour pouvoir utiliser un indicateur coloré au cours d'un dosage colorimétrique, il faut choisir celui dont la zone de virage contient le pH du point d'équivalence.

1.2.3 Technique du dosage

Le matériel

- 1 burette graduée et son support,
- 1 pipette jaugée (à 2 traits),
- 3 béchers marqués 0, I et II,
- 1 erlenmeyer,
- 1 papier filtre (ou papier Joseph),
- 1 pissette en polyéthylène contenant de l'eau distillée,
- 1 agitateur magnétique.

Les produits utilisés

- Une solution d'un acide ou d'une base A dont la concentration est à déterminer.
- Une solution d'une base ou d'un acide B dont la concentration est connue.
- Dans certains cas : un indicateur coloré.

On désignera par solution I la solution à verser dans la burette et par solution II la solution à verser dans l'erlenmeyer (à l'aide de la pipette). Le bécher marqué 0 sera utilisé pour le rinçage et la mise au zéro de la burette.

Précautions à prendre

- Se conformer aux instructions qui vous sont données par le professeur.
- Ne pas oublier de rincer burette et pipette à l'eau distillée puis avec la solution avant emploi.
- Les béchers I et II doivent être propres et secs.
- L'erlenmeyer doit être rincé à l'eau distillée avant chaque dosage.

Manipulation

- Prélever, dans les béchers I et II, les quantités nécessaires de solutions I et II.
- Remplir la burette avec la solution I. Effectuer la mise au zéro de la graduation en utilisant le bécher 0 déjà utilisé pour le rinçage. Jeter ensuite son contenu.
- Verser dans l'erlenmeyer la solution II prélevée à la pipette jaugée (fig. 1).

Entraîner, par un jet d'eau distillée, les gouttelettes de solution qui pourraient adhérer aux parois de l'érienmeyer.

- Ajouter dans l'érienmeyer, si nécessaire, un indicateur coloré convenablement choisi (fig. 2).
- Dosage : il consiste à faire couler un certain volume de la solution I (burette) dans un volume connu de la solution II placé dans l'érienmeyer.

Pratique du dosage

Il est nécessaire d'effectuer 3 dosages successifs :

1^{er} dosage : approximatif

Il a pour but de rechercher l'ordre de grandeur du volume V_1 , à verser à l'aide de la burette. Pour cela, verser la solution cm³ par cm³, tout en mélangeant à l'aide de l'agitateur magnétique, jusqu'à obtention du changement de coloration attendu (fig. 3). Ce changement de coloration se produira pour un volume V_1 versé compris entre x et $(x + 1)$ cm³ tel que : $x < V_1 < (x + 1)$

2^e dosage : précis

- Verser directement dans l'érienmeyer contenant la solution II prélevée le volume x précédemment déterminé, tout en mélangeant.
- Poursuivre le dosage en versant la solution I goutte à goutte et en assurant une agitation régulière.
- Arrêter de verser la solution I dès l'observation du changement de coloration attendu, à une goutte près. Noter le volume X_1 versé.

3^e dosage : précis

Il permet de vérifier le résultat du deuxième dosage. Opérer comme précédemment. Noter le volume X_2 versé.

Résultat du dosage

Calculer le volume moyen :

$$V_1 = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

1.3 Dosage pH-métrique

1.3.1 Principe

Dans un bécher, on place, par exemple, un volume V_0 d'une solution d'acide, de concentration C_0 inconnue, à doser ; à l'aide d'une burette, on ajoute, par petites portions, une solution de base, de concentration C_1 connue. On mesure les valeurs du pH correspondant à l'ajout du volume V_1 de solution de base.

De la courbe $\text{pH} = f(V_1)$, on détermine le point d'équivalence E par la méthode des tangentes parallèles.

1.3.2 Technique du dosage

Matériel

- 1 burette graduée et son support,
- 1 pipette jaugée (à 2 traits),
- 1 bécher de 200 mL,
- 1 papier filtre,
- 1 pissette à eau distillée,
- 1 pH-mètre,
- 1 agitateur magnétique.

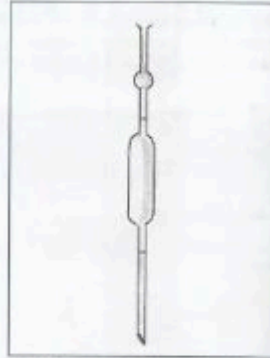


Fig. 1. Pipette jaugée à deux traits. Elle sert à mesurer un volume précis.

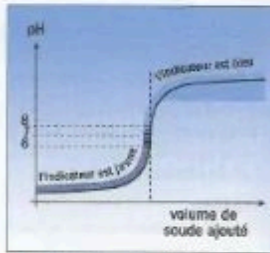


Fig. 2. Le bleu de bromothymol est un excellent indicateur de fin de réaction dans le dosage de l'acide chlorhydrique-soude.

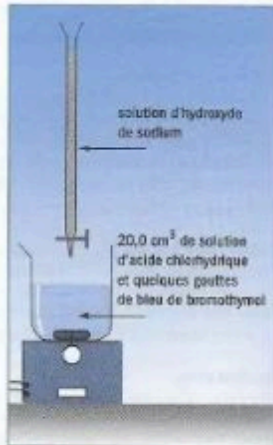


Fig. 3. Dosage colorimétrique

Manipulation

- À l'aide de...
- Verser cette...
- de l'eau dist...
- dans la solu...
- Remplir le...
- connue, puis...
- Étalonner le...
- Plonger les...
- Régler l'agit...
- Relever le p...
- base.

2 S

2.1 Prop

- Une solution...
- varie peu le...
- diminue pas...
- augmente p...

2.2 Com

Lors de la réa...
montré qu'à l...
L'espèce acid...
de la réaction

2.3 Prép

Pour préparer...
le pK_a est ég...

1^{er} méthode

Réaction d'un...
formée en sa...

2^e méthode

Réaction d'un...
formée en so...

3^e méthode

Mélange équil...
tration ; le pH

2.4 Intér

2.4.1 En chi

- étalonnage c...
- contrôle stric

2.4.2 En bio

Des médicame...

Manipulation

- À l'aide de la pipette, prélever le volume V_a d'acide à doser.
- Verser cette quantité dans le bécher, en y ajoutant, si nécessaire, de l'eau distillée pour que les électrodes trempent correctement dans la solution (fig. 4).
- Remplir la burette de la solution de base, de concentration connue, puis effectuer la mise à zéro de la graduation.
- Étalonner le pH-mètre.
- Plonger les électrodes, avec précaution, dans la solution.
- Régler l'agitateur magnétique à une vitesse modérée.
- Relever le pH du mélange après chaque ajout de la solution de base.

2 SOLUTION TAMPON

2.1 Propriétés

Une solution tampon est une solution aqueuse dont le pH :

- varie peu lors d'une dilution,
- diminue peu lors d'une addition modérée d'acide fort,
- augmente peu lors d'une addition modérée de base forte.

2.2 Composition

Lors de la réaction d'un acide faible avec une base forte, ou d'une base faible avec un acide fort, nous avons montré qu'à la demi-équivalence, le pH est égal au pK_a du couple acide/base en présence dans la solution. L'espèce acide et l'espèce basique du couple y sont en quantité égale, $[acide] = [base]$. Cette zone particulière de la réaction est appelée « zone tampon ».

2.3 Préparation

Pour préparer une solution tampon de pH donné, il faut chercher, dans les tables, un couple acide/base dont le pK_a est égal ou voisin du pH cherché. On dispose de trois méthodes pour la préparation.

1^{re} méthode

Réaction d'un acide faible avec une base forte jusqu'à la demi-équivalence. La moitié de l'acide est alors transformée en sa base conjuguée ; le pH de la solution obtenue est égal au pK_a de l'acide faible.

2^e méthode

Réaction d'une base faible avec un acide fort jusqu'à la demi-équivalence. La moitié de la base faible est transformée en son acide conjugué ; le pH de la solution obtenue est égal au pK_b de la base faible.

3^e méthode

Mélange équimolaire d'une solution d'acide faible avec une solution de sa base conjuguée de même concentration ; le pH de la solution obtenue est égal au pK_a du couple acide/base faible présent.

2.4 Intérêt d'une solution tampon

2.4.1 En chimie

- étalonnage de pH-mètres,
- contrôle strict de pH en oxydo-réduction.

2.4.2 En biologie

Des médicaments sont tamponnés pour favoriser les réactions enzymatiques dans le sang.

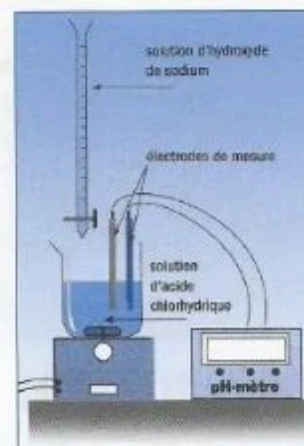


Fig. 4. Dosage pH-métrique

L'essentiel

- Dans le dosage d'un volume V_a d'une solution aqueuse d'un acide (ou d'une base) A, de concentration C_a inconnue, par une solution aqueuse, de concentration connue C_b d'une base B (ou d'un acide), l'équivalence correspond à la situation : quantité A (présente initialement) = quantité B (versée)

$$C_a V_a = C_b V_{\text{eq}}$$

V_{eq} est le volume de la solution B versé à l'équivalence. La réaction acido-basique doit être totale.

Ce résultat s'obtient par un suivi pH-métrique (dosage pH-métrique) ou par le virage d'un indicateur coloré (dosage colorimétrique).

- Lorsque, dans une solution aqueuse, l'acide faible et la base conjuguée sont en quantité égale, la solution obtenue est une solution tampon. Le pH d'une solution tampon est très peu sensible à la dilution ou à une addition modérée d'acide fort ou de base forte.

FIGHE MÉTHODE

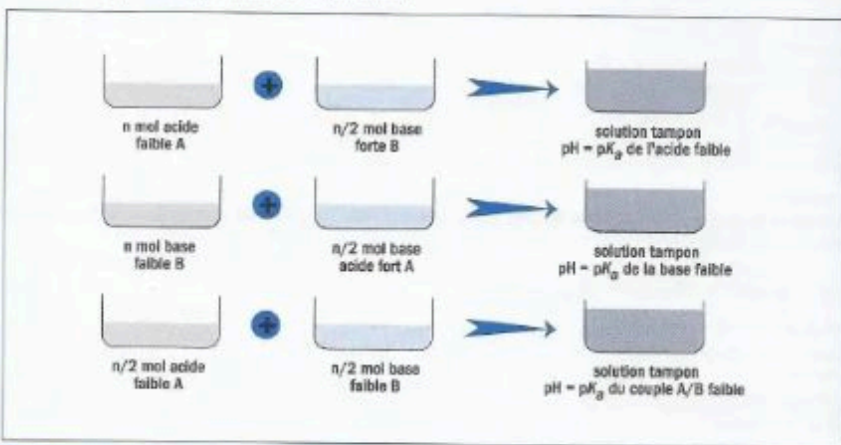
Préparation d'une solution tampon

Rappelons que, pour obtenir une solution tampon de pH égal au pK_a d'un couple acide/base, on peut ajouter une solution de base forte à une solution d'acide faible (ou une solution d'acide fort à une solution de base faible) de façon à atteindre le point de demi-équivalence.

Nous choisissons de préparer, par exemple, 150 mL de solution tampon, constituée d'un mélange acide éthanóique/ion éthanóate à $\text{pH} = \text{p}K_a \approx 4,8$. On peut :

- soit ajouter 100 mL (volume V) de solution d'acide éthanóique à 50 mL (volume V/2) de solution d'hydroxyde de sodium, de même concentrations molaires.
- soit ajouter 100 mL (V) d'éthanóate de sodium à 50 mL (V/2) d'acide chlorhydrique, de même concentrations molaires.
- soit ajouter 75 mL de solution d'acide éthanóique à 75 mL de solution d'éthanóate de sodium, de même concentrations molaires.

Toutes ces préparations peuvent se résumer ainsi :



ACTIV

MATÉRI

- Une pipette
- Une fiole
- Un agitateur
- Une balance
- Une pissette
- Des fioles
- Une pissette
- Des fioles
- Eau distillée
- Une solution
- Une solution
- Un indicateur

DOSAGE

1. Dispositif

2. Manipulation

- ATTENTION !
- Se servir avec précaution
 - Se rappeler de la dilution sur une volume

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL :

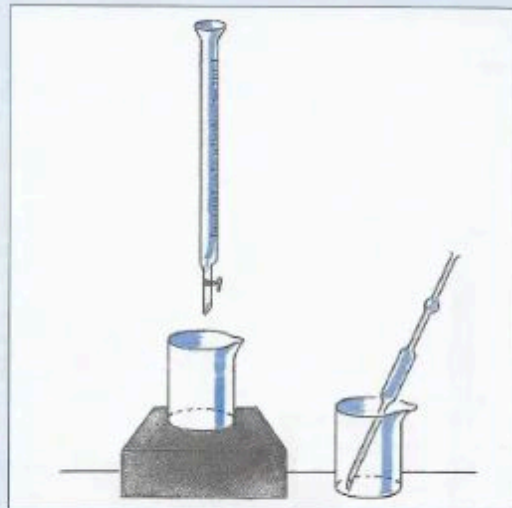
- Une éprouvette graduée de 10 cm³,
- Une burette graduée,
- Un agitateur magnétique,
- Une pipette jaugée de 10 mL,
- Une poire à pipeter,
- Des fioles jaugées de 100 mL,
- Une pissette à eau,
- Deux béchers ou erlenmeyers de 100 mL et 50 mL,
- Eau distillée,
- Une solution commerciale d'acide sulfurique,
- Une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol.L⁻¹,
- Un indicateur coloré : bleu de bromothymol.

OBJECTIFS

- ▶ Déterminer la concentration d'une solution acide (ou basique) prise dans le commerce.
- ▶ Effectuer un dosage volumétrique acido-basique en réalisant une dilution.
- ▶ Apprendre surtout à utiliser correctement le matériel de chimie.

DOSAGE D'UNE SOLUTION COMMERCIALE D'ACIDE SULFURIQUE

1. Dispositif expérimental



Trois accessoires indispensables pour un dosage : la burette, le bécher, la pipette

2. Manipulation

ATTENTION !

- Se servir d'une poire à pipeter pour aspirer ou refouler la solution dans une pipette.
- Se rappeler qu'il ne faut jamais verser l'eau sur de l'acide concentré. C'est l'acide qu'il faut verser lentement sur un volume d'eau important.

2.1 Préparation de la solution destinée au dosage

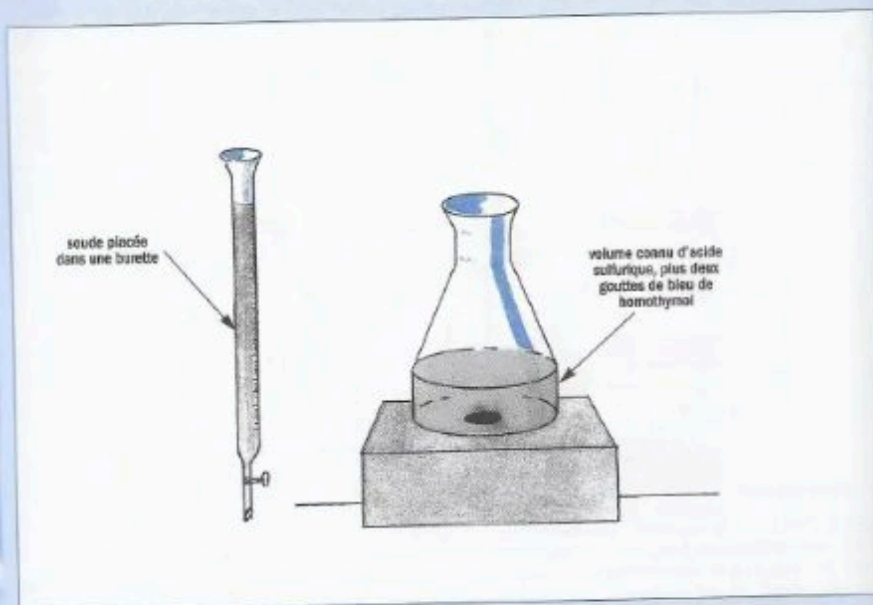
- Prélever, à l'aide d'une éprouvette graduée, 5,6 mL de la solution commerciale d'acide sulfurique.
- Verser ce volume dans une fiole jaugée de 100 mL contenant déjà de l'eau (mesure de sécurité).
- L'étendre à 100 mL après avoir rincé le récipient qui a servi au prélèvement et verser les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. On obtient ainsi la solution A.
- On désignera par B la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2 Dosage de la solution A au moyen de B

- Placer, dans l'erenmeyer de 100 mL, 10 mL de la solution A (mesurée à la pipette jaugée) ; y ajouter 2 gouttes de bleu de bromothymol.
- Remplir la burette avec la solution B d'hydroxyde de sodium.
- Effectuer la mise à zéro de la burette.
- Procéder au dosage en ajoutant progressivement la solution B, tout en agitant le contenu de l'erenmeyer.
- Effectuer un premier dosage rapide pour déterminer approximativement le volume de B nécessaire au virage de l'indicateur.
- Recommencer l'opération pour obtenir le virage à la goutte. Noter le volume V_{eq} ainsi déterminé.

3. Exploitation des résultats

- Calculer, à partir du volume V_{eq} à l'équivalence, la concentration C_A de la solution A dosée.
- En déduire la concentration C en acide sulfurique de la solution commerciale.
- Vérifier le résultat obtenu avec les indications fournies sur l'étiquette du produit commercial. (densité $d = 1,83$; teneur en masse d'acide sulfurique : 95 %).
- Masse molaire : $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g.mol}^{-1}$.



EXE

Vérification

1. Quelle est la teneur en masse de toutes les espèces chimiques dans une solution de chlorure de sodium ?
2. Quelle précipité est formé par un indicateur coloré ?
3. À quoi sert l'indicateur coloré ?
4. La mesure du pH peut-elle nous permettre de connaître la concentration de cette acide ?
5. À une solution de chlorure de sodium, on ajoute de l'acide chlorhydrique. La solution devient-elle plus acide ?
6. Pourquoi doit-on utiliser une quantité précise de réactifs ?
7. On désire titrer une solution d'acide chlorhydrique avec une solution de soude de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
7.1. Comment doit-on procéder ?
7.2. Quel est le pH à l'équivalence ?
7.3. Quelles sont les espèces chimiques présentes à l'équivalence ?
8. Au cours d'un titrage, un élève doit préparer une solution de chlorure de sodium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de chlorure de sodium de même concentration.
8.1. Expliquez-lui comment procéder.
8.2. Quel sera le pH de la solution ?
9. Que se passe-t-il lors d'un titrage ?

Appliquons

10. On dispose d'une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
a) Donner la définition du pH.
b) Déterminer les espèces chimiques présentes dans cette solution.

EXERCICES

CHIMIE

Vérifions nos connaissances

- 1 Quelle est la détermination expérimentale fondamentale de toutes les méthodes de dosage ?
- 2 Quelle précaution doit-on observer pour le choix d'un indicateur coloré dans un dosage ?
- 3 À quoi sert un dosage acido-basique ?
- 4 La mesure du pH d'une solution acide ou basique peut-elle nous permettre de déterminer la concentration molaire de cette solution ?
- 5 À une solution d'acide faible HA, on ajoute de l'acide chlorhydrique. La concentration molaire en ion A⁻ va-t-elle augmenter ou diminuer ?
- 6 Pourquoi doit-on introduire un indicateur coloré en petite quantité dans la solution dont on veut déterminer le pH ?
 - 7.1 Comment doit-on procéder ?
 - 7.2 Quel est le pH de la solution tampon ?
 - 7.3 Quelles sont ses propriétés ?
 $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$
- 8 Au cours d'une séance de travaux pratiques, une élève doit préparer une solution tampon à partir d'une solution de chlorure d'ammonium, de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration.
 - 8.1 Expliquez-lui comment elle doit s'y prendre.
 - 8.2 Quel sera alors le pH de la solution ?
- 9 Que se passe-t-il si, dans un dosage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium, on utilise, comme indicateur coloré, de l'hélianthine ?

Appliquons nos connaissances

- 10
 - 10.1 On dispose d'une solution aqueuse d'ammoniac, de concentration molaire volumique $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH de cette solution est de 10,6 à 25 °C.
 - a) Donner la définition d'une base faible en solution aqueuse.
 - b) Déterminer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
 - 10.2 a) On mélange $V_1 \text{ cm}^3$ de la solution d'ammoniac précédente à un volume $V_2 = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution de chlorure d'ammonium, de concentration molaire volumique $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer le volume V_1 afin que le pH du mélange soit égal au pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. On négligera les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- devant celles des ions Cl^- . Justifier l'approximation précédente a posteriori.
 - b) Comment appelle-t-on une telle solution ? Quelles en sont les propriétés ?
- 11
 - 11.1 L'éthylamine est une base faible, appartenant au couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.
 - a) Donner la définition d'une base faible.
 - b) Écrire l'équation de la réaction de l'éthylamine avec l'eau.
 - 11.2 On mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'éthylamine, de concentration $C_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec un volume V_2 d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de concentration $C_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le mélange a un pH égal à 10.
 - a) Énumérer les espèces chimiques présentes dans ce mélange et calculer ou exprimer, en fonction de V_2 , leurs concentrations molaires, en supposant négligeables $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant les autres concentrations.
 - b) Exprimer le rapport $\frac{[\text{forme basique}]}{[\text{forme acide}]}$ du couple, en déduire la valeur numérique de V_2 .
 - c) Justifier les approximations imposées par le texte dans les questions précédentes.
 - d) Pour quelle valeur de V_2 le pH du mélange serait-il égal au pK_a du couple ? Citer une autre méthode permettant d'obtenir la même solution de $\text{pH} = pK_a$. Quelles sont les propriétés de cette solution ?

Données : température : 25 °C
 pK_a du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ = 10,8$
 $K_a = 10^{-14}$

- 12 Toutes les solutions sont à 25 °C.
Données : masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
 $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{Cl}} = 35,5$
Matériel disponible au laboratoire :
 - pH-mètre,
 - fioles jaugées de 100 mL, 200 mL, 500 mL et 1000 mL,
 - burettes graduées de 25 mL et 50 mL,
 - pipettes jaugées de 1 mL, 5 mL, 10 mL et 20 mL,
 - béchers et erlenmeyers.Soit une solution S d'acide méthanoïque contenue dans un flacon portant les indications :
 - masse volumique : $1,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,
 - pourcentage en masse d'acide pur : 98 %.

EXERCICES

LES

12.1 Calculer la concentration molaire théorique C , en mol.L^{-1} , de la solution S .

12.2 Afin de déterminer la concentration réelle de cette solution, on prépare, à partir de S , une solution S_1 , de concentration molaire théorique $C/100$.

a) Décrire, en précisant le matériel utilisé, les opérations nécessaires à l'obtention d'un volume $V = 1 \text{ L}$ de la solution S_1 .

b) On dose alors un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_1 par de l'hydroxyde de sodium, de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence de phénolphthaléine. Le changement de teinte de l'indicateur coloré a lieu pour un volume d'hydroxyde de sodium versé $V_2 = 24,4 \text{ mL}$. Faire le schéma annoté (nom du matériel, nom des solutions, etc.) de l'ensemble des dispositifs de dosage. Écrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lors du dosage. Déterminer la valeur de la concentration C_1 de la solution S_1 . En déduire la valeur de la concentration réelle de la solution S et la comparer à la valeur théorique.

