

REPUBLIQUE DE GUINEE

Travail - Justice - Solidarité

LE GUIDE PRATIQUE



collection

Edition
2020

Cheickna

CHIMIE

Terminale S M / S E

A votre service pour votre succès

REPUBLIQUE DE GUINEE

Travail-Justice-Solidarité.

Année scolaire 2019 – 2020.

LE GUIDE PRATIQUE

DU BAC.



CHIMIE

Le jour du BAC.

UN OUTIL DE TRAVAIL :

- PLUS RAPIDE ;
- PLUS PRATIQUE ;
- PLUS EFFICACE

**L'AMBITION DE L'EXCELLENCE ET DE LA MODERNITÉ
A VOTRE SERVICE POUR VOTRE SUCCÈS.**

M. KONATE Cheickna
Ingénieur Electrotechnicien
664 – 66 – 00 – 20

M CAMARA N'faly
Ingénieur Electrotechnicien
657 – 61 – 36 – 86

Conakry

AVANT-PROPOS.

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

- * ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE ;
- * CINÉTIQUE CHIMIQUE ;
- * CHIMIE ORGANIQUE.

Chaque chapitre est en général structuré sur trois parties :

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

Pour permettre aux candidats de se familiariser aux sujets de type-bac, l'ouvrage se termine par des sujets et corrigés-types, déjà proposés au baccalauréat guinéen, séries mathématiques et expérimentales depuis la session 2002.

Nous avons voulu mettre dans les mains des élèves un outil de travail plus pratique, plus rapide et efficace. Nous avons également voulu à travers ce document aider nos collègues professeurs qui tiennent les cours de chimie dans les classes de terminales. Notre souhait est d'avoir réussi dans notre tâche et participé ainsi à leur succès.

Nous sommes conscients que malgré les efforts consentis par les auteurs des imperfections demeurent que nous demandons aux utilisateurs de nous signaler en vue d'une éventuelle amélioration lors d'une prochaine édition.

Nous tenons à exprimer nos très vives félicitations et nos sincères remerciements à **M. SEKOU CAMARA (TONTON GABARD)** et **M. Sâa Antony Leno**, tous inspecteurs disciplinaires de Chimie, qui par leur gentillesse naturelle et leur disponibilité ont bien voulu nous faire bénéficier de leurs expériences. Nos remerciements vont également au collectif des correcteurs du baccalauréat de la République de Guinée qui, pour leurs remarques et suggestions nous ont facilité la publication de ce présent ouvrage.

LES AUTEURS.

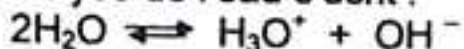
CHAPITRE I : ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE. NOTION DE PH.

L'essentiel du cours.

1 - PRODUIT IONIQUE DE L'EAU À 25°C :

L'eau pure est partiellement ionisée. C'est une autoprotolyse.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



Toutes solutions aqueuses contiennent des ions H_3O^+ et OH^- . Le produit de leurs concentrations est une constante appelée produit ionique de l'eau k_e , qui est une fonction croissante de la température.

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

et

$$p k_e = -\log k_e$$

A 25°C, $k_e = 10^{-14}$ et $p k_e = 14$:

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

2 - NOTION DU PH.

a) Définition du pH.

Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions H_3O^+ exprimée en mol/l.

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



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

b) Définition du pOH.

Par analogie, le pOH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions OH^- exprimée en mol/l.

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

c) Relation entre pH et pOH.

D'après le produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_e \iff -\log([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-])$$

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

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

d' où :

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

3 - CLASSIFICATION DES SOLUTIONS AQUEUSES.

On distingue les solutions acides, basiques et neutres.

a) Solutions neutres.

Une solution aqueuse est dite neutre si elle contient autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .

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

D'après le produit ionique de l'eau :

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = k_e \iff [H_3O^+]^2 = k_e$$

$$\text{Soit : } -\log [H_3O^+]^2 = -\log k_e \iff 2(-\log [H_3O^+]) = -\log k_e$$

$$2pH = pke \iff pH = \frac{1}{2} pke$$

A 25°C, pke = 14 ; d'où

$$pH = 7$$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite neutre si son pH = 7 à 25°C ».

b) Solution acide.

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

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

$$\text{Or : } [OH^-] = \frac{k_e}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] > \frac{k_e}{[H_3O^+]} \iff [H_3O^+]^2 > k_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 < -\log k_e \iff 2pH < pke$$

d'où

$$pH < \frac{1}{2} pke$$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite acide si son pH < 7 à 25°C »

c) Solution basique.

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

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

$$\text{Or : } [OH^-] = \frac{k_e}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] < \frac{k_e}{[H_3O^+]} \iff [H_3O^+]^2 < k_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 > -\log k_e \iff 2pH > pke$$

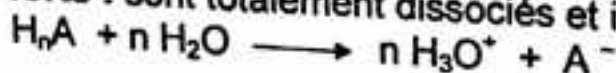
d'où

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

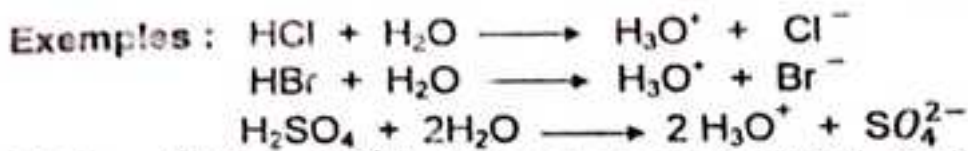
Ainsi : « Une solution aqueuse est dite basique si son pH > 7 à 25°C ».

4 - ACIDES FORTS ET BASES FORTES.

- **Acides forts** : sont totalement dissociés et ionisés dans l'eau.



Si $10^{-6} < C_A < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$: $\boxed{\text{pH} = -\log n C_A}$



Si $C_A < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (solution fortement diluée), les ions OH^- ne sont plus négligeables et l'électroneutralité de la solution impose :

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

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

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + n C_A \iff \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - n C_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0}$

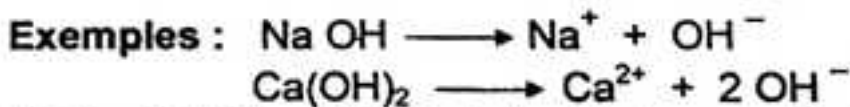
Après résolution de cette équation, on trouve : $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \ (x > 0)$;

d' où $\boxed{\text{pH} = -\log x}$

- **Bases fortes** : sont totalement dissociées et ionisées dans l'eau.



Si $10^{-6} < C_B < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$: $\boxed{\text{pH} = 14 + \log n C_B}$



Si $C_B < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (solution fortement diluée), les ions H_3O^+ ne sont plus négligeables et l'électroneutralité de la solution impose :

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

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

Donc : $\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + n C_B \iff \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + n C_B [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0}$

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

d' où $\boxed{\text{pH} = -\log x}$

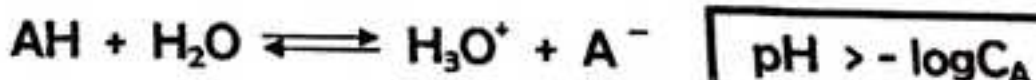
5 - ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES.

COUPLE ACIDE/BASE, CONSTANTE D'ACIDITÉ.

5.1 - Acides faibles et bases faibles.

a) Définitions.

- **Acides faibles** : partiellement dissociés et ionisés dans l'eau.



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

D'après le produit ionique de l'eau :

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = k_e \iff [H_3O^+]^2 = k_e$$

$$\text{Soit : } -\log [H_3O^+]^2 = -\log k_e \iff 2(-\log [H_3O^+]) = -\log k_e$$

$$2pH = pke \iff pH = \frac{1}{2} pke$$

A 25°C, pke = 14 ; d'où

$$pH = 7$$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite neutre si son pH = 7 à 25°C ».

b) Solution acide.

Une solution aqueuse est dite acide si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions

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

$$\text{Or : } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]} \iff [H_3O^+]^2 > k_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 < -\log k_e \iff 2pH < pke$$

d'où

$$pH < \frac{1}{2} pke$$

Ainsi : « Une solution aqueuse est dite acide si son pH < 7 à 25°C »

c) Solution basique.

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

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

$$\text{Or : } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] < \frac{K_e}{[H_3O^+]} \iff [H_3O^+]^2 < k_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 > -\log k_e \iff 2pH > pke$$

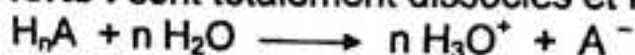
d'où

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

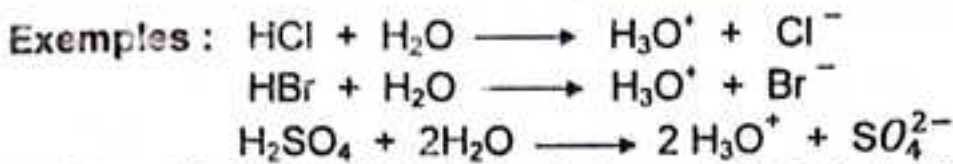
Ainsi : « Une solution aqueuse est dite basique si son pH > 7 à 25°C ».