12.3 Soit à préparer un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution S_2 d'acide méthanoïque, de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le volume V_1 de solution S_1 nécessaire.

12.4 La mesure du pH de la solution S_2 est 2,3. Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1} , des diverses espèces chimiques présentes en solution. En déduire une valeur approchée du $\text{p}K_a$ du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

12.5 On désire préparer 60 mL d'une solution S_3 de $\text{pH} = 3,6$. Pour cela, on dispose de solutions de même concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

- solution S_4 ,
- solution de méthanoate de sodium,
- solution d'hydroxyde de sodium,
- solution d'acide chlorhydrique.

a) Proposer, sans calcul, deux modes opératoires simples permettant d'obtenir ce résultat. Indiquer les volumes des solutions à utiliser.

b) Indiquer brièvement trois expériences permettant de vérifier les propriétés de la solution S_3 .

13 Les solutions étudiées sont à 25°C .

13.1 Une solution aqueuse A d'acide éthanóique, de concentration molaire volumique égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un $\text{pH} = 3,4$. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire le $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

13.2 Une solution aqueuse B d'éthanoate de sodium, de concentration molaire volumique égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 8,4. Retrouver la valeur du $\text{p}K_a$.

13.3 On veut préparer une solution tampon.

- a) Rappeler ce qu'est une solution tampon.
b) Quel volume X de B faut-il ajouter à $0,2 \text{ L}$ de A pour obtenir une solution tampon ? Justifier la réponse.

14 On dose, par pH-métrie, 20 cm^3 d'une solution d'un monoacide carboxylique de formule générale AH , de concentration molaire volumique initiale inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On note les résultats :

$V_b(\text{mL})$	0	2	4	6	8	10	11	12
pH	2,65	3,2	3,6	3,7	4	4,2	4,2	4,3

$V_b(\text{mL})$	14	16	18	18,5	19	19,4	19,8	20
pH	4,45	4,7	5,05	5,15	5,3	5,5	5,75	6,45

$V_b(\text{mL})$	20,2	20,4	20,6	21	23	25	29
pH	6,7	9,1	10,35	11	11,45	11,6	11,75

14.1 Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume de base versé. L'allure de la courbe indique-t-elle la présence d'un acide fort ou d'un acide faible ? Pourquoi ? Déterminer graphiquement le point d'équivalence. Calculer la concentration molaire initiale de l'acide.

14.2 Quels indicateurs colorés peut-on utiliser pour déterminer le point d'équivalence ?

14.3 Trouver, graphiquement, la valeur du $\text{p}K_a$ de l'acide dosé. En déduire la valeur du K_a . Identifier cet acide dans le tableau ci-dessous.

Acide	Méthanoïque	Éthanoïque	Monophénylméthanoïque
K_a	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$

15 Une solution d'un acide carboxylique saturé, de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH de 2,9 à 25°C .

15.1 Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution et vérifier que le $\text{p}K_a$ du couple acide-base est égal à 3,74.

15.2 Sachant que, pour préparer 500 mL de cette solution, il a fallu dissoudre dans l'eau 0,23 g d'acide pur, calculer la masse molaire de cet acide carboxylique. Donner sa formule et son nom. On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M_H = 1$; $M_C = 12$; $M_O = 16$.

15.3 20 cm^3 de la solution d'acide précédente sont dosés par une solution de soude, de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume de soude faut-il verser pour être à l'équivalence ?

15.4 Pour effectuer le dosage précédent, un expérimentateur utilise un indicateur coloré, l'hélianthine. Lorsque celui-ci vire du rouge au jaune, le pH du mélange est 4,4. L'expérimentateur émet cinq hypothèses :

- je suis avant la demi-équivalence,
- je suis à la demi-équivalence,
- je suis entre la demi-équivalence et l'équivalence,
- je suis à l'équivalence,
- j'ai dépassé le point d'équivalence.

Parmi ces hypothèses, laquelle retiendrez-vous et pourquoi ?

15.5 Quel volume de soude a-t-il alors versé ?



1 GÉ

1.1 Définition

En classe de préparatoire, certains comportent

Un alcool est un

Le groupe hydroxyle

Exemples d'alcool

le méthanol

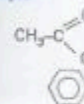
l'éthanol

le propan-1-ol

Remarque

Le groupement hydroxyle

Exemple



... solution d'un
... de concen-
... une solution
... molaire

11	12
4,2	4,3
19,8	20
5,75	6,45
29	
11,75	

... fonction du vo-
... ndique-t-elle le
... ? Pourquoi ?
... ence. Calculer
... er pour déter-
... pK_a de l'acide
... acide dans le
... yléthanoïque
... $3 \cdot 10^{-5}$

... saturé, de
... 2,9 à 25 °C.
... de toutes les
... que le pK_a du
... cette solution,
... ut, calculer la
... onner sa for-
... molaires ato-
... 16.
... te sont dosés
... 10^{-2} mol.L⁻¹.
... équivalence ?
... xpérimenta-
... Lorsque celui-
... nge est 4,4.

... ence,
... et pourquoi ?

OBJECTIFS

- Connaître les trois classes d'alcool.
- Connaître les méthodes de préparation des alcools.
- Connaître les produits d'oxydation des alcools.



Cette image présente diverses réalisations d'un composé chimique. Lequel ?
 • À quelle famille appartient ce composé ?
 • Quelles sont ses propriétés chimiques ?

1 GÉNÉRALITÉS

1.1 Définition

En classe de première, nous avons rencontré des composés organiques oxygénés. Parmi ces composés, certains comportent un groupement hydroxyle (OH) lié à un carbone tétraédrique. Ce sont des alcools.

Un alcool est une molécule organique comportant un groupement hydroxyle lié à un atome de carbone tétraédrique.

Le groupe hydroxyle (OH) caractérise la fonction de l'alcool. Le carbone auquel il est lié est appelé carbone fonctionnel. On peut représenter les alcools par la notation R-OH.

Nous nous limitons aux alcools saturés pour lesquels le radical R est un radical alkyle (C_nH_{2n+1}-). La formule générale des alcools saturés est donc : C_nH_{2n+2}O.

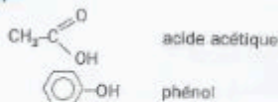
Exemples d'alcools

- Le méthanol CH₃OH
- L'éthanol C₂H₅OH ou CH₃-CH₂-OH
- Le propan-1-ol C₃H₇OH ou CH₃-CH₂-CH₂-OH

Remarque

Le groupement hydroxyle apparaît dans d'autres molécules mais qui ne sont pas des alcools.

Exemple



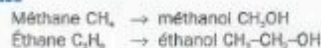
On note que, dans ces composés, le carbone fonctionnel n'est pas tétraédrique.

1.2 Nomenclature

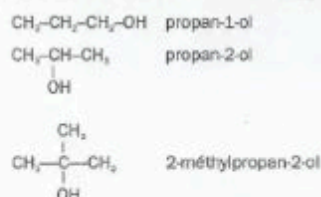
Réalisons à l'aide de modèles moléculaires, les molécules d'alcool les plus simples en partant des molécules d'alcane correspondantes. On voit qu'il suffit de remplacer un atome d'hydrogène de l'alcane par le groupement hydroxyle (fig. 1).

Formellement, la molécule d'alcool dérive donc de celle d'un alcane. Pour nommer un alcool, on remplace la terminaison « e » du nom de l'alcane correspondant par « ol ».

Exemples

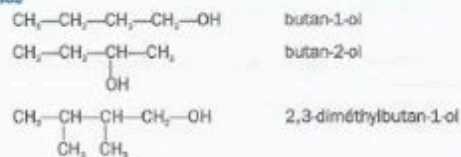


À partir du propanol, on voit apparaître des isomères. En effet, la présence de ramification dans la chaîne carbonée ou la position du groupement hydroxyle sur cette chaîne donne lieu à différentes molécules correspondant à une même formule brute. Ainsi, pour $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, on a :



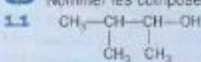
Dans ces cas, on détermine la chaîne carbonée la plus longue contenant le carbone fonctionnel. On numérote les atomes de carbone de cette chaîne de manière à ce que le carbone fonctionnel ait le plus petit numéro possible. On nomme l'alcool en citant, par ordre alphabétique, les groupes substituants précédés de leur indice de position et on termine par le nom de l'alcool linéaire correspondant à la chaîne principale.

Exemples

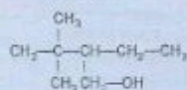


EXERCICES D'APPLICATION

1 Nommer les composés suivants :



1.2



2 Écrire la formule semi-développée des composés suivants :

2.1 3-méthylpentan-2-ol.

2.2 2,3-diméthylbutan-2-ol.

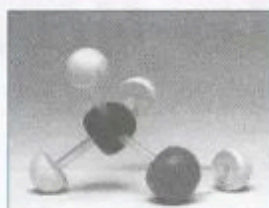


Fig. 1-1. Modèle moléculaire du méthanol *

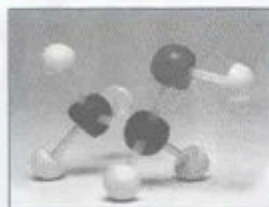


Fig. 1-2. Modèle moléculaire de l'éthanol *

SOLUTION

1

1.1 3

1.2 2

Remarque

- La chaîne

celle qui

- La chaîne

ci-dessous

1.3 Le

Considérez

- le propan-

- le propan-

- le 2-méthyl-

Nous retiendrons

molécules

- Lorsque

Exemple

le propan-

- Si le car

Exemple

le propan-

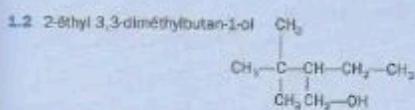
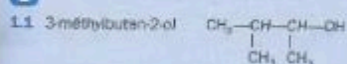
- Dans le

Exemple

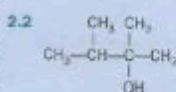
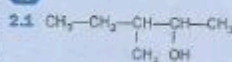
2-méthylpro-

SOLUTION

1

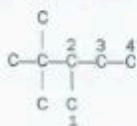


2



Remarques

- La chaîne principale doit comporter le carbone fonctionnel. Elle n'est pas forcément la plus longue, c'est-à-dire celle qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone.
- La chaîne principale doit être telle que les substituants soient les plus simples possible. En choisissant la chaîne ci-dessous, on aurait un substituant ramifié sur le carbone numéro 2.



1.3 Les trois classes d'alcool

Considérons les molécules :

- le propan-1-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- le propan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- le 2-méthylpropan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

Nous remarquons que, dans ces molécules, l'environnement chimique du carbone fonctionnel est différent. Ces molécules appartiennent à trois classes d'alcool.

- Lorsque le carbone fonctionnel est lié à un seul atome de carbone, il s'agit d'un **alcool primaire**.

Exemple

le propan-1-ol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

- Si le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone, c'est un **alcool secondaire**.

Exemple

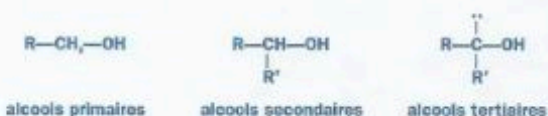
le propan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

- Dans le cas des **alcools tertiaires**, le carbone fonctionnel est lié à 3 atomes de carbone.

Exemple

2-méthylpropan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

- Les formules générales des trois classes d'alcools sont :



R, R' et R'' sont des groupes alkyles.

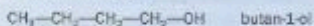
EXERCICE D'APPLICATION

Donner les formules semi-développées, le nom et la classe des alcools de formule $C_4H_{10}OH$.

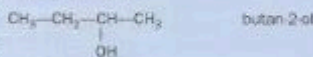
SOLUTION

Il y en a quatre :

- alcools primaires



- alcool secondaire



- alcool tertiaire

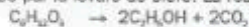


2 PRÉPARATION DES ALCOOLS

2.1 Obtention de l'éthanol par fermentation

La fermentation est la plus ancienne méthode de fabrication de l'éthanol. D'abord utilisée pour produire des boissons alcoolisées, la fermentation sert aussi à produire de l'éthanol industriel.

La fermentation est une réaction chimique catalysée par des enzymes produites par la levure de bière. La réaction s'écrit :



Les jus de fruits contenant des sucres fermentescibles (fructose, glucose) fermentent naturellement. Dans le cas des céréales (mil, maïs...) et du jus de canne à sucre, le glucose doit être libéré par hydrolyse avant d'être fermenté.

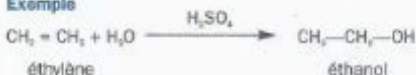


Fig. 2. Le jus du cœur de palmier fermente dans la gourde.

2.2 Hydratation d'un alcène

À l'exception du méthane auquel ne correspond aucun alcène, les autres alcools peuvent être considérés comme des alcènes auxquels on a ajouté une molécule d'eau. Cette réaction, appelée **hydratation**, est réalisable en présence d'acide sulfurique concentré (catalyseur).

Exemple



Pour les a

- L'alcène

Exemple

Le but-2-è

C

f

On obtient

- L'alcène

Exemple

Le propèn

C

Et : C

On obtient

bonne de la

que c'est l

Lors de l'

carbone le

2.3 Pr

Le glycol (é

pare le gly

1^{er} étape :

C

2^e étape :

C

Le glycol e

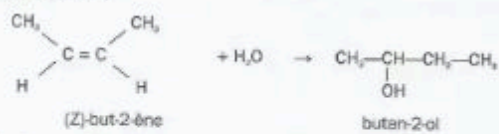
(fig. 3).

Pour les alcènes contenant plus de deux atomes, deux situations peuvent se présenter.

- L'alcène est symétrique par rapport à la double liaison.

Exemple

Le but-2-ène (Z ou E)



On obtient un seul alcool.

- L'alcène est dissymétrique.

Exemple

Le propène



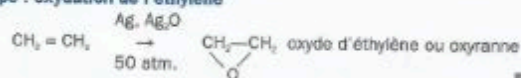
On obtient deux alcools différents selon que le groupement hydroxyle se fixe sur l'un ou l'autre atome de carbone de la double liaison. Dans quelle proportion chacun de ces alcools est-il obtenu ? L'expérience montre que c'est l'alcool de classe supérieure qui se forme essentiellement. Ici, le propan-2-ol. D'où la règle suivante :

Lors de l'hydratation d'un alcène dissymétrique, le groupement hydroxyle se fixe préférentiellement sur le carbone le plus substitué.

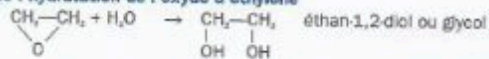
2.3 Préparation du glycol

Le glycol (éthan-1,2-diol) comporte deux groupements hydroxyles dans sa molécule. C'est un polyalcool. On prépare le glycol en deux étapes à partir de l'éthylène.

1^{re} étape : oxydation de l'éthylène



2^e étape : hydratation de l'oxyde d'éthylène



Le glycol est utilisé comme antigel dans les radiateurs de voiture (fig. 3).

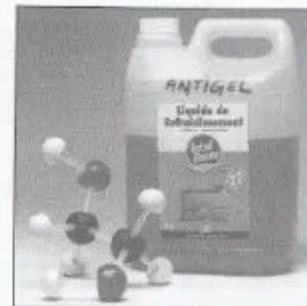


Fig. 3. Le glycol $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ est un dialcool qui sert d'antigel dans les moteurs *

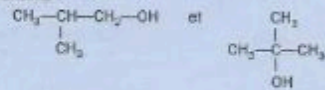
EXERCICE D'APPLICATION

On réalise l'hydratation du 2-méthylpropène.

1. Donner les noms et les formules semi-développées des deux alcools qui se forment.
2. Dire lequel est prépondérant.

SOLUTION

1. L'hydratation du 2-méthylpropène conduit aux alcools suivants :



2-méthylpropan-1-ol 2-méthylpropan-2-ol

2. Le 2-méthylpropan-2-ol est prépondérant.

3 QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALCOOLS

3.1 La liaison hydrogène

La molécule de méthanol a une structure tétraédrique. Les autres alcools ont la structure géométrique des alcanes dont ils dérivent. La liaison O—H est une liaison covalente simple. Mais, du fait de la grande électronégativité de l'atome d'oxygène, le doublet électronique est plus attiré par l'oxygène que par l'hydrogène. Cela crée un excédent de charge négative $-\delta$ sur l'atome d'oxygène auquel correspond un excédent de charge positive $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène. Le résultat est que la liaison O—H est polarisée.

Conséquence

Des interactions électrostatiques existent entre les molécules d'alcool. Ces interactions intermoléculaires sont appelées **liaison hydrogène**.

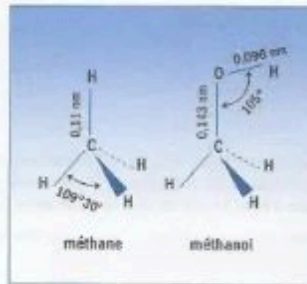
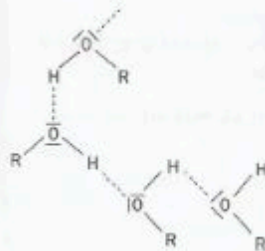


Fig. 4. Structure de la molécule de méthanol



3.2

Par rapp
Exempl

Moléc
Métha
Méth
Éthane
Éthanc

Pour vap
qui n'es
une soli
présenc
l'alcool,
molécul

4

4.1 C

La comb
la vapeu

Cette rés
alcools,

Remarq
La comb
la molé
Par la s
conserve

4.2 R

Dens un
de sodiu
produit u
enflamm
phénolpr
Le milieu

Équation

L'éthanol
d'oxydéré
en donne

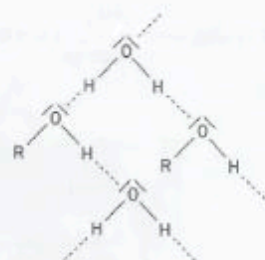
3.2 Température d'ébullition et solubilité des alcools dans l'eau

Par rapport aux alcanes correspondants, les alcools ont une température d'ébullition plus élevée.

Exemple

Molécules	Températures d'ébullition (°C)
Méthane	-183
Méthanol	-97
Éthane	-172
Éthanol	-144

Pour vaporiser l'alcool, il faut rompre les liaisons hydrogène. Ce qui n'est pas le cas des alcanes. Les trois premiers alcools ont une solubilité infinie dans l'eau. Cela s'exprime également par la présence de la liaison hydrogène, aussi bien dans l'eau que dans l'alcool. Cette liaison s'établit entre les molécules d'eau et les molécules d'alcool.



4 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ALCOOLS

4.1 Combustion

La combustion de l'éthanol dans l'air donne du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.



Cette réaction dégage beaucoup d'énergie. Ce qui fait de l'éthanol et des alcools, en général de bons carburants (fig. 5).

Remarque

La combustion est une oxydation brutale qui détruit la chaîne carbonée de la molécule.

Par la suite, nous étudierons des réactions d'oxydation ménagée qui conservent la structure de la molécule.

4.2 Réaction du sodium et de l'éthanol

Dans un tube à essais contenant de l'éthanol pur, ajoutons un fragment de sodium. Nous voyons apparaître des bulles de gaz. Ce gaz recueilli produit une légère détonation à l'approche d'une bûchette d'allumette enflammée. C'est du dihydrogène (fig. 6). Ajoutons quelques gouttes de phénolphtaléine au contenu du tube. Nous obtenons une coloration rose. Le milieu est basique.

Équation-bilan



L'éthanoate de sodium est une base forte. La réaction est une réaction d'oxydoréduction. De manière générale, le sodium réagit avec les alcools en donnant du dihydrogène et un alcoolate de sodium.



Fig. 5. L'éthanol : une énergie nouvelle

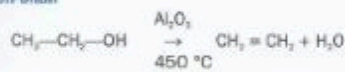


Fig. 6. Réaction du sodium avec l'éthanol

4.3 Déshydratation intramoléculaire

De la vapeur d'éthanol passe sur l'alumine à 450 °C. Les gaz produits par la réaction barbotent dans un flacon contenant de l'eau pour éliminer les vapeurs d'eau et d'éthanol. L'éthylène est recueilli dans un tube (fig. 7).

Équation-bilan



Remarque

À 140 °C, la déshydratation peut se faire entre deux molécules d'éthanol, on obtient, dans ce cas, de l'éther.

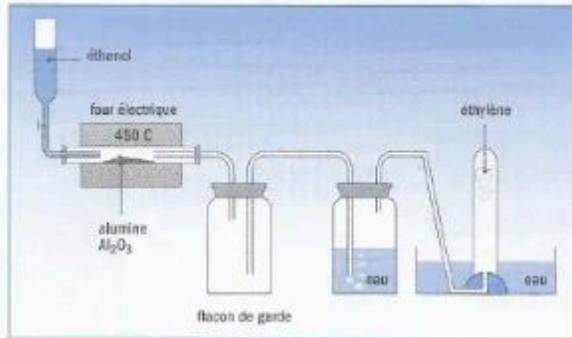


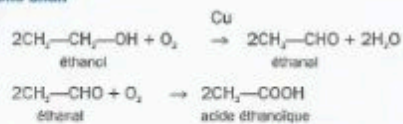
Fig. 7. Préparation de l'éthylène par déshydratation de l'éthanol

4.4 Oxydation ménagée des alcools

4.4.1 Oxydation de l'éthanol par le dioxygène

En classe de première, nous avons réalisé l'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air (expérience de la lampe sans flamme).

Équations-bilan



La réaction est suffisamment exothermique pour maintenir l'incandescence du fil de cuivre. La réaction conserve la structure carbonée de la molécule d'éthanol.

Remarque

En présence d'une bactérie appelée « *micoderma aceti* », l'éthanol contenu dans le vin est transformé en acide éthanique (vinaigre). Toutefois, cette transformation n'est possible que si la teneur en alcool du vin n'excède pas 10 %.

4.4.2 Oxydation ménagée de l'éthanol par une solution aqueuse de dichromate de potassium en milieu acide

Dans un tube à essais, mélangeons, avec précaution, 3 mL d'éthanol et un volume égal d'une solution de bichromate de potassium acidifié à l'acide sulfurique. La couleur orange de l'ion dichromate disparaît et la solution prend une teinte verte caractéristique des ions chrome III (Cr³⁺). Les figures 8-1 et 8-2 montrent que l'éthanol est oxydé successivement en éthanal puis en acide éthanique lorsque l'oxydant est en excès.

Équations-bilan

3CH

3CH



éthanol coloration verte due aux ions Cr³⁺

Fig. 8-1. Oxydation

Le schéma ci-dessus est mis en jeu

Remarque

L'ion permanganate

Application :

La réaction est testée (fig. 10). L'oxydation ménagée, la vapeur d'éthanol, le bichromate de potassium, la suite, si nécessaire.

5 A

5.1 Présence

Les aldéhydes peuvent être oxydés en acides.

Les aldéhydes

Les cétones

Équations-bilan

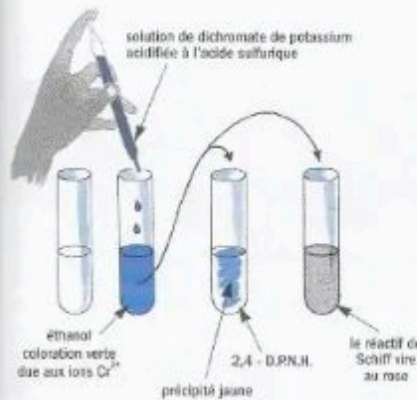
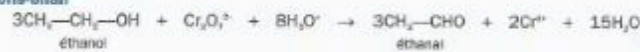


Fig. 8-1. Oxydation de l'éthanol en éthanal *

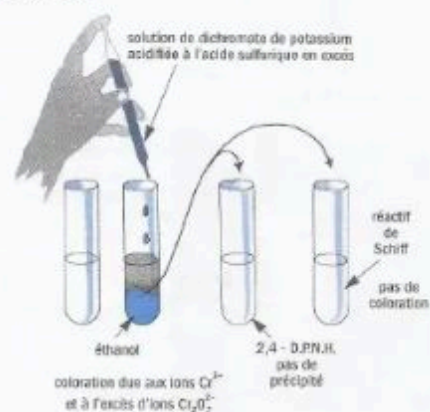


Fig. 8-2. Oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque *

Le schéma de la figure 9 donne les potentiels standards des couples redox mis en jeu. Les réactions qui ont lieu sont conformes aux prévisions.

Remarque

L'ion permanganate, en milieu acide, permet également d'oxyder l'éthanol.

Application : L'alcootest

La réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate est utilisée dans l'alcootest (fig. 10). Lorsqu'un conducteur a consommé une boisson alcoolisée, la vapeur d'éthanol contenue dans son haleine fait virer au vert le bichromate de potassium acidifié. Une prise de sang permet, par la suite, si nécessaire, de déterminer le taux d'alcool dans le sang.

	E (V)
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	1.33
$\text{CH}_3\text{CHO} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.19
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CHO}$	0.12

Fig. 9. Potentiels standards des couples oxydants-réducteurs intervenant dans l'oxydation de l'éthanol

5 ALDÉHYDES ET CÉTONES

5.1 Présentation

Les aldéhydes et les cétones se caractérisent par la présence d'un groupe carbonyle



Les aldéhydes ont pour formule générale :

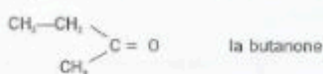


Les cétones sont représentées par la formule générale :



Fig. 10. Un alcootest positif *

Exemples



5.2 Nomenclature

Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane ayant la même chaîne carbonée en remplaçant le « e » final par la terminaison « al ». La chaîne carbonée principale est numérotée en commençant par le groupe $-\text{CHO}$. De ce fait, le carbone fonctionnel porte toujours l'indice 1. Il est donc inutile de l'indiquer.

Exemple



On nomme une cétone en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane correspondant par « one » précédé de l'indice de position du carbone fonctionnel. La chaîne principale est numérotée de sorte que cet indice soit le plus petit possible.

Exemple



La propanone $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ a gardé son nom usuel d'acétone.

5.3 Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones

Dans deux tubes à essais contenant du méthanol et de l'acétone, versons quelques gouttes d'une solution de 2,4 dinitrophénylhydrique (DNPH). Il se forme un précipité jaune orangé caractéristique des composés carbonyles dans le tube contenant l'acétone (fig. 13). Le test à la DNPH permet de mettre en évidence la présence d'un aldéhyde ou d'une cétone (fig. 8-1).

5.4 Propriétés différenciant les aldéhydes des cétones

5.4.1 La réduction de la liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling est une solution bleue contenant des ions cuivre II associés à des ions tartrate en milieu fortement basique. Nous chauffons lentement un mélange de solution aqueuse d'éthanal et de liqueur de Fehling. Nous observons la formation d'un précipité rouge brique : l'oxyde de cuivre I, Cu_2O (fig. 14). L'ion Cu^{2+} a été réduit.



Fig. 11. Modèles moléculaires éclatés de la molécule de méthanal et de la molécule d'éthanal »

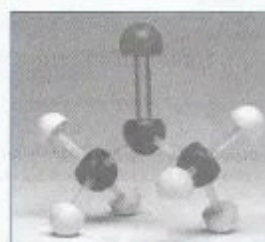


Fig. 12. Modèle moléculaire éclaté de la molécule d'acétone »

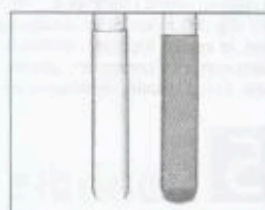


Fig. 13. Test à la 2,4-DNPH : on obtient un précipité jaune (à droite) »

L'éthanal
lieu étant

L'éthanal
un caract

5.4.2 L

Le nitrate
lution cor
lution cor

Chauffon
lange d'é
bout de
dépot bri
diamine-

De men
avec form

5.4.3 L

Il permet
présenc
lisée aux
changem

5.4.4 C

Le caract
tones. Li
tif de Sc
cifiques

6

Préparor
suivants

- le butz
- le butz
- le 2-m



L'éthanal a été oxydé en ion éthanoate et non en acide éthanoïque, le milieu étant basique :



L'éthanal est un réducteur. Plus généralement, les **aldéhydes** présentent un caractère **réducteur**.

5.4.2 La réduction du nitrate d'argent ammoniacal (ou réactif de Tollens)

Le nitrate d'argent ammoniacal est obtenu en ajoutant un excès de solution concentrée d'ammoniac à une solution de nitrate d'argent. La solution contient des ions complexes diamine-argent $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Chauffons, au bain-marie à 60 °C, un tube à essais contenant un mélange d'égal volume d'éthanal et de nitrate d'argent ammoniacal. Au bout de quelques minutes, la paroi du tube à essais se recouvre d'un dépôt brillant d'argent (le miroir d'argent) (fig. 15). L'éthanal a réduit l'ion diamine-argent en argent métallique.

De manière générale, les aldéhydes réduisent l'ion diamine-argent (I) avec formation d'un dépôt d'argent.

5.4.3 Le test de Schiff

Il permet de mettre en évidence le caractère réducteur des aldéhydes. En présence d'aldéhyde, il vire au rose (fig. 16). Cette réaction doit être utilisée avec précaution car un simple échauffement peut provoquer le changement de couleur.

5.4.4 Conclusion

Le caractère réducteur des aldéhydes permet de les distinguer des cétones. La liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal et le réactif de Schiff utilisent ce caractère réducteur. Ce sont des réactifs spécifiques aux aldéhydes.

6 OXYDATION DES ALCOOLS EN FONCTION DE LEUR CLASSE

Préparons trois tubes à essais (1), (2) et (3) contenant les trois alcools suivants :

- le butan-1-ol (alcool primaire) (1),
- le butan-2-ol (alcool secondaire) (2),
- le 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire) (3).

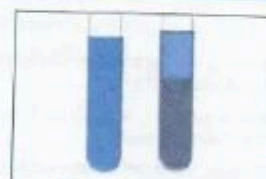


Fig. 14. Réduction de l'ion Cu^{2+} par l'éthanal : on obtient un précipité rouge brique.



Fig. 15. Le miroir d'argent.



Fig. 16. Le réactif de Schiff rose en présence d'un aldéhyde.

6.1 Première expérience : l'oxydant est en défaut

Ajoutons, avec précaution, 2 mL d'une solution de dichromate de potassium acidifié dans les tubes à essais (1.), (2.) et (3.) (fig. 17).

Dans le tube (3.), on retrouve la couleur orange de l'ion dichromate. Il n'a pas réagi avec l'alcool. L'alcool tertiaire n'est pas oxydé.

Prélevons, dans les solutions des tubes (1.) et (2.), les produits obtenus et faisons deux tests :

- le test à la DNPH est positif pour les deux produits. Ces produits sont des composés carbonylés,
- le test au réactif de Schiff est positif pour le produit provenant du tube (1.) seulement. Ce produit est donc un aldéhyde et, par suite, celui provenant du tube (2.) est une cétone.

Conclusion

Lorsque l'oxydant est en défaut :

- l'alcool primaire s'oxyde en aldéhyde,
- l'alcool secondaire s'oxyde en cétone,
- l'alcool tertiaire n'est pas oxydé.

6.2 Deuxième expérience : l'oxydant est en excès

Reprenons les expériences décrites plus haut en utilisant un excès de solution de bichromate de potassium. Les tests montrent que seul l'alcool secondaire donne un composé carbonylé. L'alcool primaire est oxydé en acide butanoïque. L'alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation.

Conclusion

Lorsque l'oxydant est en excès :

- l'alcool primaire est oxydé en acide,
- l'alcool secondaire est oxydé en cétone,
- l'alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation.

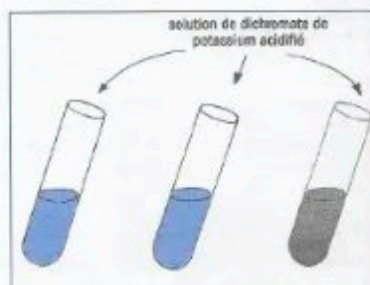


Fig. 17. Oxydation des alcools par une solution de dichromate de potassium en milieu acide.

L'essentiel

- Les alcools sont caractérisés par le groupement hydroxye OH. On les note R—OH.
- Il existe trois classes d'alcools :
 - les alcools primaires $\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$
 - les alcools secondaires $\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$
 - les alcools tertiaires $\begin{array}{l} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$
- L'oxydation ménagée d'un alcool primaire donne un aldéhyde puis un acide.
- L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une cétone.
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation à froid.

ACTIV

MATÉ

- Vinaigre
- Eau
- Eau
- Eau

Réactifs

- Dichromate de potassium
- Sulfurique
- Sulfurique
- Sulfurique
- Sulfurique
- Sulfurique

OXYD

Consignes

Attention

- Il ne faut pas verser l'acide dans l'eau.
- Il faut verser l'eau dans l'acide.

Activités

1. Protocoles

- Préparation
- Introduction

■ Ajoute

- À l'aide d'un pipette
- sium acide

2. Caractéristiques

- Dans l'expérience de l'oxydation ménagée
- Les alcools primaires
- ajoute 2 mL de
- une pipette
- une pipette

2.1 Test

- Introduction
- pectivement
- les tubes

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL :

Verrerie

- Trois tubes à essais,
- Un support de tubes à essais,
- Un bécher,
- Une pipette compte-gouttes.

Réactifs

- Butan-1-ol,
- Butan-2-ol,
- 2-méthylpropan-2-ol,
- Solution de dichromate de potassium à 1 mol.L⁻¹,
- Acide sulfurique concentré,
- Solution de 2,4-DNPH,
- Réactif de Schiff.

OBJECTIFS

- Réaliser l'oxydation ménagée des trois classes d'alcool.
- Vérifier la présence des fonctions aldéhydes et cétones dans les produits d'oxydation à partir de réactifs appropriés.

OXYDATION DES ALCOOLS

Consigne

Attention !

- Il ne faut jamais pipeter l'acide sulfurique avec la bouche. Si on ne dispose pas de pipette compte-gouttes, on peut utiliser un bécher avec précaution.
- Il faut verser l'acide dans la solution de dichromate de potassium et non l'inverse.

Activité 1 : L'oxydant est en défaut

1. Protocole expérimental

- Préparer trois tubes à essais marqués A, B et C.
- Introduire : 2 mL de butan-1-ol dans le tube A, 2 mL de butan-2-ol dans le tube B, 2 mL de 2-méthylpropan-2-ol dans le tube C.
- Ajouter 5 mL d'eau dans chaque tube.
- À l'aide de la pipette compte-gouttes, introduire 2 mL, goutte à goutte, de solution de dichromate de potassium acidifié à l'acide sulfurique dans les tubes A, B et C, en refroidissant s'il y a échauffement.

2. Caractérisation des produits

- Dans les tubes A et B, la coloration orange des ions bichromate a disparu. Les solutions sont bleu vert, coloration due aux ions Cr³⁺. Dans le tube C, la coloration orange est celle des ions dichromate.
- Les couleurs verte et orange gênent l'identification des produits obtenus dans les trois tubes. Aussi, on ajoute 2 mL d'hexane dans chaque tube, on agite. L'hexane n'étant pas miscible à l'eau, on obtient 2 phases :
 - une phase aqueuse inférieure verte ou orange,
 - une phase organique supérieure contenant les produits des réactions.

2.1 Test à la 2,4-DNPH

- Introduire 2 mL de solution de 2,4-DNPH dans trois tubes à essais marqués A', B' et C'. Puis ajouter respectivement quelques gouttes de la phase organique A, B et C dans ces tubes. Un précipité jaune apparaît dans les tubes A' et B'.

2.2 Test de Schiff

- Préparer deux autres tubes à essais marqués A' et B' contenant un peu de réactif de Schiff.
 - Y ajouter respectivement quelques gouttes de la phase organique A et B.
- Le réactif de Schiff vire au rose dans le tube A'.

3. Exploitation des résultats

- Le précipité jaune, dans les tubes A' et B', indique la présence de composés carbonylés.
- Le réactif de Schiff vire au rose dans le tube A', le tube A contient un aldéhyde.
- Le tube B contient une cétone.
- Dans le tube A, l'alcool primaire a été oxydé en aldéhyde.
- Dans le tube B, l'alcool secondaire a été oxydé en cétone.
- Dans le tube C, l'alcool tertiaire n'a pas été oxydé.

Activité 2 : L'oxydant est en excès

1. Dispositif expérimental

- Reprendre l'activité mais en introduisant, avec les mêmes précautions, dans chacun des tubes à essais A, B et C, 10 mL de solution de dichromate de potassium acidifié pour 1 mL d'alcool.

2. Manipulation

- Effectuer le test à la 2,4-DNPH puis le test de Schiff, comme dans l'activité 1.

3. Exploitation des résultats

- Seul le tube B' donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.
- Le test de Schiff est négatif pour le contenu des tubes A' et B'.
- Dans le tube A, l'alcool primaire a été oxydé en acide carboxylique.
- Dans le tube B, l'alcool secondaire a été oxydé en cétone.
- Dans le tube C, l'alcool tertiaire n'a pas été oxydé.

EXERCICES

Vérifions nos connaissances

- Répondre par « vrai » ou « faux ».
 - Tous les composés de formule $C_nH_{2n+2}O$ sont des alcools.
 - Toutes les molécules comportant un groupement OH sont des alcools.
 - L'éthanol n'a pas d'isomère.
 - Tous les sucres sont fermentescibles.
 - Le 2-méthylpropan-1-ol comporte quatre atomes de carbone dans sa molécule.

2 Compléter le tableau suivant :

Formule	Nom	Classe
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		
	2, 3, 3-triméthylpentan-2-ol	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		
C_6H_5OH		Tertiaire



3 Dans
classe de

4 La d
Une soluti
n'a eu au
développé

5 La d
5.1 Écri
5.2 Don

6
6.1. Que
peut obter
6.2 Préc
6.3 Écri
dantes.

7 Que
dans un b

8 Que
saccharos

9
9.1. Don
des comp
formule C
9.2 À pa
par oxyde

10 Le s
oxyde l'é
de la rés
niques.

11 Un c
avec la 2,
un aldéhy

12 Que
des céton

Appl

13 Soit
A donne
A donne u
A donne
nagée.

EXERCICES

CHIMIE

- 3 Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools ayant trois atomes de carbone.
- 4 La densité de vapeur d'un alcool saturé vaut 2,55. Une solution de dichromate de potassium en milieu acide n'a eu aucun effet sur cet alcool. Donner la formule semi-développée de cet alcool.
- 5 La déshydratation d'un alcool conduit au but-2-ène.
5.1 Écrire l'équation de la réaction.
5.2 Donner le nom de l'alcool.
- 6
6.1 Quels sont les deux composés organiques que l'on peut obtenir par déshydratation de l'éthanol ?
6.2 Préciser les conditions de leur obtention.
6.3 Écrire les équations-bilan des réactions correspondantes.
- 7 Quelle est la nature du gaz qui provoque la mousse dans un bidon de vin de palme non fermé ?
- 8 Quelles sont les deux étapes de la transformation du saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ en éthanol ?
- 9
9.1 Donner les formules semi-développées et les noms des composés carbonyles à chaîne de carbone linéaire de formule C_4H_8O .
9.2 À partir de quel alcool chacun d'eux peut-il être obtenu par oxydation ménagée ?
- 10 Le permanganate de potassium, en milieu acide, oxyde l'éthanol en acide éthanique. Écrire l'équation-bilan de la réaction en précisant les demi-équations électroniques.
- 11 Un composé organique oxygéné donne un test positif avec la 2,4-DNPH. Peut-on en conclure que ce composé est un aldéhyde ?
- 12 Quelle propriété permet de distinguer les aldéhydes des cétones ?
- 13.1 Quels renseignements concernant le composé A peut-on déduire de chacune des réactions ci-dessus ?
- 13.2 Déduire de ces renseignements la formule semi-développée et le nom de A.
- 13.3 Le composé A peut être obtenu par oxydation ménagée d'un alcool B. Donner le nom et la formule semi-développée de B.
- 14 On dispose d'une certaine quantité d'un alcool saturé A à chaîne linéaire. On fait réagir un excès de sodium sur cet alcool A. On obtient 6,8 g d'un liquide B (B est conducteur du courant électrique et soluble dans l'eau en toutes proportions) et, en même temps, 1,2 L de dihydrogène (dans les conditions de l'expérience, le volume molaire a pour valeur 24 L). On donne les masses molaires atomiques suivantes :
 $M_{Na} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{O_2} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{H_2} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 14.1 Écrire l'équation-bilan de cette réaction.
- 14.2 Quelle est la formule développée de B ? En déduire celle de A.
- 14.3 Nommer les corps A et B.
- 15
15.1 La combustion complète par le dioxygène de 0,1 mole d'un alcool saturé A a donné 8,96 L de dioxyde de carbone et de l'eau. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz est $22,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
a) Écrire l'équation-bilan de la combustion d'un alcool saturé et en déduire que la formule brute de l'alcool A est $C_4H_{10}O$.
b) Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de chacun des isomères possibles de A.
- 15.2 On effectue l'oxydation de trois isomères de A, notés A_1 , A_2 et A_3 , par une solution aqueuse de dichromate de potassium en milieu acide.
- L'oxydation de A_1 donne un mélange de deux produits organiques B_1 et C_1 ; celle de A_2 donne un mélange de deux produits organiques B_2 et C_2 .
- B_1 et B_2 donnant un test positif avec le liquide de Fehling.
- C_1 et C_2 font virer au jaune le bleu de bromothymol.
- L'oxydation de A_3 donne un produit organique D qui réagit positivement avec la DNPH, mais négativement avec le liquide de Fehling.
a) Quels renseignements peut-on déduire de chacun des tests ? Identifier sans ambiguïté les réactifs A_1 , A_2 et A_3 . Donner la formule semi-développée et le nom de chacun des produits B_1 , B_2 , C_1 , C_2 et D.
b) Écrire l'équation-bilan d'oxydo-réduction qui permet le passage de l'alcool A_3 au produit D.

Appliquons nos connaissances

- 13 Soit un composé A, de formule C_4H_8O . A donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH. A donne un dépôt rouge brique avec de la liqueur de Fehling. A donne l'acide 2-méthylpropanoïque par oxydation ménagée.

Classe
Tertiaire



LES AMINES

OBJECTIFS

- Connaître la nomenclature et les trois classes d'amines.
- Comprendre les propriétés basique et nucléophile des amines.



Grains de raisin

Noix de coco

Une amine phényle.
Exemples

2.2 Le

– Les ami placé dan
Exemple

– Le remp
Exemple

– Dans le
Exemple

2.3 Ne

2.3.1 An
On nomm
Exemple

Lorsque le
le groupe
la positio
Exemple

Mais on p

Certaines

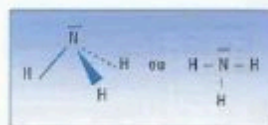
2.3.2 An

Si les gro
en ajouter

1 L'AMMONIAC

1.1 L'atome d'azote

L'atome d'azote possède 7 électrons dont deux sur la première couche (K) et 5 sur la deuxième couche (L). Sa structure électronique peut s'écrire $1s^2 2s^2 2p^3$. Pour saturer sa dernière couche, il a tendance à acquérir 3 électrons pour compléter à 8 le nombre d'électrons de cette dernière. La représentation de Lewis de l'atome d'azote (fig. 1) fait apparaître un doublet et 3 électrons célibataires. Ces trois électrons célibataires peuvent être engagés dans 3 liaisons de covalence simple. C'est le cas dans la molécule d'ammoniac.



1.2 La molécule d'ammoniac NH_3

Dans cette molécule, l'atome d'azote réalise 3 liaisons covalentes avec 3 atomes d'hydrogène (fig. 2). La molécule a une structure pyramidale. La présence du doublet non liant (doublet d'électrons non engagés dans une liaison) confère à la molécule des propriétés physiques et chimiques particulières.

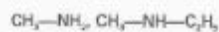
2 LES TROIS CLASSES D'AMINES

2.1 Définition

Une amine dérive formellement de la molécule d'ammoniac par remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements alkyles ou phényles.

Une amine est un composé organique comportant un atome d'azote lié à au moins un groupement alkyle ou phényle.

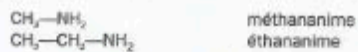
Exemples



2.2 Les amines primaires, secondaires et tertiaires

— Les amines primaires correspondent à la formule générale R—NH_2 . Un seul atome d'hydrogène a été remplacé dans la molécule d'ammoniac.

Exemple



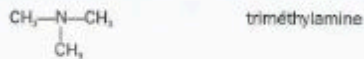
— Le remplacement de 2 atomes d'hydrogène donne une amine secondaire $\text{R—NH—R}'$.

Exemple



— Dans le cas des amines tertiaires, les trois atomes d'hydrogène sont substitués.

Exemple



2.3 Nomenclature des amines

2.3.1 Amines primaires

On nomme les amines primaires en ajoutant la terminaison « amine » au nom de l'alcane dont elles dérivent.

Exemple



Lorsque la chaîne carbonée est ramifiée, la chaîne principale doit comporter l'atome de carbone auquel est lié le groupe fonctionnel amine NH_2 . Ce carbone portera toujours le numéro 1. Ainsi, on n'a pas besoin d'indiquer la position de la fonction.

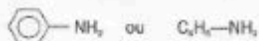
Exemple



Mais on pourra dire aussi, pour $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ l'hexan-3-amine



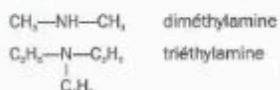
Certaines amines ont gardé leur nom usuel. C'est le cas de l'aniline ou phénylamine :



2.3.2 Amines secondaires et tertiaires

Si les groupes substituant sont identiques, l'amine est symétrique. On la nomme comme une amine primaire, en ajoutant le préfixe multiplicatif « di » ou « tri ».

Exemples



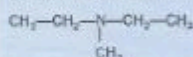
Si les groupes R, R' et R'' sont différents, l'amine est mixte. Dans ce cas, on considère que l'amine dérive de l'amine primaire que l'on pourrait former avec le groupe R le plus long.

Exemple



EXERCICE D'APPLICATION

On donne le composé suivant :



1. Quelle est la fonction chimique de ce composé ?
2. Quelle est sa classe ?
3. Parmi les propositions suivantes, choisir le nom de ce composé.
 - a) N,N-diméthyléthylamine.

- b) N-éthyl N-méthyléthylamine.
- c) N,N-diéthylméthylamine.