4 - ACIDES FORTS ET BASES FORTES.

- **Acides forts** : sont totalement dissociés et ionisés dans l'eau.



Si $10^{-6} < C_A < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$: $\boxed{\text{pH} = -\log n C_A}$



Si $C_A < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (solution fortement diluée), les ions OH^- ne sont plus négligeables et l'électroneutralité de la solution impose :

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

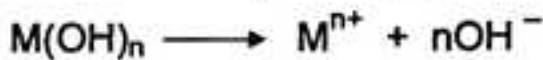
Or : $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ et $[\text{A}^{n-}] = C_A$;

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + n C_A \iff \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - n C_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0}$

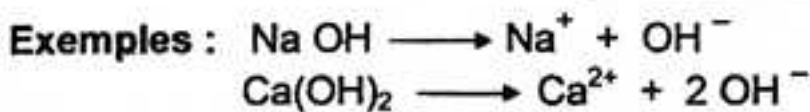
Après résolution de cette équation, on trouve : $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \ (x > 0)$;

d' où $\boxed{\text{pH} = -\log x}$

- **Bases fortes** : sont totalement dissociées et ionisées dans l'eau.



Si $10^{-6} < C_B < 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$: $\boxed{\text{pH} = 14 + \log n C_B}$



Si $C_B < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (solution fortement diluée), les ions H_3O^+ ne sont plus négligeables et l'électroneutralité de la solution impose :

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

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

Donc : $\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + n C_B \iff \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + n C_B [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0}$

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

d' où $\boxed{\text{pH} = -\log x}$

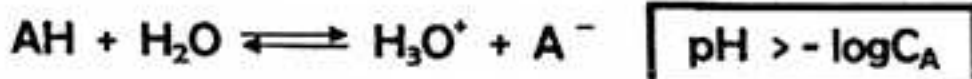
5 - ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES.

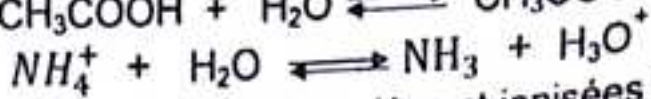
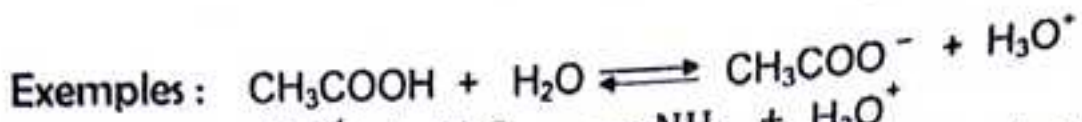
COUPLE ACIDE/BASE, CONSTANTE D'ACIDITÉ.

5.1 - Acides faibles et bases faibles.

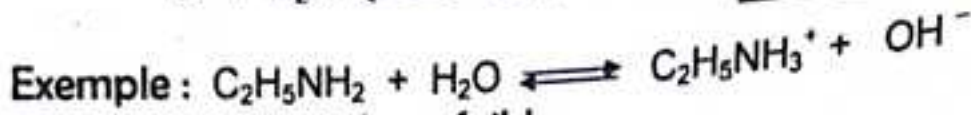
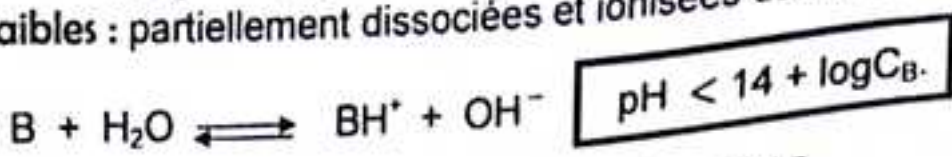
a) Définitions.

- **Acides faibles** : partiellement dissociés et ionisés dans l'eau.



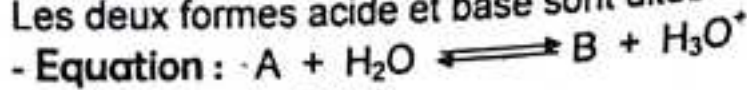


- Bases faibles : partiellement dissociées et ionisées dans l'eau.



5.2 – Couple acide/base faibles .

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



- Constante d'acidité :

Tout couple acide/base est caractérisé par la constante d'acidité k_A ou le $\text{p}k_A$, définis par :

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

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

De la définition de k_A , on déduit :

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

d'où $\text{pH} = \text{p}k_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$

5.3 – Coefficient de dissociation ou degré d'ionisation.

C'est le rapport de la quantité dissociée à la quantité totale mise en solution.

$$\alpha = \frac{n_d}{n} \longrightarrow \alpha = \frac{C_d}{C}$$

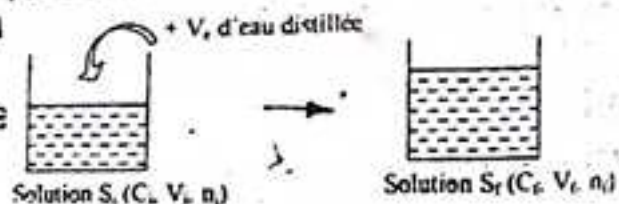
5.4 – Classification des couples acides/bases.

De deux couples acides/bases, celui qui a le plus grand k_A ou le plus petit $\text{p}k_A$ est constitué de l'acide le plus fort et de la base la plus faible.

6 – PRINCIPE DE DILUTION.

a) Définition. La dilution est l'opération qui consiste à diminuer la concentration d'une espèce chimique dans une solution

L'addition d'eau équivaut à une dilution.
Lors d'une dilution le nombre de moles de soluté ne change pas :



$$n_i = n_f \iff C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

b) Evolution du pH lors d'une dilution.

Lorsqu'on dilue n fois une solution d'acide fort ou de base forte, on a :

$$\begin{cases} V_2 = nV_1 \\ C_1V_1 = C_2V_2 \end{cases} \Rightarrow C_2 = \frac{C_1}{n}$$

* Pour la solution d'acide fort :

$$pH_2 = -\log C_2 \Rightarrow pH_2 = pH_1 + \log n$$

* Pour la solution de base forte :

$$pH_2 = 14 + \log C_2 \Rightarrow pH_2 = pH_1 - \log n$$

c) Détermination du nombre de moles d'un soluté.

- Si C est la concentration molaire de la solution :

$$n = C \cdot V$$

- Si m est la masse de soluté dissout de masse molaire M :

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

- Si V est le volume du soluté dissout à l'état gazeux et V_m le volume molaire dans les conditions de l'expérience :

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

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

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits.

* Si P est en pascal (Pa), T en kelvin (K) et V en mètre au cube (m^3), on prend :

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

* Si P est exprimé en atmosphère (atm), T en Kelvin (K) et V en litre (l), il faut prendre :

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

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

Retenons:

7 - DOSAGE ACIDE - BASE : RÉACTIONS ACIDO - BASIQUES.

7.1 - Définition.

On appelle dosage acido-basique une méthode d'analyse chimique, qui consiste à la détermination de la concentration d'un acide ou d'une base dans une solution.

7.2 - Equivalence acido-basique.

On appelle équivalence acido-basique l'instant où le nombre de moles d'ions H_3O^+ apporté par l'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- apporté par la base dans les proportions stoechiométriques.

L'équivalence se traduit par la relation :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

ou

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

où n_a et n_b désignent respectivement le nombre d'acidité de l'acide et de basicité de la base.

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase ($n_a = n_b = 1$) et la relation d'équivalence s'écrit :

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

7.3 - Demi-équivalence.

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

A la demi-équivalence :

$$V = \frac{V_E}{2} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_A$$

7.4 - Détermination de l'équivalence.

Déterminer l'équivalence, c'est repérer la fin de la réaction de dosage.

Pour ce faire, on utilise :

* soit le graphe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ en utilisant la méthode des tangentes ;

* soit le virage d'un indicateur coloré judicieusement choisis.

a) Détermination de l'équivalence par la méthode des tangentes.

- On trace deux tangentes à la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence E ;

- on trace ensuite une parallèle à ces deux tangentes équidistante de celles-ci, son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ est le point équivalent E.

b) Utilisation d'un indicateur coloré.