SOLUTION

1. Il s'agit d'une amine.
2. C'est une amine tertiaire.
3. La proposition b) est correcte. C'est la N-éthyl N-méthyléthylamine.

3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

La grande solubilité des amines de faible masse et leur température d'ébullition élevée par rapport aux alcanes de masse molaire voisine s'expliquent par la présence de liaisons hydrogènes intermoléculaires dues au doublet non liant porté par l'atome d'azote (fig. 3).

4 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES AMINES

4.1 Propriété basique

Mesurons le pH d'une solution aqueuse de méthylamine à 0,1 mol.L⁻¹. Nous trouvons pH = 11,7. Ajoutons quelques gouttes de phénoïphtaléine dans la solution ; elle prend une coloration rose (fig. 4).

La solution aqueuse d'éthylamine est basique. Le pH d'une solution de soude, de concentration 0,1 mol.L⁻¹ est égal à 13. L'éthylamine est donc une base faible. Par ailleurs, l'addition de quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre II ou de chlorure de fer II à une solution d'éthylamine donne des précipités d'hydroxydes métalliques caractéristiques (fig. 5).

Les amines sont des bases faibles. Cette propriété est due au doublet non liant porté par l'atome d'azote. Ce doublet est susceptible de capter un proton.

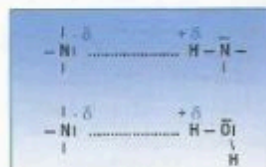


Fig. 3. Liaison hydrogène entre molécules d'amines (1) et entre une molécule d'amine et une molécule d'eau (2)

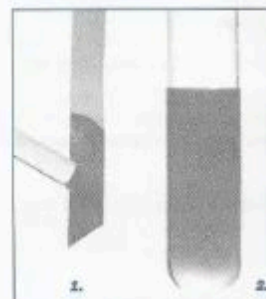


Fig. 4. Mesure du pH d'une solution de méthylamine avec du papier pH (4-1), avec de la phénoïphtaléine (4-2)

Les amines
R-
L'équation
Exemples

Le tableau
sant interv

Couple ac
(CH₃)₂NH₂/
CH₃NH₃⁺/C
(C₂H₅)₂NH₂/
(C₂H₅)₃NH₃⁺/
NH₃⁺/NH₃/
C₂H₅NH₃⁺/

Une analys
- les amin
l'ammoniac
- les amine
amines pri
- les amine
nylamine),
présence d

4.2 Pro

4.2.1 Réa

Un réactif r
ce fait, une
non liant d
nucléophil
l'oxygène d

R-
inverseme

Exemple :

L'atome d'
risée. L'atc

4.2.2 Réa

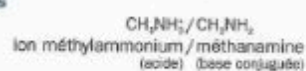
Expérience
Dans un tu
en solution

Les amines sont donc des bases au sens de Brønsted. Dans l'eau, on a :

$$R-NH_2 + H_3O^+ \rightarrow R-NH_3^+ + H_2O$$

L'équation ci-dessus met en jeu le couple acide/base $R-NH_2/RNH_3^+$.

Exemples



Le tableau suivant donne le pK_a de quelques couples acides-bases faisant intervenir des amines.

Couple acide/base	pK_a à 25 °C
$(CH_3)_3NH^+ / (CH_3)_3N$	10,7
$CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$	10,6
$(C_2H_5)_3NH^+ / (C_2H_5)_3N$	10,5
$(CH_3)_2NH^+ / (CH_3)_2N$	9,8
NH_4^+ / NH_3	9,2
$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$	4,6

Une analyse des valeurs ci-dessus montre que :

- les amines aliphatiques sont des bases faibles mais plus fortes que l'ammoniac,
- les amines secondaires sont, en général, des bases plus fortes que les amines primaires et tertiaires,
- les amines comportant un noyau aromatique, comme l'aniline (ou phénylamine), sont des bases plus faibles que l'ammoniac. Cela est dû à la présence du noyau benzénique.

4.2 Propriété nucléophile des amines

4.2.1 Réactifs nucléophiles et électrophiles

Un réactif nucléophile est un réactif riche en électrons, qui présente, de ce fait, une affinité pour des centres pauvres en électrons. Le doublet non liant de l'azote confère aux amines et à l'ammoniac un caractère nucléophile. On peut citer d'autres réactifs nucléophiles tels que l'oxygène des molécules d'alcools et de la molécule d'eau.



Inversement, un réactif électrophile possède un centre pauvre en électrons.

Exemple : l'iode de méthyle



L'atome d'iode étant beaucoup plus électro-négatif que l'atome de carbone, la liaison C-I est fortement polarisée. L'atome de carbone présente donc un déficit en électrons. Ce qui en fait un site électrophile.

4.2.2 Réaction entre une amine tertiaire et l'iode d'éthyle (réaction d'Hofmann)

Expérience

Dans un tube à essais contenant quelques millilitres de triéthylamine, versons doucement de l'iode d'éthyle en solution dans l'éthanol (fig. 6).

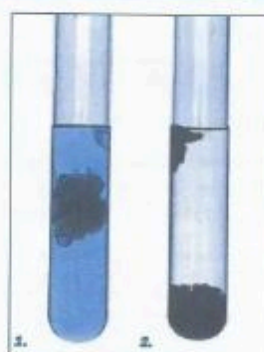


Fig. 5. Formation de précipités d'hydroxydes métalliques :
S-1. Hydroxyde de cuivre bleu
S-2. Hydroxyde de fer (II) vert foncé

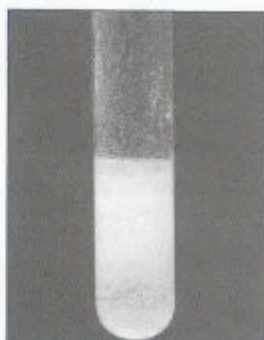


Fig. 6. Action de la triéthylamine sur l'iodoéthane *

Observation

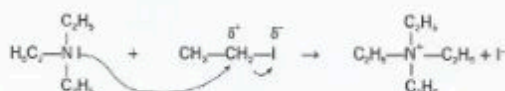
Il se forme rapidement un précipité blanc d'iodure de tétraéthylammonium, composé ionique fait de l'ion tétraéthylammonium $(C_2H_5)_4N^+$ et de l'ion iodure I^- .

Interprétation

L'équation-bilan de la réaction est la suivante :



Dans cette réaction, le doublet non liant attaque le site électrophile de l'iodure d'éthyle. Nous schématisons ce mécanisme par des flèches indiquant la migration des doublets électroniques.



L'atome d'azote utilise son doublet libre pour former une liaison covalente avec l'atome de carbone. L'atome d'iode emporte le doublet électronique de la liaison C-I qui se rompt, et devient en ion iodure I^- .

Remarque

Si on utilise une amine primaire ou une amine secondaire, la réaction conduit à un mélange d'amines de différentes classes.

L'essentiel

- Les amines sont des composés organiques comportant le groupement fonctionnel :



- Il existe trois classes d'amines :



amine primaire



amine secondaire



amine tertiaire

- L'atome d'azote possède un doublet d'électrons libres (doublet non liant) qui confère aux amines des propriétés basiques et nucléophiles.



Véri

- Donner la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3

- Donner la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3
- Donner la formule développée de l'amine tertiaire suivante : CH_3

- Le composé suivant est une amine tertiaire saturée. Écrire sa formule développée et son nom.
- Quels sont les isomères de cette amine ?

Appl

- On a une amine tertiaire saturée de formule moléculaire $C_6H_{15}N$. Écrire sa formule développée et son nom.
- Calculer la masse molaire d'une amine tertiaire saturée de formule moléculaire $C_6H_{15}N$.
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire saturée de formule moléculaire $C_6H_{15}N$.

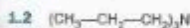
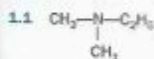
- Écrire la formule développée de l'amine tertiaire saturée de formule moléculaire $C_6H_{15}N$.

EXERCICES

CHIMIE

Vérifions nos connaissances

1 Donner le nom et la classe des amines suivantes :



2 Écrire les formules semi-développées des amines suivantes et préciser leur classe :

- 2.1 Butan-2-amine.
- 2.2 2-méthylbutan-1-amine.
- 2.3 N-méthylphénylamine.
- 2.4 N,N-diméthyléthylamine.

3 Donner la formule générale d'une amine primaire, d'une amine secondaire et d'une amine tertiaire.

4 Donner le nom et la formule semi-développée de toutes les amines de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$.

5 Le pourcentage en masse d'azote d'une amine tertiaire saturée A est de 19,2 %.

- 5.1 Déterminer la formule brute de A. Donner son nom et sa formule semi-développée.
- 5.2 Quels sont le nom et la formule semi-développée des isomères de A ?

Appliquons nos connaissances

6 On dissout 0,30 g d'une amine saturée, à chaîne carbonée non cyclique dans l'eau. On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré à la solution. Il faut verser 10,6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration 0,48 mol.L⁻¹ pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

- 6.1 Calculer la quantité de matière contenue dans les 0,30 g d'amine.
- 6.2 En déduire la masse molaire moléculaire de l'amine.
- 6.3 Donner le nom et la formule semi-développée des isomères possibles de cette amine.

7 Écrire la formule semi-développée de toutes les amines de formule $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ en précisant la classe de chacune d'elles.

7.2 Soit une solution aqueuse de triméthylamine. Écrire l'équation-bilan de la réaction de la triméthylamine avec l'eau. Indiquer le couple acide/base auquel la triméthylamine appartient.

7.3 La triméthylamine réagit avec l'iodoéthane en solution dans l'éther. On obtient un précipité. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Quelle propriété des amines est mise en jeu dans cette réaction ?

8 On réalise une solution aqueuse à partir de 0,01 mole de diéthylamine. Le pH de la solution obtenue est 11,4 à 25 °C.

8.1 Écrire la formule de la diéthylamine. Expliquer le caractère basique, au sens de Brønsted, de la diéthylamine. Quel est son acide conjugué ?

8.2 Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire la valeur du pK_a du couple mis en jeu.

8.3 Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 9,2. La diéthylamine est-elle une base plus faible ou plus forte que l'ammoniac ? Justifier la réponse.

9 On dispose d'un litre de solution aqueuse d'acide éthanique, de concentration 0,7 mol.L⁻¹. Cette solution absorbe, à l'aide d'un dispositif adéquat, de l'ammoniac gazeux jusqu'à ce que l'équivalence soit atteinte. Par évaporation, on obtient des cristaux blancs A.

9.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction et calculer le volume de gaz absorbé (volume molaire $V_m = 24$ L).

9.2 Donner le nom du composé A et déterminer sa masse.

10 Une amine tertiaire contient en masse 66 % de carbone, 15 % d'hydrogène et 19 % d'azote.

- 10.1 Calculer sa masse molaire moléculaire.
- 10.2 Déterminer sa formule brute.
- 10.3 Donner sa formule semi-développée et son nom.
- 10.4 Calculer la masse du produit obtenu lorsqu'on fait réagir 0,73 g de l'amine sur 1,56 g d'iodoéthane, en supposant la réaction totale.

11 On considère une amine A, de formule $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$. Cette amine réagit avec l'iodoéthane pour donner de l'iodure de tétraéthylammonium.

- 11.1 Comment appelle-t-on cette réaction ?
- 11.2 Quelle propriété des amines est mise en jeu dans cette réaction ?
- 11.3 Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine A.

10

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

OBJECTIFS

- Connaître la nomenclature et quelques propriétés chimiques des acides carboxyliques.
- Interpréter les réactions d'estérification et d'hydrolyse.
- Connaître les caractéristiques de la réaction de saponification.
- Écrire les équations-bilan des réactions de passage de l'acide carboxylique aux fonctions dérivées, et de la réaction d'obtention d'un ester à partir d'un anhydride d'acide ou d'un chlorure d'acyle.



- Le savon est un produit indispensable dans la vie courante.
- Comment le fabrique-t-on au laboratoire ?
- Quelles sont les réactions chimiques qui interviennent dans sa fabrication ?



Une affiche publicitaire vantant les mérites du savon...

1.2 N

Pour nom
- recher
- repérer
- le nom
précéder

Exemple
- méthar
- éthane
- benzèn

Lorsque
précéder
l'atome (

Exemple

Remarqu
L'énumér
numéros

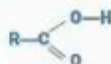
Exemple

1 LES ACIDES CARBOXYLIQUES

1.1 Groupe carboxyle - Définition

On appelle acide carboxylique tout composé organique contenant, dans sa structure, le groupe fonctionnel —COOH , appelé groupe carboxyle.

Les acides carboxyliques ont pour formule générale :



R est un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un radical aromatique.

Le groupe carboxyle est plan (fig. 1 et 2) et se situe en bout de chaîne. On rappelle que tout acide carboxylique est l'aboutissement de l'oxydation d'un alcool primaire.

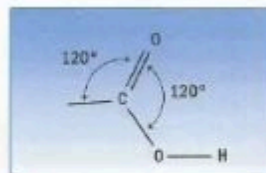
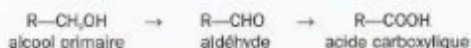


Fig. 1. Le groupe carboxyle est plan et les angles des liaisons autour du carbone fonctionnel sont voisins de 120° .

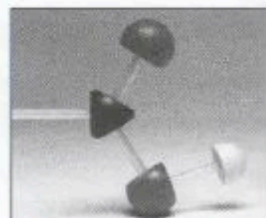


Fig. 2. Modèle écarté du groupe carboxyle.

Nom de s

Acide mé

Acide éth

Acide pro

Acide but

Acide pent

Acide hex

Acide oct

Acide éth

Acide pro

Acide but

Acide pent

Acide hex

Acide hept

Acide oct

Acide non

1.2 Nomenclature

Pour nommer un acide carboxylique, on procède comme suit :

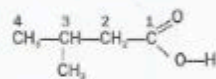
- rechercher tout d'abord la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale) qui contient le groupe carboxyle,
- repérer le nom de l'hydrocarbure correspondant à la chaîne principale,
- le nom de l'acide est obtenu en remplaçant la terminaison « e » de l'hydrocarbure par « oïque » et en faisant précéder le mot ainsi obtenu de « acide ».

Exemples

- méthane CH_4 → acide méthanoïque HCOOH
- éthane $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ → acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{—COOH}$
- benzène C_6H_6 → acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$

Lorsque la chaîne principale contenant le groupement fonctionnel —COOH est ramifiée, en plus des étapes précédentes, on numérote les atomes de carbone de la chaîne principale. Le numéro 1 est toujours attribué à l'atome du carbone du groupement carboxyle.

Exemple

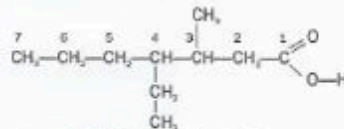


acide 3-méthylbutanoïque

Remarque

L'énumération des substituants, s'il y en a plusieurs, doit s'effectuer par ordre alphabétique et non par ordre des numéros des atomes de carbone qui les portent.

Exemple



acide 4-éthyl, 3-méthylheptanoïque

Nom de nomenclature	Formule	Nom usuel
Acide méthanoïque	H—COOH	Acide formique
Acide éthanoïque	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	Acide acétique
Acide propanoïque	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	Acide propionique
Acide butanoïque	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—COOH}$	Acide butyrique
Acide dodécanoïque	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—COOH}$	Acide laurique
Acide hexadécanoïque	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{14}\text{—COOH}$	Acide palmitique
Acide octadécanoïque	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{16}\text{—COOH}$	Acide stéarique
Acide éthanedioïque	HOOC—COOH	Acide oxalique
Acide propanedioïque	$\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$	Acide malonique
Acide hexanedioïque	$\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$	Acide adipique
Acide décanedioïque	$\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_8\text{—COOH}$	Acide sébacique
Acide propénoïque	$\text{H}_2\text{C=CH—COOH}$	Acide acrylique
Acide benzène-carboxylique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$	Acide benzoïque
Acide benzène-1,2-dicarboxylique	1	Acide phthalique
Acide benzène-1,3-dicarboxylique	2	Acide isophtalique
Acide benzène-1,4-dicarboxylique	3	Acide téréphtalique

Fig. 3. Tableau des acides carboxyliques

Les diacides carboxyliques
Ils possèdent deux groupements :



La nomenclature est identique à celle des monoacides. Leur nom est obtenu en ajoutant au nom de l'hydrocarbure qui contient les deux groupements, le suffixe « dioïque » (fig. 3, 4, 5, 6).

Les acides gras

Ce sont des acides qui ont été isolés à partir des graisses ou des corps gras. Ils possèdent un seul groupement carboxyle (—COOH) lié à une longue chaîne linéaire de carbones de nombre pair (fig. 7). Les plus abondants sont les acides palmitique, stéarique et oléique.

Exemples

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$: acide palmitique, existant dans la cire des abeilles et dans l'huile de palme.
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$: acide stéarique préparé pour la fabrication des bougies.

1.3 Propriétés acides

— Les acides carboxyliques réagissent partiellement avec l'eau selon la réaction réversible :



Ce sont des acides faibles caractérisés par une constante d'acidité K_a du couple $\text{RCOOH}/\text{RCO}_2^-$ (fig. 8). L'ion carboxylate R-COO^- est la base conjuguée de l'acide carboxylique. Son nom dérive de celui de l'acide carboxylique en remplaçant la terminaison « oïque » par « oate ».

Exemple



Fig. 7. Modèle compact de l'acide palmitique ou acide hexadécanoïque *

Formule	Nom systématique	K_a	pKa
HCO_2H	Acide méthanoïque	$1,77 \times 10^{-4}$	3,75
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acide éthanoïque	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	Acide propanoïque	$1,3 \times 10^{-5}$	4,9
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Acide chloroéthanoïque	$1,4 \times 10^{-3}$	2,8
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Acide dichloroéthanoïque	5×10^{-2}	1,3
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	Acide trichloroéthanoïque	1×10^{-1}	1,0

Fig. 8. Échelle d'acidité de différents acides carboxyliques

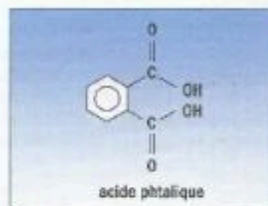


Fig. 4. Acide phthalique

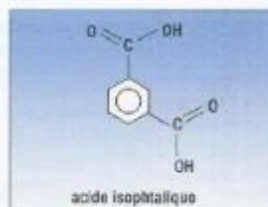


Fig. 5. Acide isophthalique

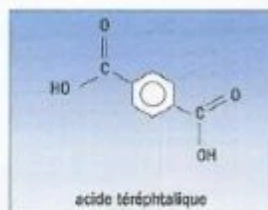


Fig. 6. Acide téréphthalique

2

En class
- l'estéri
- l'hydro

2.1 §
Un ester

Il possè

- L'ator
- R est

2.2 |

Le nom
- en su
- en rei
- en aji
- et en

Exempl

2.3

2.3.1

Estérif

Vous a
tempé
On dit
mole),
rien p

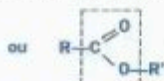
2 ESTÉRIFICATION ET HYDROLYSE

En classe de première, nous avons vu que :

- l'estérification est la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool. Il se forme un ester et de l'eau,
- l'hydrolyse d'un ester est la réaction inverse de l'estérification.

2.1 Structure des esters

Un ester dérive d'un acide carboxylique $R-COOH$. Il a pour *formule générale* : $R-COOR'$



Il possède, dans sa structure, le groupement fonctionnel carboxyle :



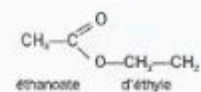
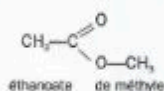
- L'atome de R' , lié à l'atome d'oxygène, doit être un atome de carbone.
- R est un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène H.

2.2 Nomenclature

Le nom d'un ester s'obtient à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant :

- en supprimant le mot *acide*,
- en remplaçant le « oïque » terminal par « oate »,
- en ajoutant la préposition « de » ou « d' »,
- et en faisant suivre du nom du groupe R' .

Exemples



2.3 Réaction d'estérification et d'hydrolyse

2.3.1 Caractéristique

Estérification

Vous avez étudié, en classe de première, l'action d'une mole d'acide éthanóique sur une mole d'éthanol, à la température ordinaire. Cette étude a montré que l'estérification est une réaction très lente et n'est pas totale. On dit qu'elle est limitée. À la fin de la réaction, on obtient un mélange qui contient 2/3 de mole d'ester (0,67 mole), 2/3 de mole d'eau, 1/3 de mole d'acide et 1/3 de mole d'alcool (0,33 mole). Ces proportions ne varient plus au cours du temps.

Remarques

La limite de l'estérification (ou de l'hydrolyse) dépend beaucoup de la classe de l'alcool. Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, la limite est de l'ordre de :

- 67 % d'ester formé si l'alcool est primaire,
- 60 % d'ester formé si l'alcool est secondaire,
- 5 % d'ester formé si l'alcool est tertiaire.

Hydrolyse d'un ester

Un mélange équimolaire ester-eau en présence d'ion H_3O^+ , donne les mêmes caractéristiques que la réaction d'estérification : réaction lente et très limitée.

2.3.2 Équation-bilan

D'une manière générale, la réaction d'estérification et l'hydrolyse ont pour équation-bilan :



- ① : estérification
- ② : hydrolyse

2.3.3 Influence de la température

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont des réactions qui n'absorbent pas de chaleur et qui n'en donnent pas : on dit qu'elles sont athermiques. Une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre mais ne modifie pas cette limite.

Estérification et hydrolyse sont des réactions lentes, limitées, réversibles, athermiques.

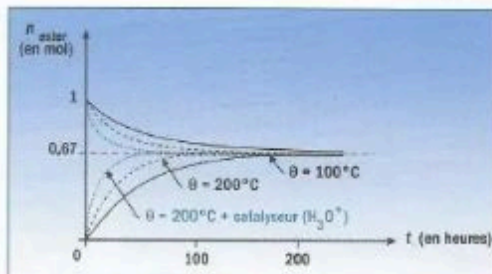


Fig. 9. Influence de la température et du catalyseur (sans H_3O^+) sur l'équilibre estérification-hydrolyse

3 SAPONIFICATION DES ESTERS

3.1 Définition

La saponification d'un ester est la réaction de cet ester avec des ions hydroxyde OH^- provenant d'une base forte (hydroxyde de sodium NaOH ou de potasse KOH).

3.2

Nous e

Ajouto

L'équat

L'ion ca

tion est

Exempl

Remarq

En + ma

3.3

On intro

- 20 cm

- 20 cm

On agite

à reflux

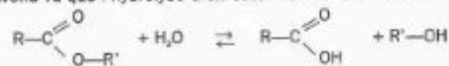
jaune et

salée sa

On le sé

3.2 Caractéristiques

Nous avons vu que l'hydrolyse d'un ester est une réaction lente et limitée selon l'équation-bilan :



Ajoutons une base forte au mélange (NaOH ou KOH). La réaction devient totale.

L'équation-bilan s'écrit :



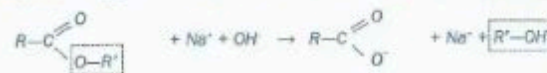
L'ion carboxylate $\text{R}-\text{COO}^-$ ne peut réagir avec l'alcool $\text{R}'-\text{OH}$; la réaction inverse n'a donc pas lieu. Cette réaction est appelée réaction de saponification ; elle est totale mais lente.