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

L'équation-bilan de sa dissociation s'écrit :



Le couple HIn/In^- , est caractérisé par la constante d'acidité :

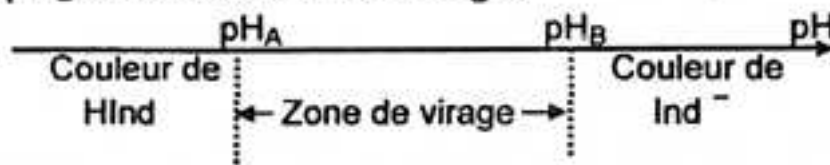
$$k_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \text{ou} \quad \text{pk}_A = -\log k_A$$

Pour chaque indicateur coloré, on détermine une zone de virage comprise entre deux valeurs de pH : pH_A et pH_B .

* Si $\text{pH} < \text{pH}_A$: on a la teinte acide de l'indicateur coloré.

* Si $\text{pH} > \text{pH}_B$: on a la teinte basique de l'indicateur.

Si $\text{pH}_A < \text{pH} < \text{pH}_B$: c'est la zone de virage.



Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence E.

Zone de virage des indicateurs colorés usuels

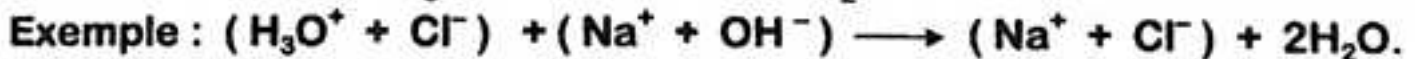
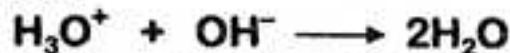
Indicateur coloré	Teinte acide HInd	Zone de virage	Teinte basique Ind ⁻
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromotymol	Jaune	6,01 – 7,6	Bleu
Phénol phtaleïne	Incolore	8,2 – 10	Rose
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune

7.5 – RÉACTIONS ACIDO – BASIQUES.

Il faut bien connaître les trois réactions importantes :

a) Dosage d'un acide fort par une base forte (ou inversement).

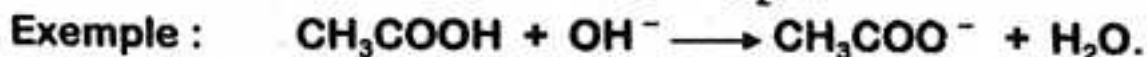
L'acide et la base sont totalement ionisés ; l'équation-bilan de cette réaction totale s'écrit :



A l'équivalence, le $\text{pH} = 7$ à 25°C .

b) Dosage d'un acide faible par une base forte.

Les ions hydroxydes OH^- réagissent sur l'acide A selon la réaction d'équation-bilan :



A l'équivalence, le $\text{pH} > 7$ à 25°C ; et à la demi-équivalence le $\text{pH} = \text{pk}_A$ du couple A/B.

c) Dosage d'une base faible par un acide fort.

b) Utilisation d'un indicateur coloré.

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

L'équation-bilan de sa dissociation s'écrit :



Le couple HIn/In^- , est caractérisé par la constante d'acidité :

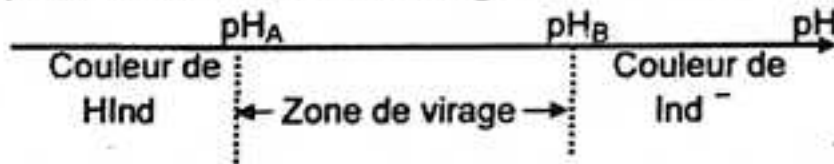
$$k_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \text{ou} \quad \text{pk}_A = -\log k_A$$

Pour chaque indicateur coloré, on détermine une zone de virage comprise entre deux valeurs de pH : pH_A et pH_B .

* Si $\text{pH} < \text{pH}_A$: on a la teinte acide de l'indicateur coloré.

* Si $\text{pH} > \text{pH}_B$: on a la teinte basique de l'indicateur.

Si $\text{pH}_A < \text{pH} < \text{pH}_B$: c'est la zone de virage.



Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence E.

Zone de virage des indicateurs colorés usuels

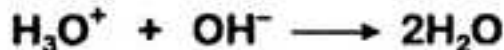
Indicateur coloré	Teinte acide HInd	Zone de virage	Teinte basique Ind ⁻
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromotymol	Jaune	6,01 – 7,6	Bleu
Phénol phtaleine	Incolore	8,2 – 10	Rose
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune

7.5 – RÉACTIONS ACIDO – BASIQUES.

Il faut bien connaître les trois réactions importantes :

a) Dosage d'un acide fort par une base forte (ou inversement).

L'acide et la base sont totalement ionisés ; l'équation-bilan de cette réaction totale s'écrit :



Exemple : $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-) + (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \longrightarrow (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + 2\text{H}_2\text{O}$.

A l'équivalence, le $\text{pH} = 7$ à 25°C .

b) Dosage d'un acide faible par une base forte.

Les ions hydroxydes OH^- réagissent sur l'acide A selon la réaction d'équation-bilan :

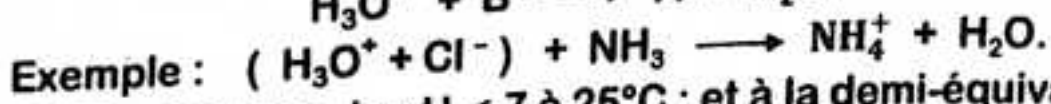


Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

A l'équivalence, le $\text{pH} > 7$ à 25°C ; et à la demi-équivalence le $\text{pH} = \text{pk}_A$ du couple A/B.

c) Dosage d'une base faible par un acide fort.

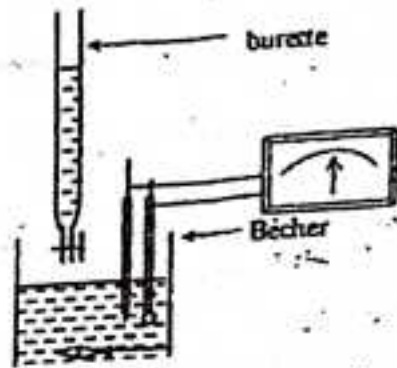
Les ions hydronium H_3O^+ réagissent sur les la base B suivant la réaction d'équation-bilan :



A l'équivalence, le $pH < 7$ à $25^\circ C$; et à la demi-équivalence le $pH = pK_A$ du couple A/B.

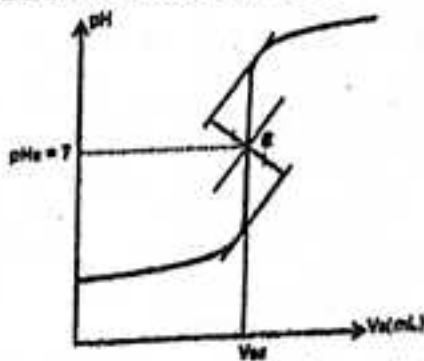
* Evolution du pH du milieu réactionnel.

- Dispositif expérimental.

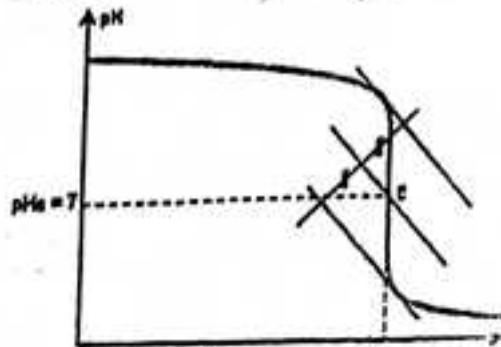


Quelque soit la réaction étudiée, elle est exothermique. Au voisinage du point d'équivalence, on observe une brusque variation du pH (saut de pH) et au point d'équivalence, la courbe $pH = f(V_{réactif})$ présente un point d'inflexion (la courbe change de concavité).

Action d'une base forte sur un acide fort. Action d'un acide fort sur une base forte.

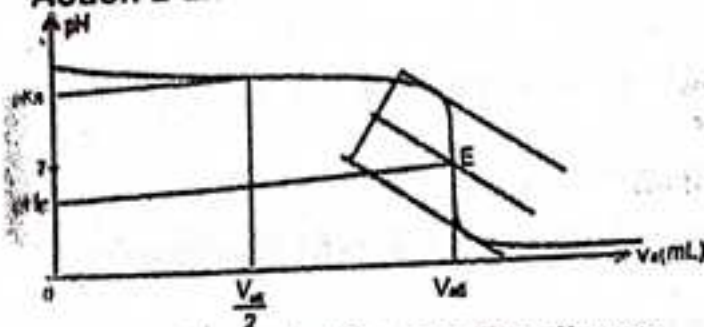


Le pH du milieu réactionnel croît avec le volume de la base forte ajoutée. A l'équivalence le $pH = 7$ à $25^\circ C$.