Exemple



Remarque

En marquant l'oxygène du $-\text{OR}'$ de l'ester par l'isotope ^{18}O , on constate qu'il apparaît, dans l'alcool formé :

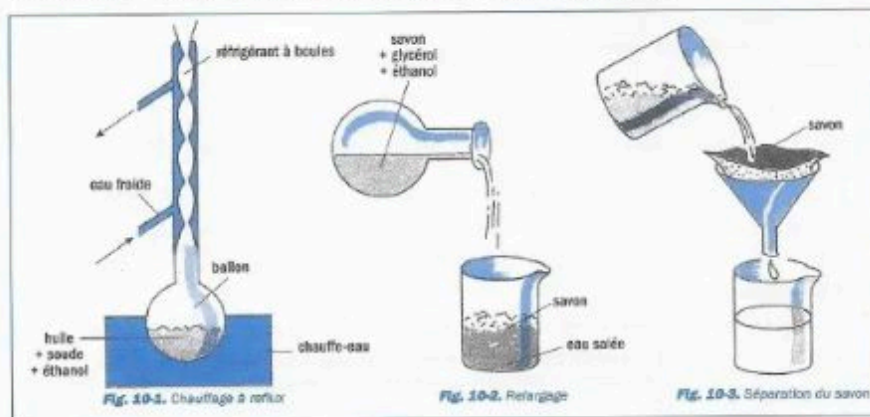


3.3 Fabrication du savon

On introduit, dans un ballon :

- 20 cm³ d'éthanol,
- 20 cm³ de soude, de concentration molaire $C = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On agite jusqu'à dissolution complète. Puis on introduit environ 10 g d'huile de table. On chauffe ce mélange à reflux pendant une dizaine de minutes (fig. 10-1). On laisse ensuite refroidir la solution. Le milieu devient jaune et limpide. Le savon étant soluble dans l'alcool, on le fait précipiter dans un béccher contenant de l'eau salée saturée (fig. 10-2). L'opération s'appelle un relargage ; le précipité blanchâtre apparaît ; c'est un savon. On le sépare en filtrant puis en laissant égoutter et sécher sur une gaze (fig. 10-3).



4 FONCTIONS DÉRIVÉES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Ce sont des dérivés de formule : $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{array}$

Ils comportent le groupe acyle : $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{ } \end{array}$
 Z représente un groupe monovalent.

4.1 Passage à l'anhydride

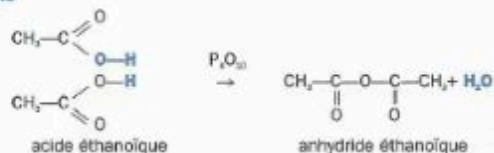
4.1.1 Préparation

Un anhydride d'acide peut être considéré comme le résultat de la perte d'une molécule d'eau par deux molécules d'acide. Cette réaction de déshydratation se fait, soit par simple chauffage, soit en présence d'un déshydratant comme l'oxyde de phosphore P_2O_5 .

4.1.2 Déshydratation intermoléculaire

Elle se produit entre deux molécules d'acide carboxylique identiques ou différentes.

Exemple



Le groupe fonctionnel est : $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

4.1.3 Déshydratation intramoléculaire

Elle se produit par simple chauffage d'un diacide carboxylique lorsque les deux groupements fonctionnels sont proches.

Exemple



4.1.4 Nomenclature

On obtient le nom de l'anhydride en remplaçant le mot acide, dans le nom de l'acide, par anhydride.

Exemple : acide propanoïque, anhydride propanoïque. Si la déshydratation se fait entre deux molécules d'acide différentes comme l'acide éthanóique et l'acide propanoïque, on obtiendra l'anhydride éthanóique-propanoïque, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_2\text{H}_5$

Remarque
Les anhydrides
et des glycol

4.2 F
Un chlorure
Cl.

4.2.1 P
Par action
tient un

L'équation

Ou :

4.2.2 N
On obtient
répondra
- oïque -

Exemple

Remarque
Les chlorures
vent violets

4.3 Pa
Nous avons
tion est le
pour donner

- avec le

R-

Remarque

Les anhydrides d'acide sont irritants pour les yeux, la peau, les muqueuses. Ils sont à manipuler avec des lunettes et des gants.

4.2 Passage au chlorure d'acyle

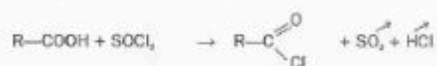
Un chlorure d'acyle est le résultat du remplacement du groupement hydroxyle —OH par un atome de chlore Cl.

4.2.1 Préparation

Par action du chlorure de thionyle SOCl_2 ou du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur l'acide carboxylique, on obtient un chlorure d'acyle (ou d'acide) de formule :



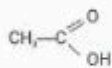
L'équation-bilan de la réaction se traduit par :



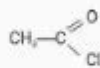
Ou :

**4.2.2 Nomenclature**

On obtient le nom du chlorure d'acyle à partir du nom de l'acide correspondant en remplaçant « acide » par « chlorure », et la terminaison « oïque » par « oyle ».

Exemple

acide éthanique



chlorure d'éthanoyle (fig. 11)

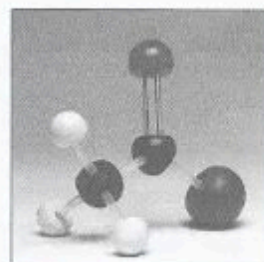


Fig. 11. Molécule de chlorure d'éthanoyle

Remarque

Les chlorures d'acyle réagissent avec l'eau de façon rapide, totale et souvent violente. Ils sont à manipuler avec des lunettes et des gants.

4.3 Passage des fonctions dérivées aux esters

Nous avons déjà vu que l'action d'un acide carboxylique sur un alcool donne un ester et de l'eau. Cette réaction est lente, limitée et athermique. Les chlorures d'acyle et les anhydrides réagissent aussi avec les alcools pour donner un ester. L'équation-bilan s'écrit :

– avec le chlorure d'acyle



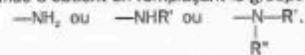
- avec l'anhydride d'acide



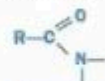
Ces réactions sont toutes rapides, totales et exothermiques.

4.4 Passage des chlorures d'acyles aux amides

Une amide s'obtient en remplaçant le groupe —OH d'un acide carboxylique par les groupes :



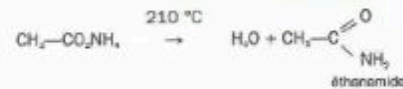
Le groupe caractéristique s'écrit :



4.4.1 Préparation

La préparation des amides peut s'effectuer par déshydratation de carboxylates d'ammonium en chauffant. La réaction est relativement lente.

Exemple : déshydratation de l'éthanoate d'ammonium (fig. 12)



Une réaction plus rapide et totale consiste à faire agir un chlorure d'acyle sur l'ammoniac ou une amine. L'équation de cette réaction s'écrit :

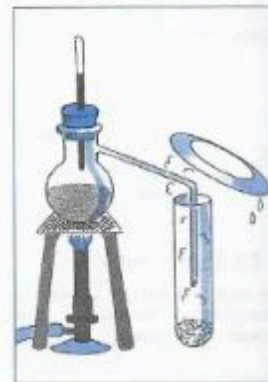
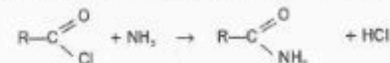
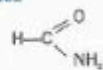


Fig. 12. Préparation de l'éthanamide par chauffage de l'éthanoate d'ammonium

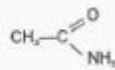
4.4.2 Nomenclature

Le nom d'une amide s'obtient en remplaçant la terminaison « oïque » des acides carboxyliques correspondants par la terminaison « amide ». Les substituants de l'azote sont désignés en plaçant un N majuscule devant le nom du substituant.

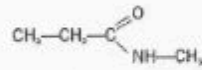
Exemples



méthanamide



éthanamide



N-méthylpropanamide

4.5 Hydrolyse des dérivés des acides carboxyliques

4.5.1 Hydrolyse des chlorures d'acyle

Les chlorures d'acyle sont très réactifs et réagissent violemment avec l'eau. Ils régénèrent, par réaction d'hydrolyse, les acides carboxyliques de départ.

L'équation

R

4.5.2 Hy

La réaction

R

R

5

5.1 Dé

On appelle

base. Cette répétition est répétée

5.2 Po

Elle s'accroît

5.2.1 Ca

Les polyest

- Polyeste

La polyest

conduit à l

« (HO—CH

- Polyeste

L'action de

polyester i

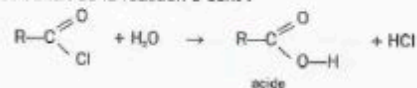
de la peint

5.2.2 Ca

Une polye

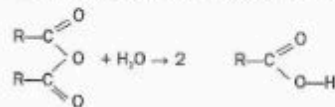
L'enchaîne

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



4.5.2 Hydrolyse des anhydrides d'acides

La réaction chimique est totale et lente à froid. On obtient l'acide carboxylique de départ.



5 LES POLYMÈRES

5.1 Définition

On appelle polymère des corps dont les molécules sont constituées par la répétition d'un même motif de base.

Cette répétition peut être un enchaînement linéaire ou ramifié. On obtient une macromolécule lorsque ce motif est répété un très grand nombre de fois.

5.2 Polycondensation

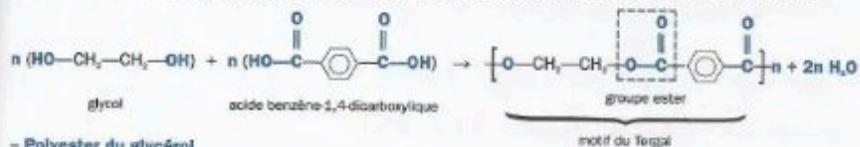
Elle s'accompagne souvent de l'élimination de molécules d'eau ou de chlorure d'hydrogène.

5.2.1 Cas des polyesters

Les polyesters s'obtiennent par réaction entre un diacide carboxylique et un polyalcool.

- Polyester du glycol

La polyesterification du glycol (éthane-1,2-diol) par l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (acide téréphtalique), conduit à la formation du Tergal (ou du « Dacron »). Le bilan de la réaction peut s'écrire comme suit :

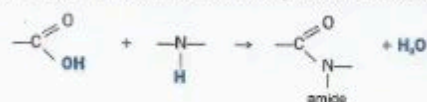


- Polyester du glycérol

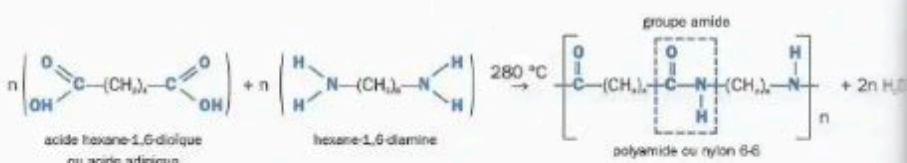
L'action du glycérol (propane-1,2,3-triol) sur l'acide orthophtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique) donne un polyester à trois dimensions appelé : résine glycéroptalique. Celui-ci est utilisé pour la fabrication du vernis, de la peinture...

5.2.2 Cas des polyamides


Une polyamide est obtenue par la réaction de polycondensation entre un diacide et une diamine. L'enchaînement des molécules est donné par le schéma suivant :



Exemple : fabrication du nylon 6-6



L'essentiel

- Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui contiennent le groupement . La formule générale des acides carboxyliques s'écrit : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$. Ils réagissent partiellement avec l'eau selon la réaction réversible : $\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Ce sont des acides faibles, caractérisés par une constante d'acidité K_a .
- Ils réagissent également avec les alcools pour donner un ester. L'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont des réactions, lentes, limitées, athermiques et réversibles. $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}' + \text{H}_2\text{O}$
- Les principales fonctions dérivées des acides carboxyliques sont :

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$
 ester

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$
 chlorure d'acyle



$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
 amide

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$
 anhydride d'acide

Les dérivés, chlorure d'acyle et anhydride, sont très réactifs ; ils donnent des réactions totales et rapides avec l'eau, l'ammoniac et les alcools.



Vérif

- Nom
1.1 CH_3-
1.2 
1.3 
1.4 CH_3-
1.5 CH_3-
1.6 CH_3-

- Donne
2.1 par ré
a) de l'acide
b) de l'acide
2.2 par hy
a) de l'éther
b) du métho
3 A parti
er les ester
3.1 CH_3-
3.2 Propan
3.3 HCOOC
3.4 Benzoi
3.5 CH_3-

- Répon
sion est :
4.1 Endoth
4.2 Atherm
4.3 Exother

- Répond
sion d'un
d'alcool prim
5.1 A un ré
5.2 A un ré
plus élevée.
5.3 A un ré
plus élevée.

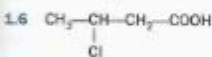
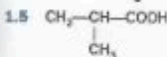
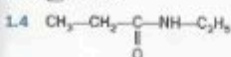
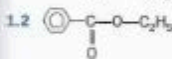
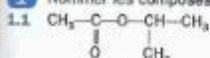
- Répond
sion d'une

EXERCICES

CHIMIE

Vérifions nos connaissances

1 Nommer les composés suivants :

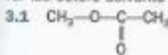


2 Donner la formule des composés obtenus :

- 2.1 par réaction :
a) de l'acide méthanoïque avec le propan-1-ol.
b) de l'acide benzoïque avec l'éthanol.

- 2.2 par hydrolyse :
a) de l'éthanoate de propyle.
b) du méthanoate d'éthyle.

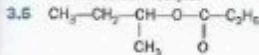
3 À partir de quel acide et de quel alcool peut-on préparer les esters suivants ? (Donner la formule et le nom.)



3.2 Propanoate d'éthyle.

3.3 $\text{HCOOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

3.4 Benzoate de méthyle.



4 Répondre par « vrai » ou « faux ». La réaction d'estérification est :

- 4.1 Endothermique.
4.2 Athermique.
4.3 Exothermique.

5 Répondre par « vrai » ou « faux ». La réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire :

- 5.1 A un rendement de 67 %.
5.2 A un rendement plus grand si la classe de l'alcool est plus élevée.
5.3 A un rendement plus faible si la classe de l'alcool est plus élevée.

6 Répondre par « vrai » ou « faux ». On peut déplacer l'équilibre d'une d'estérification ou d'une hydrolyse en :

- 6.1 Chauffant.
6.2 Éliminant l'ester du mélange réactionnel.
6.3 Ajoutant un catalyseur.

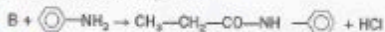
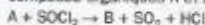
7 Répondre par « vrai » ou « faux ». La réaction de saponification est :

- 7.1 Limitée et rapide.
7.2 Totale et rapide.
7.3 Totale et lente.
7.4 Limitée et lente.

8 Qu'est-ce qu'un acide gras ?

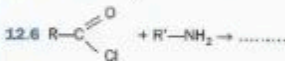
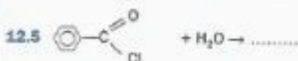
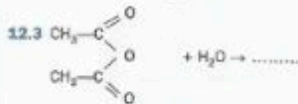
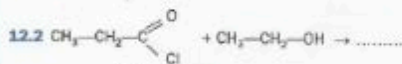
9 Comment appelle-t-on l'opération qui consiste à faire précipiter un savon dans une solution d'eau salée ?

10 Donner le nom de la formule semi-développée des composés organiques A et B.



11 Écrire la formule de l'anhydride éthanique. Comment peut-on le préparer ?

12 Compléter les réactions suivantes :



Appliquons nos connaissances

13 On fait réagir de la soude (NaOH) avec du propanoate d'éthyle.

13.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction.

13.2 Calculer la masse de soude nécessaire pour réagir avec 50 g de propanoate d'éthyle.

EXERCICES

14 On veut réaliser la réaction d'estérification entre l'acide méthanoïque et l'éthanol.

14.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction.

14.2 Donner le nom de l'ester obtenu.

14.3 La masse de l'acide méthanoïque introduite est égale à 65 g.

Quelle est la masse d'éthanol à introduire pour que le mélange réactionnel soit stœchiométrique ?

14.4 Calculer la masse d'ester obtenue si le rendement est égal à 67 %.

15 On dissout 0,81 g d'un acide gras dans de l'eau pour obtenir 500 mL de solution. On dose 20 mL de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 11,4 mL d'hydroxyde de sodium.

15.1 Déterminer la concentration molaire volumique de la solution d'acide gras.

15.2 Déterminer la masse molaire moléculaire de cet acide.

15.3 Sachant que la chaîne carbonée de cet acide est saturée, en déduire sa formule semi-développée.

16 Un corps pur A liquide donne, par oxydation ménagée, un composé B qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Par déshydratation de A (à une température supérieure à 400°C en présence d'alumine), on obtient un seul alcène : le but-1-ène.

16.1 En déduire la formule semi-développée et le nom des composés A et B.

16.2 Le composé A réagit avec un excès d'oxydant pour donner un composé C. Donner le nom et la formule semi-développée de C.

16.3 Le composé C réagit avec l'ammoniac pour donner un composé D. Donner la formule semi-développée et le nom de D.

16.4 Un lent chauffage de D conduit à sa déshydratation. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Quelle est la fonction chimique du composé E obtenu ? Écrire sa formule semi-développée et donner son nom.

17 On hydrolyse un chlorure d'acyle, de formule :



Il se forme du chlorure d'hydrogène.

17.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction.

17.2 On dispose de 1,5 g de chlorure d'acyle pur. Le chlorure d'hydrogène est intégralement recueilli dans un certain volume d'eau pure. On obtient ainsi la solution S dans laquelle on ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol.

Il faut verser dans la solution S, 19,1 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir le virage de l'indicateur coloré. En déduire la masse molaire du chlorure d'acyle ainsi que sa formule.

18 On donne les masses molaires atomiques de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène :

$$M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

18.1 Soit un acide carboxylique A, à chaîne saturée, noté RCOOH. Donner la formule générale de cet acide en désignant par n le nombre d'atomes de carbone contenus dans R.

18.2 Soit un alcool B, de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Donner la formule semi-développée de cet alcool ; préciser son nom et sa classe.

18.3 On fait réagir A sur B. Quel est le nom de cette réaction ? Écrire son équation-bilan. La masse molaire de l'ester est 88 g.mol^{-1} ; en déduire la formule exacte de l'acide A et donner son nom.

18.4 Comment peut-on passer de A à son chlorure d'acyle C ? (L'équation de la réaction n'est pas demandée.) Donner la formule semi-développée de C. On fait réagir C sur B. Comparer cette réaction à celle de A sur B.

18.5 On veut préparer 8,8 g d'ester par action de C sur B. Quelle masse de l'alcool B faut-il utiliser ? En supposant que le chlorure d'hydrogène se dégage totalement, déterminer son volume, sachant que le volume molaire, dans les conditions expérimentales, est $V_m = 24 \text{ mol.L}^{-1}$.

19

19.1 On veut déterminer la masse molaire d'un monoacide carboxylique A. On prélève 0,37 g de cet acide. On le dissout dans 1 litre d'eau. On dose cette solution acide par une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu quand on a ajouté 25 mL de la solution d'hydroxyde de sodium. Quelle est la masse molaire de A ? Quelle est sa formule semi-développée ?

19.2 On traite A par le chlorure de thionyle SOCl_2 . Il se forme :

- un produit B,
- du dioxyde de soufre,
- du chlorure d'hydrogène.

a) Quel est le groupe fonctionnel de B ? Donner le nom de B.

b) Peut-on, à partir de B, obtenir à nouveau A ?

19.3 On fait agir B sur un alcool C, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

a) Quels sont la formule semi-développée et le nom de C ?

b) Quel composé organique D obtient-on par action de B sur C ?

Indiquer deux autres méthodes de préparation de D. Masses atomiques molaires en g.mol^{-1} : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$.

C'est en l'absence d'oxygène que la réaction peut être faite. Elle n'est pas réalisée avant, le brevet de H. Carothers fabrication

C'est en extrême aux deux acide (—CO—N Carothers fusion, ve — pour un — les trois d'atomes

Cette réaction dement e Le brevet acide et u duit de la 5/6, fabri nohexane

Deux cent trielle et, de l'époq tions. S'il à pêche é les bas e paires. Et bousculer calme. À de même

LE NYLON

C'est en 1938 qu'est apparu le mot « nylon », abréviation de : « now you loose old nippon » : un sigle qui rend compte de la concurrence qui allait être faite à la soie naturelle japonaise puisque la composition de celle-ci n'est pas très différente de celle des Nylons. Quelques semaines auparavant, le 20 septembre 1938, était enregistré, sous le n° 2 130 948, le brevet américain intitulé « Fibres synthétiques », déposé par Wallace H. Carothers, au nom de la Compagnie Du Pont de Nemours. La première fabrication industrielle commença dès 1939 à Seaford (États Unis).

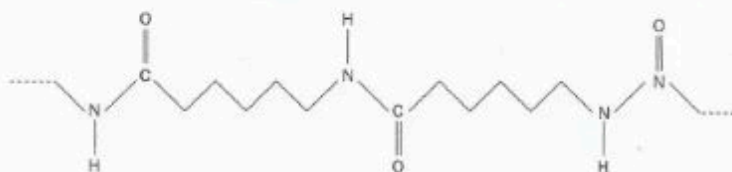
C'est en 1930 que le chimiste W. H. Carothers publia une observation extrêmement intéressante. L'acide « epsilon amino caproïque » possède, aux deux extrémités d'une chaîne à six atomes de carbone, un groupe acide ($-\text{COOH}$) et un groupe amine ($-\text{NH}_2$). Ces deux groupes réagissent, d'une façon générale, l'un sur l'autre pour donner un groupe amide ($-\text{CO}-\text{NH}-$) en perdant une molécule d'eau.

Carothers remarqua qu'en chauffant cet acide au-dessus de son point de fusion, vers $215\text{ }^\circ\text{C}$, on obtenait deux produits :

- pour une proportion de 1/4, il se forme une amide cyclique à six atomes de carbone,
- les trois quarts restant se transformant en un produit circulaire ayant, dans sa molécule, au moins une centaine d'atomes de carbone et plusieurs groupes amides.

Cette réaction était connue depuis 1899 et le chimiste berlinois S. Gabriel avait alors déploré le peu de rendement en amide cyclique, seul produit qui l'intéressait.

Le brevet déposé en 1938 par Carothers décrivait une réaction entre une molécule possédant deux groupes acide et une molécule possédant deux groupes amine, ce qui évitait la possibilité de former un cycle. Le produit de la réaction est un haut polymère où se répète environ 100 fois le même motif. Ainsi, on obtient le Nylon 6/6, fabriqué à partir de l'acide adipique (acide hexanedicarboxylique) et l'hexaméthylène diamine (1,6-diaminohexane).



Deux cent trente chercheurs et ingénieurs participèrent à la transformation de cet essai en production industrielle et, en 1939, la première usine était construite. Il en coûta à Du Pont de Nemours 27 millions de dollars de l'époque. Mais cela valait la peine. Jamais, en effet, matériau n'a autant séduit ni enflammé les imaginations. S'il n'avait servi, comme ce fut d'abord le cas, qu'à faire des poils de brosse à dents, des fils de canne à pêche et des fils de suture, sans doute le Nylon n'aurait pas eu un tel succès. Mais, très vite, sont apparus les bas et ce fut l'affolement. Dès 1939, première année de leur mise en vente, il s'en vendit 64 millions de paires. Et ce n'était là qu'un début puisque un journal américain, daté de septembre 1945, fait état d'une telle bousculade dans un magasin de New York qu'il fallut « vingt agents et trois cars de police » pour ramener le calme. À mesure que se sont étendus les domaines d'application, le Nylon s'est banalisé. Il s'en produit tout de même, chaque année, quelque quatre millions de tonnes.