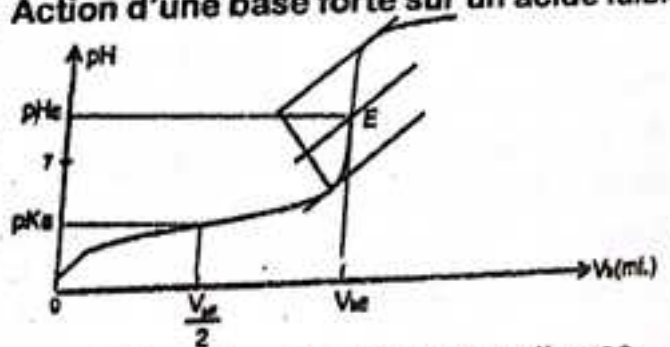


Le pH du milieu réactionnel décroît avec le volume d'acide fort ajouté. A l'équivalence le $pH = 7$ à $25^\circ C$.

Action d'un acide fort sur une base faible. Action d'une base forte sur un acide faible.



Le pH du milieu réactionnel décroît avec le volume d'acide fort ajouté. A l'équivalence le $pH < 7$ à $25^\circ C$. A la demi-équivalence $(\frac{V_E}{2})$: $pH = pK_A$.



Le pH du milieu réactionnel croît avec le volume de la base forte ajoutée. A l'équivalence le $pH > 7$ à $25^\circ C$. A la demi-équivalence $(\frac{V_E}{2})$: $pH = pK_A$.

8 - SOLUTIONS TAMPONS.

-Définition : mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

-Propriétés :

- * le pH ne varie pas par dilution modérée ;
- * le pH varie peu par ajout d'acide ou de base.

-Préparation.

Il existe trois méthodes de préparation :

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

- Intérêt des solutions tampons.

Les solutions tampon jouent un rôle essentiel dans la constance du pH.

Elles sont utilisées pour :

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

9 - MÉTHODE GÉNÉRALE DE RÉOLUTION D'UN PROBLÈME DE PH.

La résolution d'un problème de pH nécessite les étapes suivantes :

- Ecrire les équations-bilan des réactions effectuées ;
- Faire le bilan des espèces chimiques en solution ;
- Utiliser la définition du pH :

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

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

- Ecrire le produit ionique de l'eau :

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

- Ecrire la relation d'électroneutralité de la solution :

$$\sum[\text{cations}] = \sum[\text{anions}]$$

- Ecrire la conservation de la matière :

$$[\text{X}]_d + [\text{X}]_r = [\text{X}]_0$$

- Appliquer la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

N.B : Faire les approximations légitimes qui consistent à négliger la concentration de certaines espèces chimiques devant celles des autres.

Rappelons que les espèces chimiques en solution sont classées en espèces : majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.

On admet le classement suivant :

[[majoritaire]] $\geq 10^2$. [[minoritaire]] $\geq 10^4$. [[ultramionoritaire]]

VALEURS REMARQUABLES DE LA FONCTION LOGARITHME DECIMALE (LOG) UTILISÉES EN CHIMIE.

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

PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION LOGARITHME DÉCIMALE.

Soit a et b deux nombres réels strictement positifs.

* $\log ab = \log a + \log b$
* $\log a^n = n \log a$
* $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$
* $\log \frac{1}{a} = -\log a$
* $\log \frac{a}{b} = -\log \frac{b}{a}$
* $\text{colog } a = -\log a$
* $\log x = y \iff x = 10^y$

EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS.

PRODUIT IONIQUE DE L'EAU ET PH ACIDES FORTS ET BASES FORTES.

Problème 1 :

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

1°) Définir le pOH d'une solution.

2°) Trouver une relation entre les pH, pOH et pK_e

3°) Quel serait, à 25°, le pOH d'une solution pour laquelle $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$?

Résolution

1°) Définition du pOH.

Le pOH est l'opposé de logarithme décimal de la concentration en ion OH^- exprimée en mol.l^{-1} .

$$pOH = -\log[OH^-]$$

2°) Relation entre pH, pOH et pK_e .

Nous savons que : $[H_3O^+].[OH^-] = K_e \iff -\log[H_3O^+].[OH^-] = -\log K_e$

Soit : $-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_e$

Or : $pH = -\log[H_3O^+]$; $pOH = -\log[OH^-]$ et $pK_e = -\log K_e$;

D'où

$$pH + pOH = pK_e$$

3°) pOH de la solution.

1^{ère} méthode : $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-3} \iff pH = 3$

Alors : $pOH = pK_e - pH = 14 - 3 = 11$;

d'où

$$pOH = 11.$$

2^{ème} méthode : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

$pOH = -\log[OH^-] \iff pOH = 11$

Problème 2.

A 37°C le produit ionique K_e de l'eau est tel que $pK_e = 13,6$. Définir à cette température, une solution neutre, acide ou basique.

La salive a, à 37°C, un pH de 6,85. Est-elle acide ou basique ?

Résolution

Solution neutre, acide ou basique à 37°C.

Déterminons à cette température le pH d'une solution neutre (l'eau pure).

D'après le produit ionique de l'eau : $[H_3O^+].[OH^-] = K_e$

Or, dans l'eau pure : $[H_3O^+] = [OH^-]$;

alors : $[H_3O^+]^2 = K_e \iff -\log[H_3O^+]^2 = -\log K_e$

soit : $2\text{pH} = \text{p}K_e \implies \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e = \frac{1}{2} \times 13,6 = 6,8.$

Ainsi, à 37°C, une solution aqueuse est dite :

- neutre si son $\text{pH} = 6,8$;
- acide si son $\text{pH} < 6,8$;
- basique si son $\text{pH} > 6,8.$

Nature de la salive à 37°C.

La salive de $\text{pH} = 6,85 > 6,8$, est basique.

Problème 3.

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

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

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

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

Résolution

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

A 80°C, le pH d'une solution neutre est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e = -\frac{1}{2}\log 2,5 \cdot 10^{-13} = 6,3.$$

La solution de $\text{pH} = 6,5 > 6,3$, est basique.

2°) pH de la solution à 80°C.

La concentration des ions OH^- dans la solution est :

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

1^{ère} méthode :

Le produit ionique de l'eau donne à 80°C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

donc : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-10} \implies \text{pH} = 10 - \log 5 = 10 - 0,7$

d'où $\text{pH} = 9,3$

2^{ème} méthode :

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

D'autre part : $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e \implies \text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 12,6 - 3,3 ;$

d'où $\text{pH} = 9,3$

3°) Soit à en déduire $[\text{OH}^-]$.

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

Le produit ionique de l'eau donne à 80°C :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

D'où

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

Problème 4.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on met :

- 25 ml de solution de NaCl à $0,8 \text{ mol.l}^{-1}$;
- 50 ml de solution de CaBr_2 à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$;
- $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Chlorure de calcium ;
- 10,3 g de bromure de sodium solide.

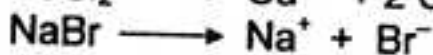
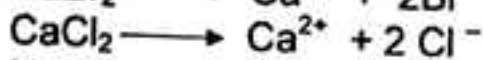
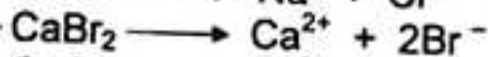
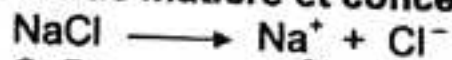
On complète à 250 ml avec de l'eau distillée.

1°) Déterminer la quantité de matière (en mol) et la concentration (en mol.l^{-1}) de chaque ion.

2°) Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.

..... solution abrégée

1°) Quantité de matière et concentration des ions.



$$n(\text{Na}^+) = n_1 + n_4 = C_1 \cdot V_1 + \frac{m}{M} \implies n(\text{Na}^+) = 0,12 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = n_1 + 2n_3 = C_1 \cdot V_1 + 2C_3 \cdot V_3 \implies n(\text{Cl}^-) = 0,08 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n_2 + n_3 = C_2 \cdot V_2 + C_3 \cdot V_3 \implies n(\text{Ca}^{2+}) = 0,055 \text{ mol}$$

$$n(\text{Br}^-) = 2n_2 + n_4 = 2C_2 \cdot V_2 + \frac{m}{M} \implies n(\text{Br}^-) = 0,15 \text{ mol}$$

On en déduit leurs concentrations : $[x] = \frac{n}{V}$

$$[\text{Na}^+] = 0,48 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,32 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,22 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Br}^-] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Electroneutralité.

$$\text{Cations : } [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = 0,48 + 2(0,22) = 0,92 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Anions : } [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] = 0,32 + 0,6 = 0,92 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{D'où } [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

La solution est électriquement neutre.

Problème 5.

On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $0,8 \text{ mol.l}^{-1}$, d'une solution de chlorure

de potassium à 1 mol.l^{-1} et de chlorure de magnésium cristallisé de formule : $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

On souhaite préparé 1 litre de solution contenant les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} ; K^+ ; NO_3^- et Cl^- , tels que : $[\text{Mg}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$;

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{K}^+] = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$

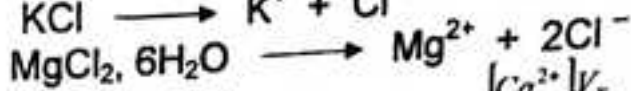
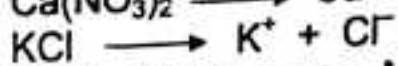
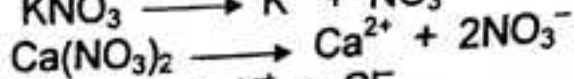
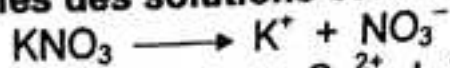
1°) Déterminer les volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à 1 litre avec de l'eau distillée.

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

3°) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Résolution

1°) Volumes des solutions et masse de solide.



$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_T} \implies V_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot V_T}{C_2}$$

$$V_2 = 125 \text{ ml}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{C_1 \cdot V_1 + 2C_2 \cdot V_2}{V_T} \implies V_1 = \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot V_T - 2C_2 \cdot V_2}{C_1}$$

$$V_1 = 100 \text{ ml}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_3 \cdot V_3}{V_T} \implies V_3 = \frac{[\text{K}^+] \cdot V_T - C_1 \cdot V_1}{C_3}$$

$$V_3 = 200 \text{ ml}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{n}{V_T} = \frac{m}{M \cdot V_T} \implies m = [\text{Mg}^{2+}] \cdot M \cdot V_T$$

$$m = 406 \text{ g}$$

2°) Calcul de la concentration $[\text{Cl}^-]$.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_3 \cdot V_3 + 2 \frac{m}{M}}{V_T} \implies [\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$$

3°) Electroneutralité.

$$[\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 0,85 \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution est bien vérifiée.

Problème 6

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

1°) A l'aide de cette solution, on souhaite préparer 2 l de solution ayant un pH = 3. Comment procéder ? On précisera, notamment la verrerie nécessaire pour cette préparation.

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

Résolution

1°) Procédé et verrerie nécessaire.

A l'aide d'une pipette on prélève un volume v de la solution initiale, on verse ce prélèvement dans une fiole jaugée puis on complète avec de l'eau distillée. Déterminons v et V_{H_2O} .

D'après le principe de dilution :

$$C_i \cdot v = C_f \cdot V_f \implies v = \frac{C_f \cdot V_f}{C_i}$$

Pour un monoacide fort : $\text{pH} = -\log C \implies C = 10^{-\text{pH}}$
 On en déduit : $C_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $C_f = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

D'où $v = \frac{10^{-3} \times 2}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ l} \implies \boxed{v = 0,4 \text{ l}}$

$$V = v + V_{H_2O} \implies V_{H_2O} = V - v = 2 - 0,4 = 1,6 \text{ l}$$

d'où $\boxed{V_{H_2O} = 1,6 \text{ l}}$

2°) Volume de gaz chlorhydrique HCl.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV_{HCl} = n \cdot RT \implies V_{HCl} = \frac{C \cdot V \cdot R \cdot T}{P} = \frac{10^{-3} \times 2 \times 8,31 \times 298}{101,3 \cdot 10^3} = 48,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

d'où $\boxed{V_{HCl} \approx 49 \text{ ml}}$

Problème 7.

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

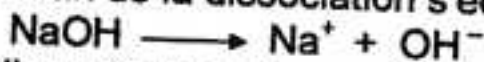
1°) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50 ml de A pour obtenir une solution B de $\text{pH} = 10,7$?

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

Résolution

1°) Calcul du volume d'eau.

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



L'addition d'eau équivaut à une dilution :

$$n_A = n_B \implies C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Or : $V_B = V_A + V_{H_2O}$;

donc : $C_A \cdot V_A = C_B (V_A + V_{H_2O}) \implies V_A + V_{H_2O} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B}$

d'où $\boxed{V_{H_2O} = \left(\frac{C_A}{C_B} - 1 \right) \cdot V_A}$



Déterminons C_A et C_B .

Pour une monobase : $\text{pH} = 14 + \log C \implies C = 10^{\text{pH} - 14}$

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

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

$$\text{Ainsi : } V_{H_2O} = \left(\frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} - 1 \right) \cdot 50 = 950 \text{ ml} \implies V_{H_2O} = 950 \text{ ml}$$

2°) Calcul de la masse de NaOH solide.

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

$$\text{AN : } m = 40 \times 5 \cdot 10^{-4} \times 1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ g} \implies \boxed{m = 20 \text{ mg.}}$$

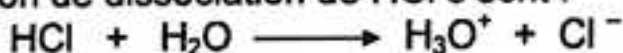
Problème 8.

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

Résolution

Calcul du pH des solutions B, C, D.

La réaction de dissociation de HCl s'écrit :



* pH de la solution B.

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

$$\text{D'où } \boxed{\text{pH}_B = 2,3}$$

* pH de la solution C.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = n \cdot RT \implies n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \times 1,4 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

La concentration de la solution C est :

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

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

$$\text{D'où } \boxed{\text{pH}_C = 1,96}$$

* pH de la solution D.

L'addition d'eau équivaut à une dilution :

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \implies C_f = \frac{C_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{C_i \cdot V_i}{V_i + V_{H_2O}}$$

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

$$\text{Donc : } C_f = \frac{3,16 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1}}{350 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3}$$

Le pH de la solution D est donc :

$$\text{pH} = -\log C_T = -\log \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}} \implies \text{pH} = -\log 9 \cdot 10^{-3} = 3 - 2\log 3$$

d'où

$$\boxed{\text{pH}_D = 2,06}$$

Classification des solutions par acidité décroissante.

Une solution est d'autant plus acide que son pH est petit ; d'où le classement :

C	D	A	B	pH
1,95	2,05	2,1	2,3	→

Problème 9.

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

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

Résolution

1°) En déduisons le pH inconnu.

La réaction de dissociation est :



$$\text{On a : } n_C = n_A + n_B \implies C \cdot V = C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B$$

$$C_B = \frac{C \cdot V - C_A \cdot V_A}{V_B} \quad (V = V_A + V_B)$$

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

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

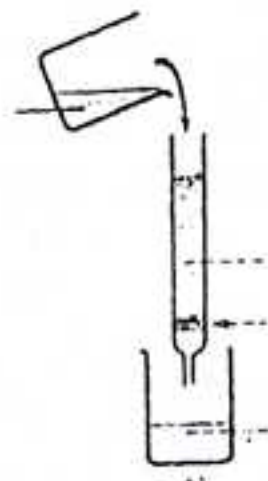
$$\text{Donc : } C_B = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \times 500 - 3,16 \cdot 10^{-3} \times 200}{300} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

On en déduit que :

$$\text{pH}_B = -\log C_B = -\log \frac{C \cdot V - C_A \cdot V_A}{V_B} \implies \text{pH}_B = -\log 5,6 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 5,6$$

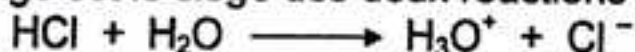
d'où

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



2°) Calcul du pH du mélange.

Le mélange est le siège des deux réactions :



Déterminons la concentration C du mélange en ion H_3O^+ .

$$n_T = n_1 + n_2 \implies C \cdot V = C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2$$

$$C = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V} \quad (V = V_1 + V_2)$$

$$\text{Or : } C_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } C_2 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$\text{D'où } \text{pH} = -\log C = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V} \Rightarrow \text{pH} = -\log 3,7 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,7$$

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

Problème 10 : (Extrait du Bac SE, Guinée, 1996).

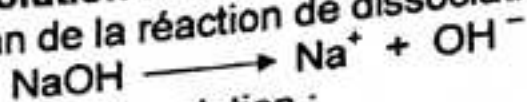
1°) On dissout 0,8 g d'hydroxyde de sodium dans 500 ml d'eau pure. A la solution obtenue, on ajoute 1 l d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH = 12. Quel est le pH de la solution finale ?