(D'après *Le Monde*, 19 décembre 1968 et 13 janvier 1988.)



Wallace Home Carothers, l'inventeur du Nylon

FIBRES TEXTILES - MATIÈRES PLASTIQUES

Les skis

- Semelle en polyéthylène d'ultra-haut poids moléculaire, PEUHPM, de 1 000 à 8 000 kg/mol !!
- Le PEUHPM a des molécules très complexes car elles sont fortement ramifiées en $C_{27}H_{54}$ et le taux de ramification intervient.
- Additifs pour protéger des UV et du noir de carbone car c'est un bon lubrifiant.
- Le fart, en général, est fait d'un mélange d'alcane en C_{20} , C_{22} , C_{24} . Plus il y a de carbones, plus le fart est mou. On essaie de remplacer, en partie ou complètement, les atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, ce qui rend le fart plus hydrophobe. Exemple : $C_{27}F_{36}$, actuellement à 600 F les 30 g !!!

Les chaussures

- Elles sont faites de polyamides, polyester, polyuréthane. Elles doivent être rigides, résister aux chocs et amortir.

Les fibres textiles

- Le Kevlar : polyamide aromatique.
- Le Goretex : membrane en polytétrafluoroéthène PTFE (Téflon), déposée sur un support textile, en général une polyamide. Les gouttes d'eau ne passent pas mais la vapeur d'eau passe.

Les gommés

- Elles sont faites d'un mélange de polybutadiène (souple et élastique) et de polystyrène (souple et amortissant) à raison de 40 % de polystyrène.
- Vulcanisation : cela revient à créer des ponts de plusieurs atomes de soufre entre les chaînes des polymères. Plus il y a d'atomes de soufre, plus le composé est rigide. Pour 30 % de soufre, on a un matériau très rigide, l'ébonite. Vulcanisation vient de Vulcaïn, dieu du feu chez les Romains.

Quelques formules

Le butadiène



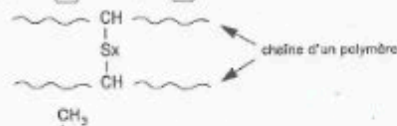
Le polybutadiène



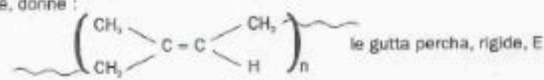
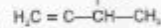
Le polyuréthane



Pont sulfure



L'isoprène ou 2-méthylbutadiène
qui, polymérisé, donne :



Et :



Un mélange de ces deux polymères est utilisé pour faire le chewing-gum.

ACIDES α -AMINÉS ET PROTÉINES



OBJECTIFS

- ▶ Définir et nommer un acide α -aminé.
- ▶ Connaître la formule générale des acides α -aminés.
- ▶ Reconnaître, à partir des propriétés acido-basiques des acides α -aminés, l'existence de plusieurs formes.
- ▶ Connaître la liaison peptidique, le passage aux protéines et quelques propriétés chimiques.



Ces porcs transforment les protéines végétales en protéines animales.

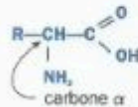
• Quelle est l'importance des acides α -aminés ? des protéines dans le règne des vivants ?

1 LES ACIDES α -AMINÉS

1.1 Définition

Un acide α -aminé est un composé organique qui possède deux groupements fonctionnels différents : un groupement carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ et un groupement amino $-\text{NH}_2$, tous deux liés au même atome de carbone appelé carbone α .

Sa formule générale s'écrit :



R peut être un groupe alkyle, un noyau aromatique, etc.

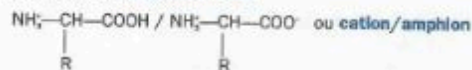
1.2 Nomenclature

Un acide α -aminé dérive d'un acide carboxylique par remplacement d'un atome d'hydrogène du carbone α , par le groupe $-\text{NH}_2$. Pour nommer un acide α -aminé :

- commencer par déceler la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupement carboxyle,
- numéroter les carbones pour repérer ceux qui porteront des groupements fonctionnels, le carbone du groupement carboxyle devant porter le numéro 1.
- le nom final est précédé du mot « acide » suivi des autres groupements fonctionnels en préfixe, en indiquant le numéro du carbone qui les porte.

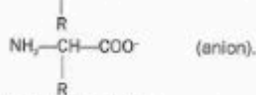
On cite tout d'abord les groupements fonctionnels, puis les groupements alkyles.

On a donc un couple **acide/base faible**



- Chaque couple a une constante d'acidité K_a et un $\text{p}K_a$. Un α -aminé, réagissant soit comme un acide, soit comme une base, est dit **amphotère**.

En solution aqueuse, l'acide α -aminé existe essentiellement sous les formes suivantes :

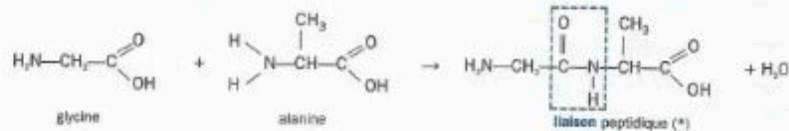


Suivant le pH de la solution on a une ou plusieurs formes majoritaires (voir zone de prédominance au chapitre 5).

2 LES PROTÉINES

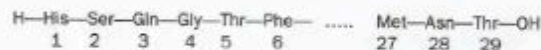
2.1 La liaison peptidique

Deux acides α -aminés peuvent être liés entre eux par des liaisons amides appelées liaisons peptidiques. Cette liaison est obtenue à la suite de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amine de l'un des acides et le groupe carboxyle de l'autre. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



(*) Le corps obtenu est un dipeptide

Une molécule de dipeptide possède un groupe amino à une extrémité et un groupe carbonyle à l'autre. Cette molécule peut, à son tour, se lier à un acide α -aminé pour former un tripeptide, etc. On obtient ainsi des macromolécules renfermant un grand nombre de fois le groupe amide. Ces macromolécules sont des polypeptides ou polyamides. Pour déterminer la structure d'un polyamide, on donne l'ordre d'enchaînement des acides α -aminés qui le constituent. Exemple, le glucagon, hormone hyperglycémiant, due à la condensation de 29 acides aminés :



Pour simplifier, chaque acide aminé est représenté par une abréviation : His est l'histidine, Ser est la sérine, Gln est la glutamine, etc. L'acide α -aminé 1 est du côté de l'extrémité portant le groupe -NH_2 , et l'acide aminé 29 du côté de l'extrémité portant le groupe -COOH .

2.2 Peptides et protéines

Les polyamides naturels se divisent en peptides et protéines. Une vingtaine d'acides α -aminés différents, courants, et quelques autres, plus rares, entrent dans la constitution des peptides et des protéines.

Les peptides (ou polypeptides) proviennent de la condensation au maximum de 50 à 100 molécules d'acides α -aminés et ayant une masse molaire inférieure à 10 kg.mol⁻¹.

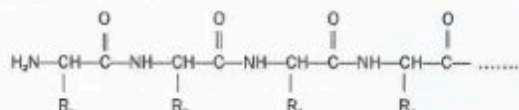
Exemples de peptides d'intérêt biologique :

- l'insuline, hormone polypeptidique sécrétée par le pancréas, de masse molaire 5,734 kg.mol⁻¹,
- les peptides antibiotiques comme les pénicillines.

Les protéines proviennent de la condensation de plus de 50 à 100 molécules d'acides α -aminés et ayant une masse molaire supérieure à 10 kg.mol⁻¹, certaines peuvent même atteindre quelques dizaines de milliers de kg.mol⁻¹.

Exemple : la myoglobine, M = 66 000 g.mol⁻¹.

La formule générale d'une protéine est :



L'ordre des groupes R₁, R₂, R₃, R_n, etc., appelés résidus, est rigoureusement défini pour chaque protéine.

2.3 Synthèse d'un polypeptide

2.3.1 Principe

Pour synthétiser un dipeptide à partir de deux acides α -aminés, on opère de la façon suivante.

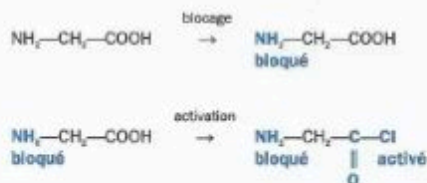
Solent les acides A et B.

- on « bloque » (on rend non réactive) la fonction amine de l'acide A et la fonction acide carboxylique de l'acide B. Ces deux fonctions ne doivent pas participer à la liaison peptidique,
- on transforme la fonction acide de A, contenant la fonction amine bloquée, en chlorure d'acyle, on dit qu'on « active » la fonction acide,
- on fait ensuite réagir le chlorure d'acyle avec la fonction amine de B, de façon à créer la liaison peptidique,
- on libère enfin la fonction amine de A et la fonction acide de B bloquées, par un procédé qui ne détruit pas la liaison peptidique formée.

Ce procédé est général. Il conduit à un seul dipeptide et peut être renouvelé autant de fois que l'on veut pour produire un polypeptide.

2.3.2 Cas pratique - Synthèse de la glycylalanine

- Bloquons la fonction amine, puis activons la fonction carboxyle de la glycine :



- Bloquons la fonction carboxyle de l'alanine :



- Faiso

- Libér

Remar
Un acic
isomère
nombre
d'un ac
On est
un rend

2.4

Ces pr

- Les s

- En mi

respon

- Réac

de la li

présen

liaison

peptid

Verson

peptid

un peu

culvre

droxyd

paraît

ractéri

Les pr

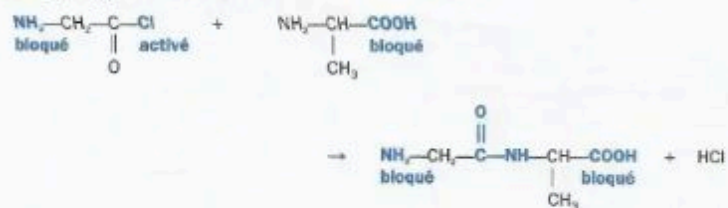
vant, u

ganisn

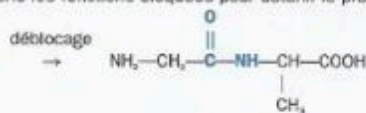
partir

ments

- Faisons réagir la glycine avec l'alanine :



- Libérons les fonctions bloquées pour obtenir le produit final :



Remarque

Un acide α -aminé (sauf la glycine) possède deux isomères dans l'espace appelés isomères L et D. Seuls les isomères L se retrouvent dans les protéines. Pour synthétiser une protéine naturelle, il faut condenser un grand nombre d'acides α -aminés L. On vient de voir la condensation de deux acides α -aminés. Le rendement de la greffe d'un acide α -aminé supplémentaire est de 90 %. Pour en condenser 100 l'un après l'autre, il devient de 0,0027 %. On est encore loin de réaliser ce que fait une cellule vivante qui enchaîne deux acides α -aminés par seconde avec un rendement de 100 %.

2.4 Quelques propriétés chimiques des peptides et des protéines

Ces propriétés sont très nombreuses, nous n'en prendrons que quelques-unes.

- Les solutions aqueuses de peptides ou de protéines sont amphotères.
- En milieu acide, l'hydrolyse des peptides, réaction inverse de la condensation, donne les acides α -aminés correspondant aux résidus présents dans leurs molécules.

- Réaction du biuret, réaction caractéristique de la liaison peptidique. Elle n'a lieu qu'en présence de molécules ayant au moins deux liaisons peptidiques, donc à partir des tripeptides.

Versons 1 mL d'une solution aqueuse d'un peptide (blanc d'œuf ou gélatine), ajoutons un peu d'une solution diluée de sulfate de cuivre II et un peu d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. À froid, il apparaît très vite une coloration violette caractéristique.

Les protéines occupent, dans le monde vivant, une place très importante. Chaque organisme fabrique ses propres protéines à partir de celles qu'il trouve dans les aliments.

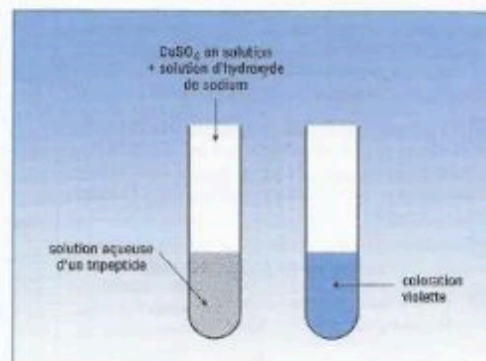
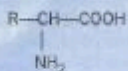


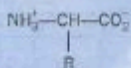
Fig. 2. Réaction du biuret

L'essentiel

- On appelle acide α -aminé tout composé portant, sur un même atome de carbone, une fonction acide carboxylique et une fonction amine.

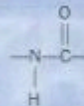


- À l'état pur, et en solution aqueuse, l'acide α -aminé est un composé ionique dipolaire, de formule générale :



et appelé zwitterion (ou amphion).

- Si deux acides α -aminés réagissent entre eux par leur fonction aminée et carboxyle, ils forment le groupe :



Le groupe est appelé liaison peptidique. La molécule obtenue par cette liaison est un peptide.

- On appelle polypeptide un composé dont la molécule est constituée d'un enchaînement d'acides α -aminés reliés par des liaisons peptidiques.
- Un polypeptide est appelé protéine lorsque sa masse molaire dépasse $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

EXERCICES

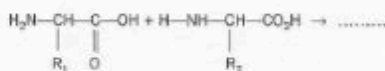
Vérifions nos connaissances

- Donnez la formule générale d'un acide α -aminé.
- Définir les termes suivants : protéine, liaison peptidique, dipeptide.
- Sous quelle forme prédominante trouve-t-on la glycine dans une solution de base forte ?
 - $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 - $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
 - $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
 - $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 Donnez la bonne réponse.
- Les protéines sont des macromolécules issues de l'association, par liaison peptidique, d'un grand nombre d'acides α -aminés. La valine (acide 2-amino 3-méthylbutanoïque) existe en petite quantité dans toutes les protéines. Écrivez sa formule.
- Écrivez la formule de l'amphion, du cation et de l'anion formés à partir de l'alanine en solution aqueuse.
- Nommer les composés suivants :

$$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}; \quad \text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$$
 Lequel est un acide α -aminé ?

- Quels sont les noms des acides α -aminés dont les abréviations sont : Gly, Val, Leu, Thr, Asp, Glu ? (Consultez le tableau des principaux acides α -aminés.)

- Trouver le dipeptide formé en complétant la réaction suivante :



- Combien de dipeptides obtient-on si $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$?
- Même question si $\text{R}_1 = \text{H}$ et $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-$.

- Montrer que l'on peut préparer la glycine (ou acide 2-aminoéthanoïque) à partir du 2-aminoéthanol. Écrivez l'équation-bilan de la réaction.

- Répondre par « vrai » ou « faux ». La molécule $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ est :

l'acide 2-aminohexanoïque ou l'acide 2-amino-4-méthylpentanoïque ?

- Répondre par « vrai » ou « faux ». La formule : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{NH}}-\text{CH}-\text{COOH}$

- Est celle de la glycylalanine.
- Est celle de la l-alanylglycine.

EXERCICES

CHIMIE

- 12** Répondre par « vrai » ou « faux ». Pour préparer la glycylalanine, il faut :
- 12.1 Bloquer la fonction amine de la glycine.
 - 12.2 Activer la fonction amine de l'alanine.
 - 12.3 Activer la fonction acide de l'alanine.
 - 12.4 Bloquer la fonction acide de la glycine.
 - 12.5 Activer la fonction amine de la glycine.
 - 12.6 Bloquer la fonction acide de l'alanine.
 - 12.7 Activer la fonction acide de la glycine.

Appliquons nos connaissances

- 13** La glycine admet comme formule : $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$.
- 13.1 Donner son nom en nomenclature systématique. Préciser les fonctions de cette substance.
 - 13.2 Donner l'amphion (ou zwitterion) correspondant ainsi que l'acide et la base conjuguée de l'amphion. Écrire les équilibres correspondants.
 - 13.3 Sachant que la glycine possède deux constantes d'acidité $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,3$ et $\text{p}K_{\text{a}2} = 9,7$:
 - a) Préciser les couples acido-basiques leur correspondant.
 - b) En déduire quelles sont les espèces majoritaires lorsque le pH prend les valeurs suivantes : 1 - 6 - 11,5 (justifier sans calcul.)
- 14**
- 14.1 Quel est l'acide α -aminé dérivé de l'acide propionique ?
 - 14.2 On dissout cet acide α -aminé dans de l'eau. Quelles sont les espèces que la solution peut, a priori, contenir ? La solution aqueuse obtenue conduit très mal le courant électrique ; que peut-on en déduire ?
 - 14.3 On ajoute une solution d'acide chlorhydrique ; quelle réaction chimique a lieu ? Écrire son équation-bilan.
- 15** La condensation d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine, de formules développées respectives :
- $$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N—CH—COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COOH} \end{array}$$
- conduit à un dipeptide. Deux réactions sont possibles.
- 15.1 Écrire les équations-bilan de ces deux réactions en donnant les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.
 - 15.2 Soit A, l'un des deux dipeptides. Des deux formules trouvées au 15.1, on cherche celle qui correspond au composé A. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :
 - a) On traite A par l'acide nitreux HNO_2 , sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe amine primaire suivant la réaction : $\text{RNH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ tout se passant donc comme si le groupe NH_2 était rem-

placé par le groupe OH. Écrire les formules possibles pour le composé organique C obtenu par cette réaction.

b) Si on hydrolyse ce composé C, on obtient, entre autres, de l'acide glycolique $\text{HO—CH}_2\text{—COOH}$. Donner l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse et en déduire, entre les deux formules trouvées en a), celle qui correspond au composé C (on rappelle que l'hydrolyse permet la « coupure » de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote).

c) Quelle est la formule semi-développée du dipeptide A ?

- 16**
- 16.1 Quels acides faut-il utiliser pour préparer le dipeptide H-Ala-Val-OH ?
 - 16.2 Quelles fonctions de chaque acide α -aminé faudra-t-il bloquer ou activer ?
- 17**
- 17.1 Définir une liaison peptidique.
 - 17.2 Combien de liaisons peptidiques contient le tripeptide H-Phe-Ser-Ala-OH ?
 - 17.3 De quel côté de la molécule se trouvent, le groupe NH_2 , le groupe —COOH ?
- 18** Un acide α -aminé A, a comme formule $\text{NH}_2\text{—CH—COOH}$, où R est un radical alkyle portant n atomes de carbone ?

- 18.1 a) Donner la définition d'un acide α -aminé.
 - b) Sachant que A contient 27,3% d'oxygène, déterminer sa formule brute.
 - c) Donner les formules semi-développées et les noms, dans la nomenclature officielle, des deux isomères de A.
 - 18.2 a) Un des isomères est la valine. En gardant la notation $\text{NH}_2\text{—CH—COOH}$ pour la valine, donner la formule semi-développée de son amphion.
 - b) Quels sont les deux couples acide/base auquel appartient cet amphion ?
 - c) Ces deux couples ont des $\text{p}K_{\text{a}}$ notés $\text{p}K_{\text{a}1}$ et $\text{p}K_{\text{a}2}$, tels que $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{p}K_{\text{a}2}$. Attribuer à chaque couple son $\text{p}K_{\text{a}}$.
 - d) Donner les deux expressions du pH d'une solution contenant la valine :
 - l'une en fonction de $\text{p}K_{\text{a}1}$, et des concentrations molaires en amphion et cation,
 - l'autre en fonction de $\text{p}K_{\text{a}2}$, et des concentrations molaires en anion et amphion.
 - e) Le point isoélectrique est tel que les concentrations molaires en cations et anions sont égales. En ce point la solution d'acide α -aminé a une solubilité minimale et n'est pas conducteur. Montrer qu'en ce point, l'expression du pH est : $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2})$.
- $M_{\text{r}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{r}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{r}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{r}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document

Nom	Abréviation	Formule	Nom	Abréviation	Formule
Glycine	Gly	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asparagine	Asn	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Alanine	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Acide glutamique	Glu	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Valine	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Glutamine	Gln	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Leucine	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Lysine	Lys	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Isoleucine	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Arginine	Arg	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Sérine	Ser	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Phénylalanine	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Thréonine	Thr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Tyrosine	Tyr	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Cystéine	Cys	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Tryptophane	Try	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Méthionine	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Histidine	His	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Acide aspartique	Asp	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Proline	Pro	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_7\text{N} \end{array}$

Les vingt acides α -aminés principaux. Les noms indiqués en bleu sont ceux des acides α -aminés essentiels.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	3 à 4
1. Solutions aqueuses - Notions de pH	5 à 19
2. Acide fort - Base forte	20 à 28
3. Réaction acide fort - base forte	29 à 38
4. Acide faible - Base faible	39 à 47
5. Notion de couple Acide / Base - Classification	48 à 62
6. Réactions acido-basiques	63 à 73
7. Dosage des solutions acides ou basiques - Effet tampon	74 à 82
8. Les alcools	83 à 97
9. Les amines	98 à 103
10. Acides carboxyliques et dérivés	104 à 118
11. Acides α -Aminés et protéines	119 à 126
Annexe	129 à 137
Corrigés de quelques exercices	138 à 144

CRÉDITS PHOTOGRAPHIQUES

Couverture :

Ph. © Comstock, 1998

Ph. © Comstock, 1998

p. 5 : Ph. © C. Vaisse / Hoa Qui

p. 6 et reprises p. 129 : Ph. © Yves Lanceau

p. 9 et reprise p.129 : Ph. © Yves Lanceau

p. 12 et reprises p.130 : Ph. © Yves Lanceau

p. 20 et reprise p.131 : Ph. © Yves Lanceau

p. 21 et reprise p.131 : Ph. © Yves Lanceau

p. 23 et reprises p.131 : Ph. © Yves Lanceau

p. 24 et reprise p.132 : Ph. © Yves Lanceau

p. 29 : Ph. © Yves Lanceau

p. 30 : Ph. © Yves Lanceau

p. 31 : Ph. © Yves Lanceau

p. 32 et reprise p.132 : Ph. © Yves Lanceau

p. 39 : Ph. © Yves Lanceau

p. 40 et reprises p.132 : Ph. © Yves Lanceau

p. 41 : Ph. © Yves Lanceau

p. 42 et reprise p.133 : Ph. © Yves Lanceau

p. 46 : Ph. © Yves Lanceau

p. 48 : Ph. © A. Félix / Hoa Qui

p. 57 et reprise p.133 : Ph. © Yves Lanceau

p. 62 : Ph. © Bruno Pérousse / Hoa Qui

p. 63 : Ph. © Yves Lanceau

p. 64 : Ph. © Yves Lanceau

p. 74 : Ph. © Georg Gerster / Rapho

p. 83 : Ph. © Yves Lanceau

p. 84 et reprises p.133 : Ph. © Yves Lanceau

p. 86 : Ph. © M. Huet / Hoa Qui

p. 87 et reprise p.134 : Ph. © Yves Lanceau

p. 89 : Ph. © Le Scour / Jerrican

p. 91 et reprise p.134 : Ph. © Yves Lanceau

p. 92 et reprises p.135 : Ph. © Yves Lanceau

p. 93 et reprises p.135 et 136 : Ph. © Yves Lanceau

p. 98 haut : Ph. © M. Ascani ; bas : Ph. © M. Huet / Hoa Qui

p. 100 et reprise p.136 : Ph. © J.M. Labat

p. 101 et reprise p.136 : Ph. © Yves Lanceau

p. 101 et reprise p.137 : Ph. © J.M. Labat

p. 104 haut : Ph. © J. L. Charmet

p. 104 bas et reprise p.137 : Ph. © Yves Lanceau

p. 106 et reprise p.137 : Ph. © J.M. Labat

p. 111 et reprise p.137 : Ph. © Yves Lanceau

p. 117 : Ph. © Science Photo Library / Cosmos

p. 119 : Ph. © Yves Lanceau

Illustrations : Claire Lhermey

Préparation de copie : Maud Taieb

Conception graphique : Paulygraph

Maquettiste : Isabelle Fradler

Coordination éditoriale : Catherine Berterram

Malgré nos efforts, nous n'avons pu, pour certains textes, en identifier les ayants droits.