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

Résolution

1°) **pH de la solution finale.**

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



Le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log C.$$

Déterminons la concentration C de la solution.

$$\text{On a : } n_T = n_1 + n_2 \Rightarrow C \cdot V = C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2$$

$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V} ; \text{ avec } (V = V_1 + V_2)$$

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

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

$$C = \frac{4 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-1} + 10^{-2} \times 10^0}{1,5} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } \text{pH} = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log 2 \cdot 10^{-2} = 12 + \log 2$$

d'où

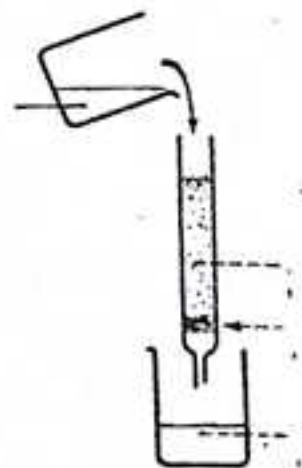
$$\text{pH} = 12,3$$

2°) **pH de la solution préparée.**

Le mélange est le siège des deux réactions :



$$\text{On a : } n_T = n_A + n_B \Rightarrow C \cdot V = C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B$$



$$C = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B} \quad ; \quad (V = V_A + V_B)$$

$$\text{D'où } \text{pH} = 14 + \log \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 11,4}$$

Problème 11.

On dissout 0,5 g d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 dans 500 ml d'eau.

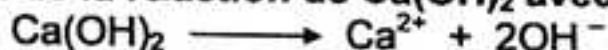
1°) Ecrire l'équation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.

2°) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue ; en déduire $[\text{OH}^-]$ et le pH de la solution A.

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

Résolution

1°) Equation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.



2°) Concentration de la solution A.

$$\text{On a : } C_A = \frac{n_1}{V_1} = \frac{m}{M V_A} \Rightarrow \boxed{C_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Concentration $[\text{OH}^-]$.

$$n_{\text{OH}^-} = 2 n_{\text{Ca(OH)}_2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2C_A \Rightarrow \boxed{[\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

pH de la solution A.

Ca(OH)_2 étant une dibase forte :

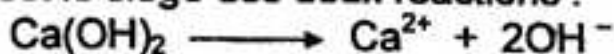
$$\text{pH} = 14 + \log 2C \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log 2 \times 1,35 \cdot 10^{-2}$$

d'où

$$\boxed{\text{pH} = 12,2}$$

3°) Calcul du pH inconnu.

Le mélange est le siège des deux réactions :



Dans le mélange, on a :

$$n_T = n_A + n_B \Rightarrow C \cdot V_T = 2C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B$$

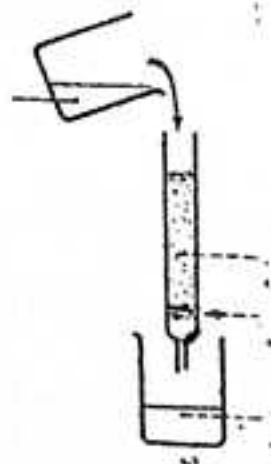
$$\text{Soit : } C_B = \frac{C V_T - 2C_A V_A}{V_B} \quad ; \quad \text{avec } C = 10^{12,2-14} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On trouve : $C_B = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\text{Alors : } \text{pH} = 14 + \log C_B \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \frac{C V_T - 2C_A V_A}{V_B} = 14 + \log 4,5 \cdot 10^{-3}$$

D'où

$$\boxed{\text{pH} = 11,7}$$



Problème 12.

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

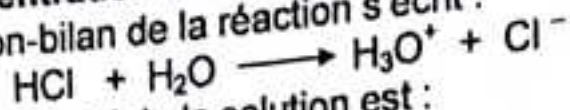
1°) Déterminer la concentration de la solution commerciale.

2°) On veut préparer 500 ml d'une solution à 1 mol.l^{-1} d'acide chlorhydrique, par dilution d'un volume V d'acide commercial. Déterminer V.

..... **Résolution**

1°) **Concentration de la solution commerciale.**

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



La masse de 1 l de la solution est :

$$m = d.v = 1,18 \times 10^3 = 1180 \text{ g}$$

La masse de HCl pur (soluté) est :

$$C\% = \frac{m}{m_0} \times 100 \implies m = \frac{m_0 \times C\%}{100} = \frac{1180 \times 35}{100} = 413 \text{ g}$$

La concentration molaire de la solution commerciale est donc :

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

d'où

$$C = 11,3 \text{ mol.l}^{-1}$$

Autre méthode :

$$C = \frac{10.P.d}{M}$$

(p = pourcentage).

2°) **Volume de la solution commerciale à prélever.**

Lors d'une dilution la quantité de matière ne change pas :

$$C.V = C'.V' \implies V = \frac{C'.V'}{C} = \frac{1 \times 500}{11,3} = 44,2 \text{ ml}$$

$$V = 44,2 \text{ ml}$$

.....
Problème 13.

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré en première approximation, comme un diacide fort.

On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique de densité (par rapport à l'eau) égale à 1,815 et contenant 90% d'acide pur H_2SO_4 (pourcentage en masse).

1°) On souhaite préparer 1 l d'une solution A d'acide sulfurique à 1 mol.l^{-1} .

Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

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

3°) La solution précédemment obtenue sert à préparer deux solutions plus diluées : 500 ml d'une solution B de $\text{pH} = 1,5$ et 250 ml d'une solution C de $\text{pH} = 1$.

Quels volumes de A faut-il utiliser pour cela ?

4°) On mélange B et C. Quel est le pH de la solution obtenue ?

..... **Résolution**

1°) **Volume V de la solution commerciale à prélever.**

La concentration de la solution commerciale est :

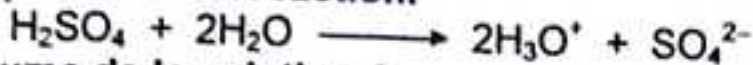
$$C = \frac{10.P.d}{M} = \frac{10 \times 90 \times 1,815}{98} = 16,668 \implies C \approx 16,67 \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après le principe de dilution :

$$C \cdot V = C_A \cdot V_A \implies V = \frac{C_A}{C} \times V_A = \frac{1 \times 1}{16,67} = 0,059 \text{ ml}$$

D'où $V \approx 60 \text{ ml}$

2°) Equation de la réaction.



3°) Volume de la solution A.

En appliquant le principe de dilution, on trouve :

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

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

Pour un diacide fort : $\text{pH} = -\log 2C \implies C = \frac{1}{2} 10^{-\text{pH}}$

D'où $V_A = 7,9 \text{ ml}$ $V_A = 12,5 \text{ ml}$

4°) pH de la solution obtenue.

$$n\text{H}_3\text{O}^+ = 2(C_B V_B + C_C V_C) \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2 \cdot (C_B V_B + C_C V_C)}{V_A + V_B}$$

avec : $C_B = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et $C_C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

ainsi : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{2 \cdot (C_B V_B + C_C V_C)}{V_A + V_B} \implies \text{pH} = -\log 5,44 \cdot 10^{-2}$

d'où $\text{pH} = 1,26$

Problème 14.

Une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 a un $\text{pH} = 2,5$ à 25°C .

1°) Calculer la molarité de cette solution en admettant que l'acide sulfurique est un diacide fort.

2°) En réalité, la molarité de cette solution est égale à $1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. On explique cela par le fait que la première fonction acide est forte et la seconde n'est que partiellement dissociée dans l'eau.

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

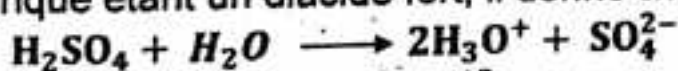
b) Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans cette solution.

c) Calculer les molarités de ces espèces chimiques.

Résolution

1°) Calcul de la molarité de la solution.

L'acide sulfurique étant un diacide fort, il donne avec l'eau une réaction totale :



On a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C \implies C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2}$

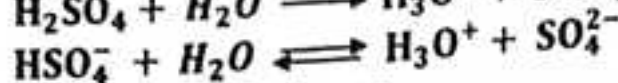
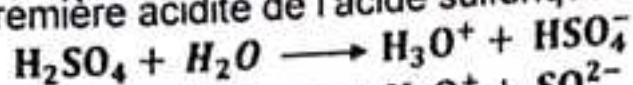
d' où

$$C = \frac{10^{-pH}}{2}$$

AN : $C = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

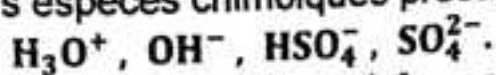
2°) a) Equations – bilan des réactions.

Seule la première acidité de l'acide sulfurique est forte :



b) Bilan des espèces chimiques.

Les espèces chimiques présentes dans cette solution en plus de l'eau sont :



c) Calcul de la molarité des espèces chimiques.

$$pH = 2,5 \implies [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Produit ionique de l'eau donne à 25° C :

$$[OH^-] = 10^{pH-14}$$

Electroneutralité de la solution :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

Or : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ (solution nettement acide).

$$\text{Alors : } [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] \quad (1)$$

Conservation de la matière :

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = C \quad (2)$$

En faisant la différence des égalités (1) et (2), on obtient :

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - C \implies [SO_4^{2-}] = 10^{-pH} - C$$

On en déduit :

$$[HSO_4^-] = 2C - [H_3O^+] \implies [HSO_4^-] = 2C - 10^{-pH}$$

AN :

$$[H_3O^+] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [OH^-] = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$
$$[SO_4^{2-}] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [HSO_4^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Problème 15.

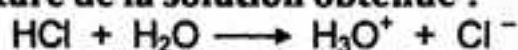
On mélange 40 cm³ d'une solution A d'acide chlorhydrique à 5 · 10⁻³ mol.l⁻¹ et 60 cm³ d'une solution B d'hydroxyde de calcium à 2 · 10⁻³ mol.l⁻¹.

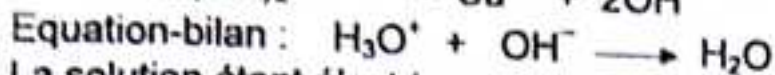
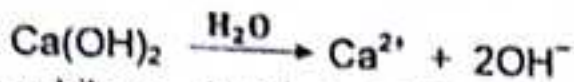
1°) La solution obtenue est-elle acide, neutre ou basique ?

2°) Calculer la molarité en ions H₃O⁺ de cette solution. En déduire son pH.

Résolution

1°) Nature de la solution obtenue .





La solution étant électriquement neutre :



Conservation en ions forts :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_A + V_B} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{V_A + V_B} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

Donc : $[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$

AN :

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

Comme $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, la solution obtenue est basique.

2°) Calcul de la molarité en ions H_3O^+ .

La solution étant nettement acide, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable par rapport à $[\text{OH}^-]$.

Alors : $[\text{OH}^-] \approx \frac{2C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$

A 25° C, le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(V_A + V_B) \cdot 10^{-14}}{2C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}$$

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

On en déduit :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \iff \text{pH} = -\log \frac{(V_A + V_B) \cdot 10^{-14}}{2C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A} \quad \text{AN: } \text{pH} = 10,6$$

Problème 16.

On mélange 20 cm³ d'une solution de potasse KOH à 10⁻² mol.l⁻¹ et 5 cm³ d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration C inconnue ; le pH du mélange est 11.

1°) En déduire les concentrations en ions H_3O^+ , OH^- , K^+ et Br^- .

2°) Calculer C.

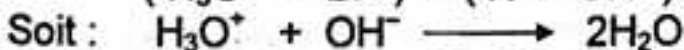
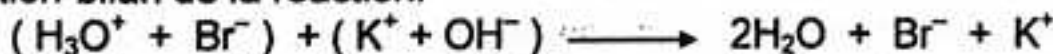
3°) Quel volume de solution d'acide bromhydrique faut-il verser aux 5 cm³ déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?

4°) Quel est le pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée ?

Résolution

1°) Calcul des concentrations des ions H_3O^+ ; OH^- ; K^+ ; Br^- .

L'équation-bilan de la réaction:



$\text{pH} = 11 \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11}$

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

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}$$

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

Conservation en ion K^+ :

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

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

L'électroneutralité de la solution impose :

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

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

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

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

2°) Concentration C de la solution bromhydrique HBr.

Conservation en ion fort Br^- (ion passif) :

$$[\text{Br}^-] = \frac{C \cdot V_A}{V_A + V_B} \implies C = [\text{Br}^-] \cdot \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

$$C = \frac{7 \cdot 10^{-3} \times 25}{5} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \implies C = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

3°) Volume V de HBr pour atteindre l'équivalence.

A l'équivalence :

$$C_A \cdot V_E = C_B \cdot V_B \text{ avec } V_E = V_A + V$$

$$\text{Alors : } C_A \cdot (V_A + V) = C_B \cdot V_B \implies V = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{C_A} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A} - V_A$$

$$\text{AN : } V = \frac{10^{-2} \times 20}{3,5 \cdot 10^{-2}} - 5 = 0,71 \text{ ml} \implies V = 0,7 \text{ ml}$$

4°) pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée.

HBr étant un monoacide fort, son pH est :

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

$$\text{d'où } \text{pH} = 1,45$$

.....
Problème 17 : (Extrait du Bac blanc, D.C.E. Ratoma, session 2012).

L'acide nitrique se comporte comme l'acide chlorhydrique dans l'eau.

a) Ecrire l'équation-bilan de la dissociation de l'acide nitrique dans l'eau.

b) Un flacon commercial de 1 litre d'acide nitrique de densité 1,40 contient en

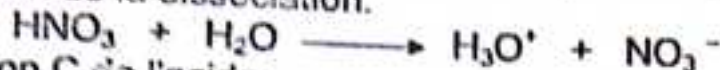
masse 65 % d'acide nitrique. Quelle est la concentration C de l'acide nitrique ?

c) On veut préparer 2 litres de solution d'acide nitrique de pH = 1,5.

Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

.....Solution abrégée

a) Equation-bilan de la dissociation.



b) Concentration C de l'acide.

$$C = \frac{10.P.d}{M} = 14,44 \text{ mol.l}^{-1} \implies \boxed{C = 14,44 \text{ mol.l}^{-1}}$$

c) Principe de dilution :

$$n_i = n_f \implies C_i.V_i = C_f.V_f$$

$$\boxed{V_i = \frac{C_f.V_f}{C_i}} \implies \boxed{V_i = 4,4 \text{ ml}}$$

.....Problème 18 : (Extrait du Bac SE, Guinée, 1998).

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

1°) Quelles sont les concentrations des ions H_3O^+ , Cl^- , Br^- et OH^- dans le mélange ?

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

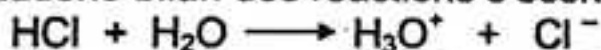
Réponses : 1°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,31 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Br}^-] = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

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

.....Résolution

1°) Concentrations des espèces chimiques.

Les équations-bilan des réactions s'écrivent :



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

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

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

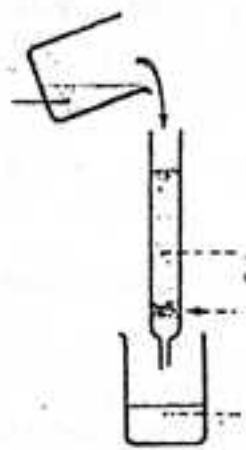
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 6,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}}$$

La conservation en ions forts :

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

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



L'électroneutralité de la solution impose :

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

Or. $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

Alors : $[Br^-] \approx [H_3O^+] - [Cl^-] = 1,58 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[Br^-] \approx 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Concentration de la solution bromhydrique initiale

La conservation de la solution en ions Br^- (ions passifs) donne :

$$[CB] = \frac{C \cdot V_2}{V_1 + V_2} \implies C = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \cdot [Br^-] = \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} \right) \times 1,08 \cdot 10^{-2}$$

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

Problème 19 :

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

1°) En déduire la concentration des ions SO_4^{2-} dans le mélange, ainsi que la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

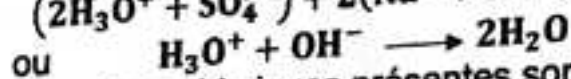
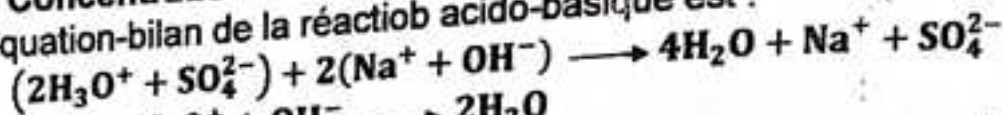
2°) Quel est le pH de la solution d'acide sulfurique utilisé ? L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

Réponses : 1°) $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $C = C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.
2°) $pH = 2,4$.

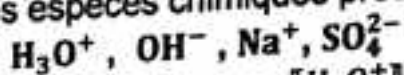
Résolution

1°) Concentration des ions SO_4^{2-} dans le mélange.

L'équation-bilan de la réaction acido-basique est :



Les espèces chimiques présentes sont :



On a : $pH = 3 \implies [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

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

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

La conservation en ions forts :

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

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

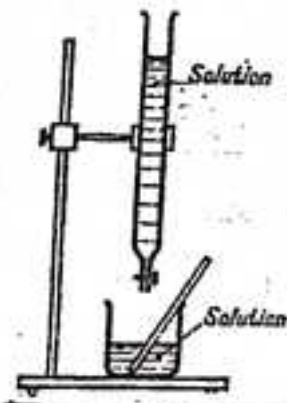
or : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$;

$$\text{alors : } [H_3O^+] + [Na^+] = 2[SO_4^{2-}]$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1}{2} ([H_3O^+] + [Na^+])$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1}{2} (10^{-3} + 10^{-3}) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$



Calcul de la concentration de l'acide sulfurique utilisé.