Nous prions ceux-ci de bien vouloir prendre contact avec nous, afin de combler ces lacunes dont nous nous excusons.



Fig. 3. M.
propriété s

ANNEXE

1 - Solutions aqueuses - Notions de pH



Fig. 1-1



Fig. 1-2

Fig. 1. Expérience du jet d'eau avec le chlorure d'hydrogène

Fig. 1-1. Au début, le ballon contient du chlorure d'hydrogène sec, et le cristalliseur de l'eau et de l'hélianthine (couleur jaune)

Fig. 1-2. L'eau du cristalliseur monte sous forme d'un jet de couleur rouge. Le chlorure d'hydrogène se dissout très rapidement dans l'eau. Il s'ensuit une dépression dans le ballon et l'eau monte brusquement dans le tube puis dans le ballon

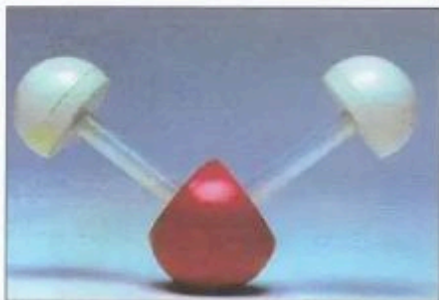


Fig. 3. Modèle de la molécule d'eau. Celle-ci est coude : quelle propriété en résulte ?



Fig. 5. Mesure de la conductibilité de l'eau pure

1 - Solutions aqueuses - Notions de pH



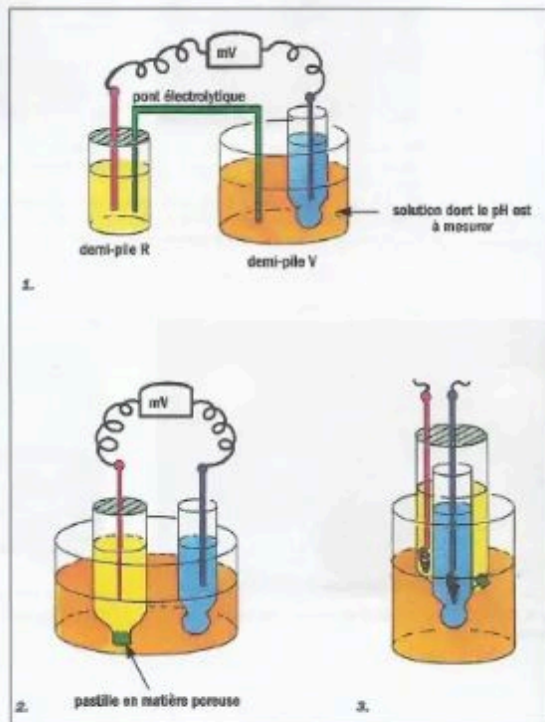
Fig. 9. Papier pH : à chaque couleur correspond une valeur de pH. Quel pH lisez-vous ?



Fig. 10. Détermination du pH avec le papier pH



Fig. 11. Appareil de mesure du pH : pH-mètre et électrode



La pH-mètre

2 - Acide fort - Base forte



Fig. 1. L'expérience du jet d'eau met en évidence la grande solubilité du chlorure d'hydrogène

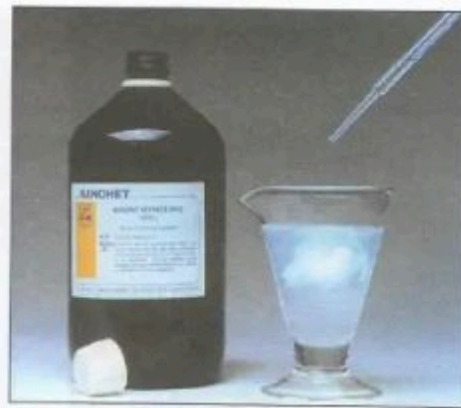


Fig. 3. Précipitation du chlorure d'argent AgCl



Fig. 6. Test à la flamme mettant en évidence l'ion sodium Na^+

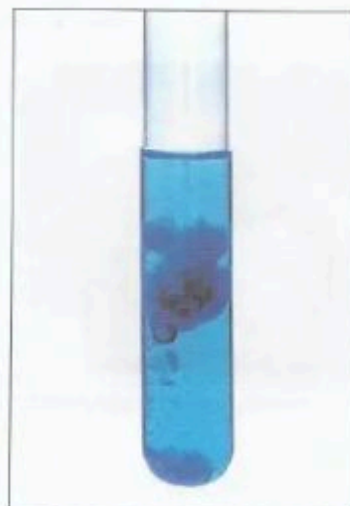


Fig. 7. Précipité bleu d'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

2 - Acide fort - Base forte



Fig. 5. Le papier pH bleuit (milieu basique) en présence d'une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

3 - Réaction acide fort-base forte

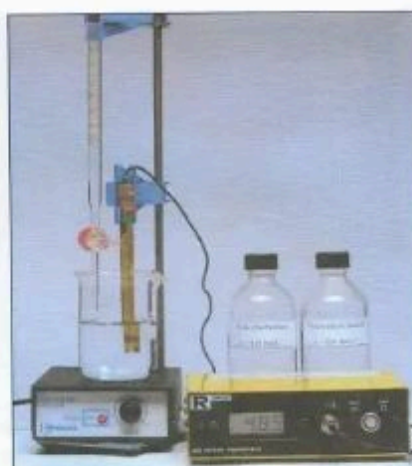


Fig. 6. Étude de la variation du pH au cours d'une réaction acide fort-base forte. Dispositif expérimental. L'agitateur magnétique assure l'homogénéisation permanente de la solution.

4 - Acide faible - Base faible

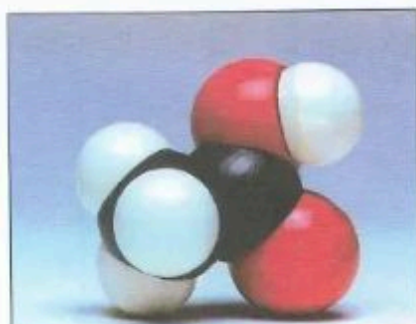


Fig. 5. Modèle moléculaire compact de l'acide éthanotique $\text{CH}_3\text{-COOH}$

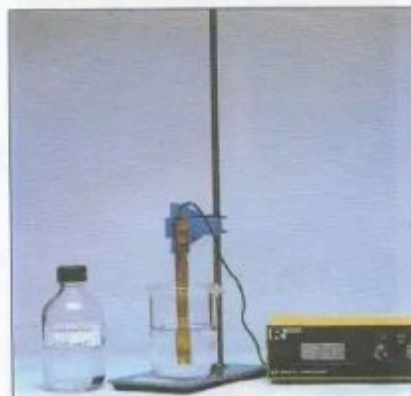


Fig. 6. Mesure du pH d'une solution d'acide éthanotique $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe une valeur plus élevée que pour une solution d'acide chlorhydrique de même concentration ($\text{pH} = 2$) : la solution contient moins d'ions H_3O^+



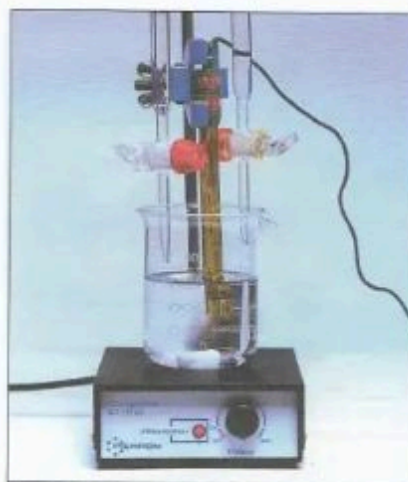
Fig. 8. L...
bleu (de...
droite)

4 - Acide faible - Base faible



Fig. 9. Le bleu de bromothymol est vert dans l'eau (à gauche) et bleu dans une solution d'éthanoate de sodium à 10^{-2} mol.L⁻¹ (à droite)

5 - Notion de couple Acide/Base
Classification



Mesure du pH d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium (Dispositif expérimental)

8 - Les alcools



Fig. 1-1. Modèle moléculaire du méthanol

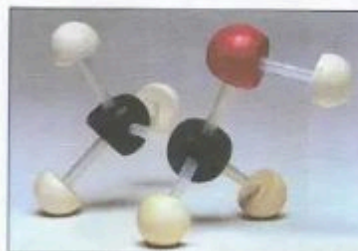


Fig. 1-2. Modèle moléculaire de l'éthanol

8 - Les alcools



Fig. 3. Le glycol $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ est un dialcool qui sert d'antigel dans les moteurs.

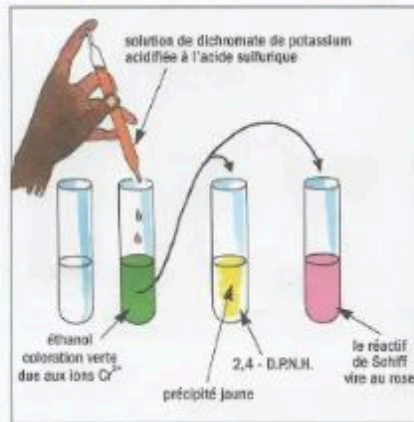


Fig. 8-1. Oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde.

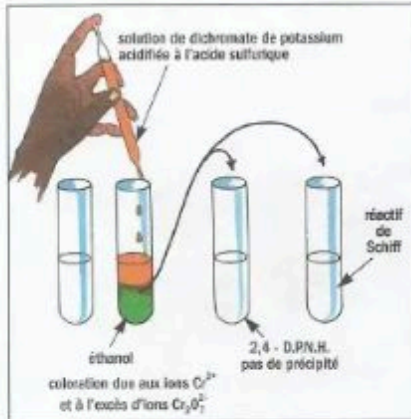


Fig. 8-2. Oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.



Fig. 30. Un alcool est positif.

8 - Les alcools

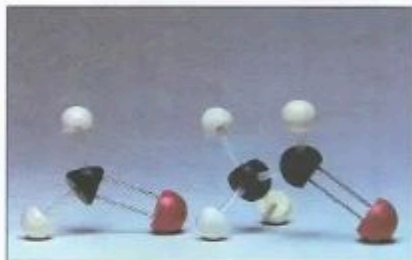


Fig. 11. Modèles moléculaires éclatés de la molécule de méthanol et de la molécule d'éthanal

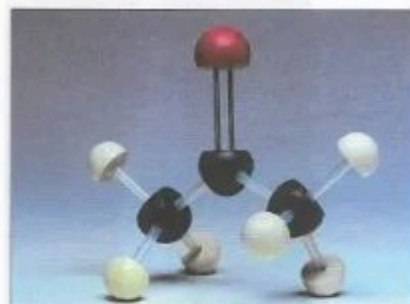


Fig. 12. Modèle moléculaire éclaté de la molécule d'acétone

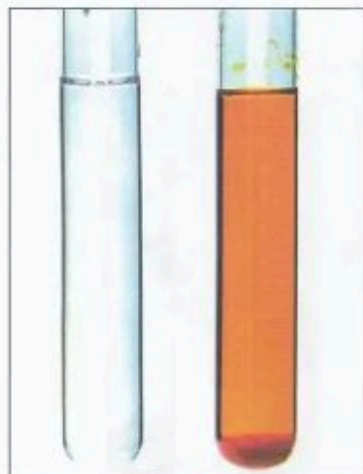


Fig. 13. Test à la 2,4-DNPH : on obtient un précipité jaune (à droite)

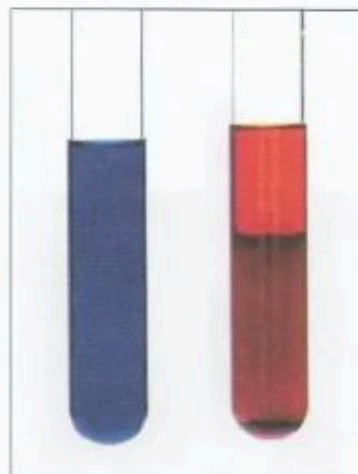


Fig. 14. Réduction de l'ion Cu^{2+} par l'éthanal : on obtient un précipité rouge brique

8 - Les alcools



Fig. 15. Le miroir d'argent



Fig. 16. Le réactif de Schiff rose en présence d'un aldéhyde

9 - Les amines



Fig. 4. Mesure du pH d'une solution de méthylamine avec un papier pH (4.1), avec la phthaléine (4.2)

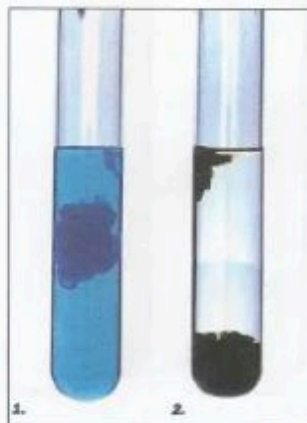


Fig. 5. Formation de précipités d'hydroxydes métalliques

5.1. Hydroxyde de cuivre bleu
5.2. Hydroxyde de fer (II) vert foncé

Fig. 7. I
nolue

9 - Les amines



Fig. 6. Action de la triéthylamine sur l'iodoéthane.

10 - Acides carboxyliques et dérivés



Fig. 2. Modèle éclaté du groupe carboxyle.

10 - Acides carboxyliques et dérivés

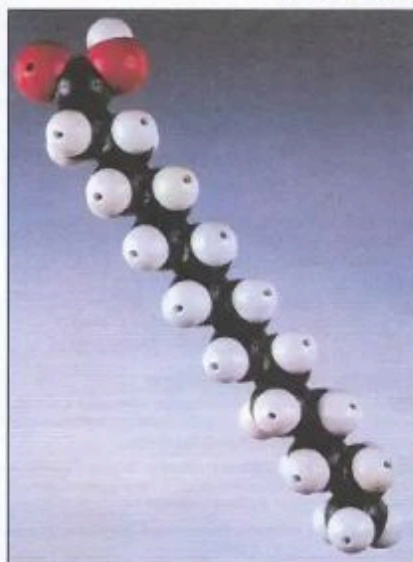


Fig. 7. Modèle compact de l'acide palmitique ou acide hexadécanolique.



Fig. 11. Molécule de chlorure d'éthyle.

CORRIGÉS DE QUELQUES EXERCICES

1 Solutions aqueuses. Notion de pH

1. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
2.
 2.1 pH diminue. 2.2 pH augmente.
3. pH voisin de 7 mais inférieur à 7.
4. $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$. Elle contient des ions OH^- . La dispersion de l'hydroxyde de sodium avec l'eau est totale.
5. 5.1 1 ton OH^- . 5.2 1 ton H_3O^+ .
6. Présence des ions OH^- et H_3O^+ en très faible concentration.
7. Dissociation des molécules d'eau en ion H_3O^+ et OH^- .
8. $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$; $K_w = 10^{-14}$ à 25 °C
 K_w augmente quand la température augmente.
9. $\text{pH} = 2$
10. $[\text{Ca}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$
11. 7,3 g
12. $C > A > B$ ou $\text{pH}_C > \text{pH}_A > \text{pH}_B$
13. $F < E < D$ ou $\text{pH}_F < \text{pH}_E < \text{pH}_D$
14. (S₁) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,6$; acide.
 (S₂) : $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 9,9$; basique.
 (S₃) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
 (S₄) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; basique.
 (S₅) : $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,6$; acide.
 (S₆) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,4$; acide.
15. Bière : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
 Whisky : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
 Coca-Cola : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
 Vinaigre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
 Lait : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; acide.
16. $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Zn}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
 $\text{pH} = 7 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
 Donc : $[\text{Zn}^{2+}] = 0,146 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{Cl}^-] = 0,292 \text{ mol.L}^{-1}$
17. $n_{\text{eau}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
21. C - B - A - D
23. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 60 °C.
24. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\text{pH} = 6,8$
25. $Cf = \frac{C_0}{20} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2 Acide fort - Base forte

1. 1.1 $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
 1.2 $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]$
2. Voir cours.
3. Acides forts : HCl ; HNO_3 ; HBr .
 Bases fortes : NaOH ; KOH .
 Réactions fortes : $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{OH} + \text{OH}^-$
4. 4.1 pH augmente (dilution)
 4.2 pH augmente (dilution)

4.3 pH augmente (réaction avec base forte)

4.4 pH diminue

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

6. Ce sont : H_3O^+ ; Na^+ ; OH^- et H_2O .

7. La solution d'hydroxyde de sodium est basique parce qu'elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ .
 C'est une base forte parce que sa dispersion dans l'eau est totale.

8. $\text{pH} = 14 + \log C_0$. Cette relation est valable pour les solutions diluées.

9. Br^- ; H_3O^+ ; OH^- ; H_2O

10.

C (mol.L ⁻¹)	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	10 ⁻²	6.3.10 ⁻⁴	5.10 ⁻²
pH	3,4	1,7	3	3,2	2,3

13. Composition de la solution : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; H_2O
 $\text{pH} = 1,3$

12. $V_{\text{eau}} = 350 \text{ mL}$

13. $V_{\text{eau}} = 3 \text{ L}$

14. 14.1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

14.2. $\text{pH} = 3,3$

15. 15.1. $\text{pH} = -\log 3 \cdot 10^{-2} = 1,5$. C'est un acide fort car la relation $\text{pH} = -\log C_0$ est vérifiée.

15.2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{NO}_3^-] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

16. La concentration molaire de la solution commerciale est :
 $C_0 = \frac{0,37 \text{ x p.m.}}{M_{\text{ion}}} = 12,1 \text{ mol.L}^{-1}$

17. 17.1. Volume de gaz dissous : $V_{\text{gaz}} = 491 \text{ cm}^3$

17.2. $\text{pH} = 1,36$

17.3. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

18. $\text{pH} = 13,3$

19. $m = 0,5 \text{ g}$

20. 20.1. $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

20.2. $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

21.

21.2. Dans la solution finale

$[\text{Na}^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3 Réaction acide fort - Base forte

1. Il y a « équivalence acido-basique » lorsqu'au cours d'une réaction acide fort/base forte, les proportions stœchiométriques données par l'équation-bilan sont respectées.
2. Faible variation du pH avant et après le point d'équivalence. Brusque variation du pH au voisinage du point d'équivalence. Valeur égale à 7 du pH au point d'équivalence.
3. Le proton ; la réaction acide-base est un transfert de proton.
4. À 25 °C, $\text{pH} = 7$.
5. Ils n'ont aucun rôle ; ils sont indifférents ; on les nomme « ions spectateurs ».

6 À l'équivalence $\text{pH} = 7$, donc V_{eq} représente l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $\text{pH} = 7$. L'autre méthode est la méthode des tangentes.

7 Le saut de pH devient de moins en moins important lorsque la dilution augmente.

8 La réaction est : - exothermique, - totale.

9 La bonne réponse est 9.1

10 Quand les deux solutions ont le même volume.

11 Le saut de pH est très important au voisinage de l'équivalence.

12 Il disparaît $6 \cdot 10^{-4}$ mol d'ion H_3O^+ .
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{16 \cdot 10^{-3}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = 1,6$

Il s'est produit $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

13 13.2 L'équivalence n'est pas atteinte.

13.3 Solution acide car excès d'ions H_3O^+ .

13.4 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 2,1$

13.5 $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

14 $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Cl}^-] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 11,6$

15 15.1 $V_{\text{eq}} = 15 \text{ mL}$

15.2 $m_{\text{NaCl}} = 4,8 \text{ g}$. Le mélange est neutre à l'équivalence. Autre procédure : dissolution du chlorure de potassium dans l'eau.

15.3 $V_{\text{NaCl}} = n \cdot V_{\text{eq}} = 0,768 \text{ L}$

16 $n = \frac{1,32}{24} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

16.1 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,28$

16.2 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,48$

17 17.1 a) Non : pas d'échange de proton.

b) $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{\rho \cdot V}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = 0,34 \text{ mol}$; $n_{\text{H}^+} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

c) $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_{\text{H}^+}$

d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{OH}^-$

17.2 c) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

d) $n_{\text{H}^+} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ dans 10 mL de S .

18 18.1 $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

18.3 b) $\text{pH}_2 = 7$; $V_{\text{eq}} = 15,2 \text{ mL}$ c) $C_2 = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

d) $m_{\text{Na}} = 1,47 \text{ g}$; $98,2 \%$

18.4 Si le déséchant n'est pas totalement dissous, le pourcentage sera plus faible.

Si le deuxième trait de jauge est dépassé, le pourcentage est plus fort.

19

19.1 On appelle S la solution de produit domestique.

$C_1 = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_1} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot V_1} = \frac{0,2 \cdot m_{\text{Na}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot V_1} = \frac{0,2 \cdot \rho_{\text{Na}}}{M_{\text{NaOH}}} = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

19.2 $V_{\text{eq}} = 600 \text{ mL}$

19.3 $V_{\text{eq}} = 15 \text{ mL}$

19.4 Proposition 1

19.8 a) A courbe 1, B courbe 2

b) Courbe 1 : $V_{\text{eq}} = 15,7 \text{ mL}$; $C_2 = 0,157 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Courbe 2 : $V_{\text{eq}} = 6,7 \text{ mL}$; $C_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

20 20.2 Le point d'équivalence a pour ordonnée $\text{pH} = 7,0$ et pour abscisse $V_{\text{eq}} = 9,0 \text{ mL}$.
 $C_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

20.3 Sur le tableau de données, $\text{pH} = 7,1$ pour le même volume $V_{\text{eq}} = 9,0 \text{ mL}$. Cet écart est dû au fait que le pH varie très rapidement à l'équivalence. Rappelons que le pH se mesure seulement à 0,1 unité près.

20.4 Graphiquement, à $V_0 = 5 \text{ mL}$, correspond $\text{pH} = 2,4$ (voir aussi le tableau des mesures).

Ainsi :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{Cl}^-] = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (si l'on néglige la dilution)
 $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4 Acide faible - Base faible

1 La relation $\text{pH} = -\log C_{\text{ac}} n$ n'est pas vérifiée. L'acide HA est un acide faible.

2 Si BOH est une base forte, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$. BOH est une base faible.

3 Impossible.

4 4.1 Faux. 4.2 Vrai.

7 La dilution de l'acide éthanique dans l'eau pure fait avancer la réaction d'ionisation de cet acide.

8 La valeur α croît.

9 9.1 Le corps C est un acide.

10 10.1 $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C_{\text{a}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{a}}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$

11 11.1 $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

11.2 H_3O^+ ; OH^- ; HCO_2^- ; HCO_2H ; H_2O .

11.3 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{HCO}_2^-] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{HCO}_2\text{H}] = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11.4 $\alpha = \frac{[\text{HCO}_2^-]}{C_{\text{a}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-3}}{5,10^{-3}} = 0,063$

12 12.1 $\alpha_{\text{a}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C_{\text{a}}} = 0,02$

$\alpha_{\text{b}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C_{\text{b}}} = 0,063$

12.2 Le coefficient α augmente avec la dilution.

13

13.1 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$

$\text{HAsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AsO}_3^-$

13.3 Le plus ionisé, à pH égal, est l'acide le moins concentré HAsO_3 .

13.4 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{F}^-] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{AsO}_3^-] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{HF}] = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HAsO}_3] = 2,10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

13.5 $\alpha_{\text{HF}} = 7,9 \cdot 10^{-9}$

$\alpha_{\text{HAsO}_3} = 7,9 \cdot 10^{-9}$

14 14.1 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{Na}^+] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14.2 $\beta = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C} = \frac{7,9 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 8 \cdot 10^{-6} > 0,01 \%$

14.3 Proportion très très faible.

Corrigés de quelques exercices

- 15.1 Si NH_3 était une base forte, le pH serait égal à $\text{pH} = \log C_0 + 14 = 13$. C'est donc une base faible.
 15.2 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 15.3 À l'équilibre :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{NH}_4^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Spèce majoritaire	Minoritaire	Ultra-minoritaire
NH_3	OH^- et NH_4^+	H_3O^+

5 Notion de couple acide/base - Classification

- 1.1 Oui, sa base conjuguée est l'ion OH^- .
 1.2 Oui, son acide conjugué est l'ion H_3O^+ .
 2 $K_{a1} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$; $K_{a2} = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$
 3.1 Oui. 3.2 Oui.
 3.3 Non. 3.4 Oui.
 4. À 25 °C, $K_a = 0$, l'acide chlorhydrique étant un acide fort.
 5. HF
 6. CH_3NH_2
 7. Aucune des deux formes du couple ne prédomine sur l'autre pour $\text{pH} = \text{p}K_a = 7,30$.
 8. C'est la forme basique H_2PO_4^- qui prédomine dans la solution de $\text{pH} = 4$.

	pKa	Force croissante des bases
HS^-	12,9	S^{2-}
HCO_3^-	10,3	CO_3^{2-}
HSO_3^-	9,2	SO_3^{2-}
H_2SO_4	7,3	SO_4^{2-}
H_2PO_4^-	7,2	HPO_4^{2-}
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,8	CH_3COO^-
H_3PO_4	2,1	H_2PO_4^-
$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	1,8	HSO_3^-

Force croissante des acides

- 11.1 $r = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]} \approx 8 \cdot 10^{-3}$
 11.2 $\alpha = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^-] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]} = 8 \cdot 10^{-3}$ ou 0,8 %
 12 $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 100$
 12.1 $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]} \approx 0,01$ ou 1 %
 13.1 L'acide conjugué de l'ion CN^- est HCN.
 13.2 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
 13.3 L'ion CN^- est une base faible. En effet, une base forte à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ aurait un $\text{pH} = 12$.
 14 Si l'acide est fort : $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; pH_2 devrait être égal à 4 et non à 3,5. HA est donc un acide faible.

- 15.1 a) HCOOH b) HCOO^-
 15.2 b) $\alpha = \frac{[\text{HCOO}^-]}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 0,126$
 Une plus grande dilution augmenterait la valeur de α .
 $\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 2,9 + 0,84$
 $\text{p}K_a \approx 3,7$

- 15.1 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1,6 \cdot 10^{-5}$
 15.2 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_2 V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 15.3 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\text{pH} = \text{p}K_a$ donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 15.4 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

- 17.3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]} ; \text{p}K_a = -\log K_a = 4,16$
 17.4 a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
 La forme acide du couple 2 est $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ car elle peut libérer un proton H^+ .
 b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (dispersion des ions) et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$
 17.5 Le couple 1 de $\text{p}K_{a1}$ inférieur à $\text{p}K_{a2}$ du couple 2 possède l'espèce la plus acide $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. Le couple 2 possède, par conséquent, l'espèce la plus basique $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.
 À concentration molaire égale, plus l'acide faible est fort, plus la concentration des ions H_3O^+ augmente en solution et plus le pH diminue. L'acide (S_1) est le plus fort et $\text{pH}_{\text{S}_1} < \text{pH}_{\text{S}_2}$.

- 18.1 La relation $\text{pH} = 14 + \log C_0$, valable pour une base forte, n'est pas vérifiée.
 18.2 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 18.3 $K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 6 \cdot 10^{-10}$; $\text{p}K_b = 9,2$
 18.4 a) $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$
 b) pH pour une base forte de même concentration :
 $\text{pH} = 14 + \log C_0 = 11$.
 À concentration molaire égale, le pH d'une base faible est inférieur au pH d'une base forte.
 18.5 Force croissante des acides

NH_4^+	CH_3COOH
8,2	4,8
H_2PO_4^-	CH_3COO^-
NH_3	CH_3COO^-

 Force croissante des bases
 La base la plus forte est l'ammoniac et l'acide le plus fort est l'acide éthanoloïque.

- 19.1 $\text{pH} = 10,4$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$
 L'électronéutralité donne : $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$
 La conservation de la matière donne :
 $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$
 Donc $r = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}$

19.2

V_1 (cm ³)	5	6,3	8	10	12,6	15,9
r	0,26	0,315	0,4	0,5	0,63	0,795
log r	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1

V_1 (cm ³)	20	25,2	31,7	39,9	50,2
r	1	1,26	1,585	1,995	2,51
log r	0	0,1	0,2	0,3	0,4

19.3 La pas par
 19.4 L) respod Graphiq
 19.5 pH Donc pH
 6 Réac
 2 L) de melle d'acide l' de l'équ
 4 -
 5. 5.
 6. 6.
 6.3 Vis conjugué
 6.4 Bu
 7. 7.
 8. 8.
 9. À l recolligé demi-équ
 10.
 10.1 La À la dom
 10.2 pH
 10.3 C
 11.
 11.1 [H
 [H
 11.2 La C₁₂ = [H
 À l'équ
 À l'autre
 11.3 La K_a = $\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$
 12.
 12.2 pH
 12.3 CH
 pK_a = 2,8
 12.4 À l
 À la dom
 13. 13.
 C₁₂ = 10⁻³
 b) S₁ : S₂ : S₃ :

- 13.3 La courbe $\text{pH} = f(\log t)$ est une fonction affine qui ne passe pas par l'origine des axes.
 13.4 L'équation de cette droite est du type $y = ax + b$, ce qui correspond à $\text{pH} = A \log t + B$.
 Graphiquement, $A = 1$ et $B = 10,7$.
 13.5 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log t$
 Donc $\text{p}K_a = 10,7$ et $K_a = 2 \cdot 10^{-11}$

5 Réactions acido-basiques

2 L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque la quantité de matière d'ions OH^- ajoutée est égale à la quantité de matière d'acide faible introduit d'après les coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan.

- 4 4,2
 5 5,2 et 5,3
 6 6,1 Faux. 6,2 Faux.
 9.3 Vrai car, à l'équivalence, on obtient une solution de l'acide conjugué de la base faible dosée.
 9.4 Faux.
 7 7,2
 8 9,2
 9 À la demi-équivalence, la courbe $\text{pH} = f(V_e)$ est pratiquement rectiligne et peu inclinée. Le pH varie peu de part et d'autre de la demi-équivalence. Il existe un point d'inflexion en ce point.

10
 10.1 La courbe donne $V_{e2} = 20 \text{ cm}^3$.
 À la demi-équivalence, $\frac{V}{2} = 10 \text{ cm}^3$ et $\text{pH} = 5 = \text{p}K_a$ car $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 1$.

10.2 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ pour $\text{pH} = 2,8$ $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \approx 6,3 \cdot 10^{-3}$, $C_2 \approx 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

10.3 $C_2 = \frac{m_2}{M_2 \times V}$ $M_2 = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{-COOH}$
 11
 11.1 $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{10}$: S_2 acide chlorhydrique, acide fort.
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 > \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{10}$: S_2 acide monochloroacétique.

11.2 La solution 2 est un acide fort :
 $C_{\text{Cl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 À l'équivalence, on a : $C_0 = C_{\text{Cl}} \frac{V_1}{V_2} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 À l'autre équivalence, on a : $C_{\text{Cl}} = C_0 \frac{V_{\text{Cl}}}{V_0} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11.3 La base conjuguée est : $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- = \text{A}^-$
 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(7,1 \cdot 10^{-3})^2}{4,3 \cdot 10^{-2}} = 1,17 \cdot 10^{-3}$; $\text{p}K_a = 2,93$

12 12.1 $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 94,5 \text{ g} = M_2$
 $C_2 = \frac{m_2}{M_2 \times V} = \frac{1,85}{94,5 \times 2} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

12.2 $\text{pH} = 2,5 \neq 2$: l'acide est faible.
 12.3 $\text{CH}_3\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{ClCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{p}K_a = 2,83$

12.4 À l'équivalence, $V_2 = 10 \text{ mL}$.
 À la demi-équivalence $\frac{V_2}{2} = 5 \text{ mL}$; $\text{pH} = \text{p}K_a = 2,83$

13 13.1 a) $C_{\text{Cl}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $C_{\text{M}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 b) S_2 : l'acide chlorhydrique, acide fort.
 S_1 : acide méthanoïque, acide faible.

13.2 $\text{p}K_a = 3,75$
 13.3 À la demi-équivalence : $V_2 = 12 \text{ mL}$
 La solution obtenue a un $\text{pH} = 3,75$.

14 14.1 a) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
 b) La courbe 1 correspond à la réaction acide fort avec l'hydroxyde de sodium :

- un seul point d'inflexion ;
- $\text{pH}_2 = 7$;
- pour $V \leq 20 \text{ cm}^3$, la courbe est presque rectiligne.

$C_1 = 0,067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 14.2 a) L'acide méthanoïque est un acide faible dans l'eau car la courbe 2 montre :

- 2 points d'inflexion ;
- $\text{pH}_2 > 7$
- pour $0 \leq V \leq 5 \text{ cm}^3$, on a une partie incurvée.

$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 Sa base conjuguée est l'ion méthanoate : HCOO^- .

b) Si $V_0 = 10 \text{ cm}^3$, $\text{pH} = 3,6$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{Na}^+] = \frac{C_1 V_1}{V_2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec V_2 : volume total.

$[\text{HCOO}^-] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{HCOOH}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 c) $K_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{p}K_a = 3,6$
 Résultat prévisible sans calcul car, au point de demi-équivalence, $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,6$.

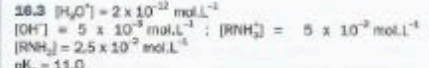
15 15.1 H_3O^+ , CH_3^+ , Cl^- , NH_4^+ , NH_3
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

15.2 $\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \text{p}K_a = -0,6$
 $[\text{NH}_3] = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_0 = \frac{m_{\text{NH}_3}}{V}$

n_{NH_3} : quantité de matière de NH_3 dissoute dans le volume v
 $n_{\text{NH}_3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $V_{\text{eau}} = V_{\text{tot}} \times n = 22400 \times 2,5 \cdot 10^{-3} = 56 \text{ cm}^3$

16 16.1 $\text{RNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$
 16.2 a) $\text{RNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$
 b) $C_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$M_{\text{RNH}_2} = \frac{m_{\text{RNH}_2}}{C_0 V_0} = \frac{2,19}{3 \cdot 10^{-2} \times 1} = 73 \text{ g}$
 c) $C_1 \text{H}_{2n+1}\text{N} \rightarrow n = 4$; $C_4\text{H}_9\text{-NH}_2$
 d) Formule semi-développée



16.3 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{RNH}_3^+] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{RNH}_2] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{p}K_a = 11,0$

17 17.3 a) $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
 b) $V_{e2} = 20 \text{ mL}$
 c) La solution à l'équivalence est acide.
 17.4 $C_1 = \frac{C_2}{100}$

Pour préparer 1 L, il faut utiliser une fiole jaugée de 1 L = 1000 mL et une pipette jaugée de 10 mL.

7 Dosage des solutions acides ou basiques - Effet tampon

- 1 Le point d'équivalence.

2 La zone de virage de l'indicateur doit être comprise dans la zone d'équivalence correspondant au palier vertical de la courbe $\text{pH} = f(V_2)$.

3 Un dosage sert à déterminer la concentration molaire initiale d'un acide ou d'une base en solution.

4 Oui, mais seulement dans le cas d'une solution d'acide fort ou de base forte, car la réaction de ces espèces sur l'eau est totale.

5 La concentration diminue.

6 Un indicateur coloré introduit dans la solution, un couple acido-basique. Pour éviter que le pH à déterminer ne soit pas modifié, il faut que l'indicateur coloré apporte des quantités de matière d'acide ou de base négligeables.

7 7.1 Mélange de deux volumes identiques des deux solutions.
7.2 $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,8$

8 8.1 Il faut doser le chlorure d'ammonium jusqu'à la demi-équivalence : il doit verser un volume d'hydroxyde de sodium égal à la moitié de celui du chlorure d'ammonium utilisé, les concentrations molaires étant égales.

9 Le virage de l'hélianthine aura lieu avant l'équivalence acido-basique ($\text{pH} > 7$).

10

10.1 c) $\text{p}K_a = 9,2$
10.2 a) $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = [\text{NH}_4^+]$ (électroneutralité)

$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ car $\text{pH} = \text{p}K_a$
Conservation de la matière dans le mélange : $C_1 V_1 = C_2 V_2$
 $V_1 = 100 \text{ mL}$, $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$

b) C'est une solution tampon. Le pH varie peu pour un ajout modéré d'acide ou de base, ou pour une dilution.

11

11.1 b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$

11.2 a) Espèces chimiques présentes : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[\text{Cl}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-2} V_2}{20 + V_2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ (électroneutralité)

Conservation de la matière dans le mélange :
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{60 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} V_2}{20 + V_2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Avec $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$ on a $\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = 0,158$

D'où : $V_2 = 25,2 \text{ mL}$
11.2 c) $\text{pH} = \text{p}K_a$ pour $V_2 = \frac{30}{1+1} = 15 \text{ mL}$

Autre méthode : mélange, à quantité de matière égale, de l'éthylamine avec des ions éthylammonium. La solution obtenue est une solution tampon.

12

12.1 $C_{\text{acéon}} = \frac{0,98 \times \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{acéon}}} = 26 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12.2 a) On utilisera une pipette de 10 mL et une fiole jaugée de 1000 mL (à justifier). La fiole est remplie au tiers environ avec de l'eau distillée. On y verse 10 mL de la solution S à l'aide de la pipette jaugée de 10 mL et une propipette, car on ne verse jamais, pour des raisons de sécurité, l'eau dans l'acide. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche, on homogénéise.
b) Equation-bilan : $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$
 $C = 0,244 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

12.4 $\text{p}K_a = 3,5$
12.5 a) Mélanger 30 mL d'acide méthanoïque à 30 mL d'éthanoate de sodium, les concentrations étant égales.
Dozer jusqu'à la demi-équivalence l'acide éthanoïque par le soude. Soit 40 mL d'acide pour 20 mL de soude, les concentrations étant égales.

b) S_2 est une solution tampon.

13 13.1 $\text{p}K_a = 4,8$
13.3 b) Il faut $x = 0,2 \text{ L}$ de B. La solution tampon obtenue est un mélange d'acide faible et de base faible du même couple et de mêmes concentrations.

14 14.1 Double $\text{pH} = f(V_{\text{eau}})$
Le pH du point d'équivalence est égal à 8,9. L'acide est faible.
 $C_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

14.2 Le bleu de bromotymol et la phénolphthaleïne peuvent être utilisés.

14.3 Graphiquement, $\text{p}K_a = 4,2$
 $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$. Il s'agit de l'acide monophényléthanoïque.

15 15.2 Masse molaire $M_{\text{ac}} = \frac{m_{\text{ac}}}{C_{\text{ac}} V}$ $M = 4,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C'est l'acide méthanoïque HCOOH .

15.4 a Je suis entre la demi-équivalence et l'équivalence : $\text{p}K_a < \text{pH} < \text{pH}_e$

15.5 Volume de soude versé : $v' = 8,2 \text{ mL}$
Méthode déjà vue dans les exercices 10 et 11.

8 Les alcools

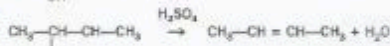
1

1.1 Faux. 1.2 Faux.
1.3 Faux (isomères de conformation).
1.4 Faux. 1.5 Vrai.

4



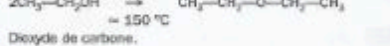
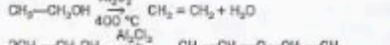
5



5.1

5.2 Butan-2-ol.

6



7

7.1 Dioxyde de carbone.

9.1



9.2 Le butanal peut être obtenu à partir du butan-1-ol. Le 2-méthylpropanone dérive du 2-méthylpropan-1-ol. Le butanone peut être obtenue à partir du butan-2-ol.

10

5 CH₂

13

13.2

13.3

14

14.1

14.2

14.3

15

15.1

15.2

propri

A₂ : bu

9 Les

5

5.1

5.2

5.3

5.4

5.5

6

6.1

6.2

6.3

1-méth

brimé

N-dé

7

7.2

couple

(CH₃)₂

7.3

phile d

8

8.1

manie

8.2

8.3

9

9.1

Volume

9.2

10

10.1

10.4

11

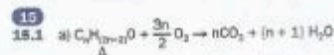
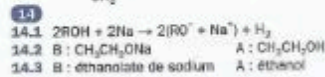
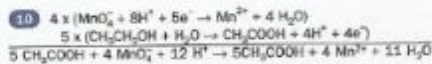
10 A₂

1

b) ben

d) N-d

9) acid

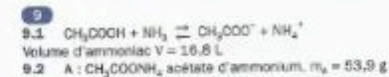
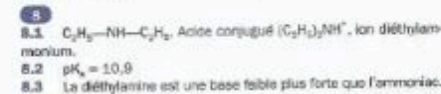
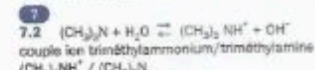


15.2 a) A_1 et A_2 : alcools primaires donc butan-1-ol ou 2-méthylpropan-1-ol
 A_3 : butan-2-ol

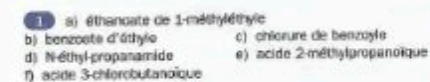
9 Les amines



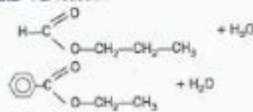
5.3 Isomères : trois amines primaires, trois amines secondaires.



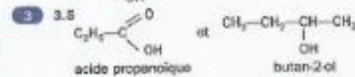
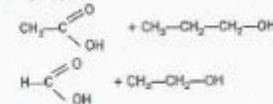
10 Acides carboxyliques et dérivés



2. 2.1 Par réaction :



2.2 Par hydrolyse :

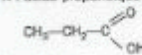


4. Réponses 5.1 et 5.3.

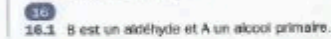
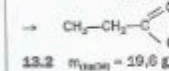
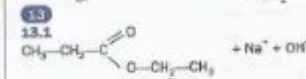
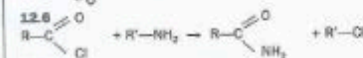
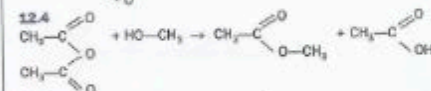
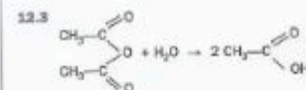
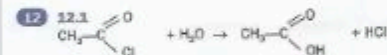
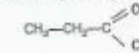
6. Réponse 6.2.

7. Réponse 7.3.

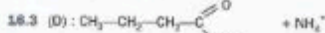
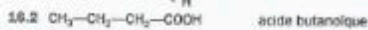
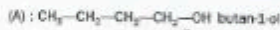
10. A : acide propanoïque



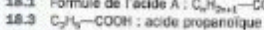
B : chlorure de propanoyle



Contingés de quelques exercices



C'est le butanoate d'ammonium.

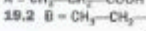
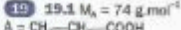


18.4 La réaction de A sur B est une réaction lente, limitée, athermique et réversible.

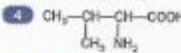
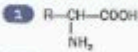
La réaction entre le chlorure d'acyle et B est rapide, totale et exothermique.

18.5 La masse de méthanol nécessaire $m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,2 \text{ g}$

Le volume de chlorure d'hydrogène est : $V_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \times V_{\text{m,HCl}} = 2,4 \text{ L}$

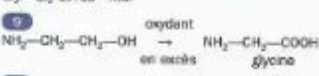


11 Acides α -aminés et protéines



8 B.1 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, on a les dipeptides Ala—Ala.

B.2 $\text{R}_2 = \text{H}$ et $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, on a les dipeptides Ala—Gly, Gly—Ala, Gly—Gly et Ala—Ala.



10 Acide 2-amino-4-méthylpentanoïque.

12 Vrai 12.1 / 12.2 / 12.6 / 12.7

13 13.1. Nom : acide amino-éthanoïque.

Fonction : c'est un acide α -aminé.

13.2 Amphion : $^-\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COO}^-$

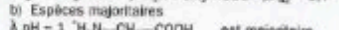
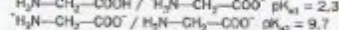
Acide conjugué : $^-\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COOH}$ ou cation

Base conjuguée : $\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COO}^-$ ou anion

Équilibres correspondants :



13.3 a) Couples acido-basiques



b) Espèces majoritaires

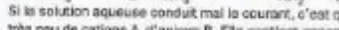
À pH = 1 $^-\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COOH}$ est majoritaire.

À pH = 6 $^-\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COO}^-$ est majoritaire.

À pH = 11,5 $\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COO}^-$ est majoritaire.

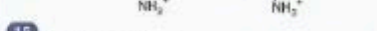
14.1 $\text{CH}_3\text{---CH(NH}_2\text{)---CO}_2\text{H}$ c'est l'acide 2-aminopropanoïque.

14.2 La solution peut contenir :

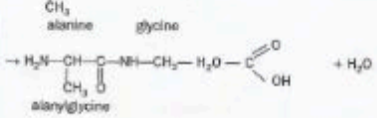
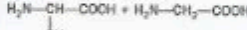


A NH_3^+ Z NH_2 B

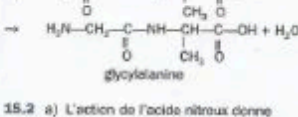
Si la solution aqueuse conduit mal le courant, c'est qu'elle contient très peu de cations A, d'anions B. Elle contient essentiellement des amphions Z.



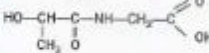
15.1 Première réaction :



Deuxième réaction :



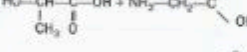
15.2 a) L'action de l'acide nitreux donne



- sur la glycyl-alanine :

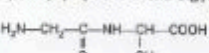


b) L'hydrolyse de C donne, dans les deux cas :



acide glycolique

a) Le dipeptide était donc la glycyl-alanine.





95663

ISBN : 2-85049-842-