On a : $n_{H_2SO_4} = n_{SO_4^{2-}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$:

Donc : $C = \frac{n_{H_2SO_4}}{V_A} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où

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

2°) pH de la solution d'acide sulfurique utilisé.

L'acide sulfurique étant considéré comme un diacide fort, le pH de la solution est :

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

d'où

$$pH = 2,4$$

**COUPLES ACIDES / BASES : COSTANTE D'ACIDITE
DOSAGE ACIDO - BASIQUE ; SOLUTIONS TAMPONS.**

Problème 20.

Quel volume V de soude à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à 20 cm^3 d'acide éthanique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir une solution de $pH = 5,2$. Le pK_A du couple acide éthanique est égal à $4,7$.

Calculer les concentrations des espèces CH_3COOH et CH_3COO^- dans le mélange.

2°) On souhaite maintenant préparer une solution de $pH = 5,2$, en mélangeant 10 cm^3 d'acide éthanique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et $v' \text{ cm}^3$ d'éthanoate de sodium à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer v' .

Réponses : 1°) $V = 15,2 \text{ cm}^3$; 2°) $V' = 31,6 \text{ cm}^3$.

Résolution

1°) Calcul du volume de soude.



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; CH_3COO^- ; CH_3COOH

$$pH = 5,2 \iff [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,2}} = 10^{-8,8} \text{ mol.l}^{-1}$$

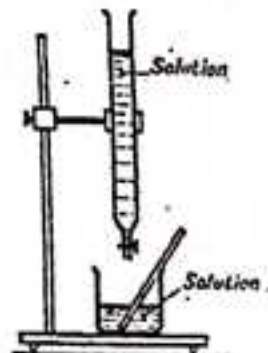
Conservation en ion fort :

$$[Na^+] = \frac{0,1V}{20+V} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[CH_3COO^-] \approx [Na^+] = \frac{0,1V}{20+V} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,1 \times 20}{20+V} - \frac{0,1V}{20+V} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{2-0,1V}{20+V} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \log \frac{0,1V}{2-0,1V} = \text{pH} - \text{pK}_A = 5,2 - 4,7$$

d'où $V = 15,2 \text{ cm}^3$

2°) Calculons V' .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1}{10-V'} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,1 V'}{10-V'} \text{ mol.l}^{-1}$$

En procédant de la même manière on trouve :

$V' = 31,6 \text{ cm}^3$

Problème 21.

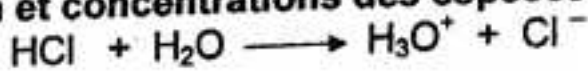
1°) On mélange 40 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ et 60 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est égal 5,1. Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations.

En déduire la valeur du pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

2°) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il verser dans 100 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour que le pH soit égal au pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$?

Résolution

1°) Bilan et concentrations des espèces.



Les espèces présentes sont : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Calculons leurs concentrations :

$$\text{pH} = 5,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,1} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-6}} = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation en ion Cl^- :

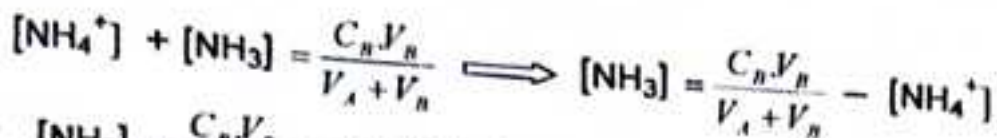
$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,3 \times 40}{100} = 12 \cdot 10^{-2} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne.

$$[[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :





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

D'où

$$[\text{NH}_3] = 8.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

Déduisons-en le pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

D'après la relation d'Anderson :

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

$$\text{soit : } \text{pK}_A = 5,1 - \log \frac{8.10^{-6}}{1,2.10^{-1}} = 9,3 \Rightarrow \text{pK}_A = 9,3$$

2°) Calcul du volume de la solution de HCl.

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

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

$$\text{AN : } V_a = \frac{1}{2} \frac{5.10^{-2} \times 100}{10^{-1}} = 25 \text{ cm}^3 \Rightarrow V_a = 25 \text{ cm}^3$$

Autre méthode :

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

$$\text{Or : } [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{100 + V_a} = \frac{0,1 \cdot V_a}{100 + V_a}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{5 - 0,1 \cdot V_a}{100 + V_a}$$

$$\text{Ainsi : } [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] \Rightarrow \frac{0,1 \cdot V_a}{100 + V_a} = \frac{5 - 0,1 \cdot V_a}{100 + V_a}$$

$$\text{Soit : } 0,1 V_a = 5 - 0,1 V_a \Rightarrow V_a = \frac{5}{0,2} = \frac{50}{2} = 25 \text{ cm}^3$$

d'où

$$V_a = 25 \text{ cm}^3$$

Problème 22.

On dissout 3,7 g d'acide propanoïque dans une quantité suffisante d'eau pure pour obtenir un litre d'une solution S.

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

2°) On mesure le pH de cette solution. : on trouve $\text{pH} = 3,1$.

En déduire que l'acide propanoïque est un acide faible.

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

3°) On verse dans 20 ml de solution S, 25 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$: le pH du mélange est 4,9. En déduire le pK_A du couple acide propanoïque / ion propanoate.

.....Résolution

1°) Concentration molaire de la solution S.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} = \frac{3,7}{74 \times 1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où

$C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

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

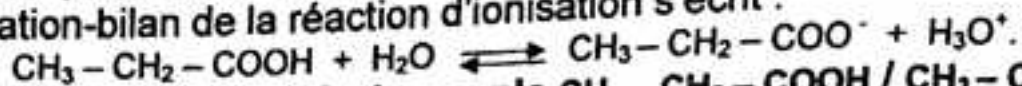
Si l'acide propanoïque était un acide fort on aurait :

$$\text{pH} = -\log C = -\log 5 \cdot 10^{-2} \implies \text{pH} = 2 - \log 5 = 1,3$$

soit : $\text{pH} = 1,3$.

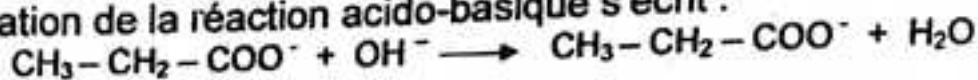
Comme $\text{pH}_S = 3,1 > 1,3$, alors l'acide propanoïque est un acide faible.

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



3°) En déduisons le pK_A du couple $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} / \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$.

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



D'après la relation d'Anderson :

$$\text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}]}$$

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

$$[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

$$[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

Alors : $\text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B} \implies \text{pK}_A = 3,1 - \log \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 25 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \times 25 \cdot 10^{-3}}$

d'où

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

.....
Problème 23.

1°) Le pH d'une solution d'ammoniac à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ est 11,13.

Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution, calculer leurs concentrations et en déduire la constante d'acidité K_A ainsi que le pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

2°) Pour préparer 1 l d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,50$, on dissout 5 g de chlorure d'ammonium dans de l'eau.

Quel volume d'une solution commerciale d'ammoniac à 15 mol.l^{-1} faut-il introduire avant de compléter à 1 litre.

.....Résolution

1°) Inventaire des espèces chimiques et calcul de leurs concentrations.

L'équation de la réaction s'écrit :



Les espèces présentes sont : H_3O^+ ; OH^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Calculons leurs concentrations :

$$\text{pH} = 11,13 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,13} = 7,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{7,4 \cdot 10^{-12}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne.

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

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

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C \Rightarrow [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] = 0,1 - 1,4 \cdot 10^{-3} = 0,098 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Calcul de la constante k_A .

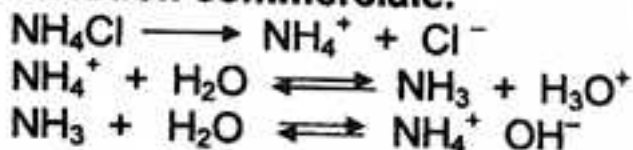
$$k_A \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-1} \times 7,4 \cdot 10^{-12}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 5,28 \cdot 10^{-10} \Rightarrow k_A = 5,3 \cdot 10^{-10}$$

On en déduit le $\text{p}k_A$ du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:

$$\text{p}k_A = -\log k_A = -\log 5,3 \cdot 10^{-10} = 10 - 0,72$$

d'où $\text{p}k_A \approx 9,3$

2°) Volume de la solution commerciale.



$$C_A = \frac{m}{M.V} = \frac{5}{53,5 \times 1} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow C_A = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$V_B \approx 9,5 \text{ cm}^3$$

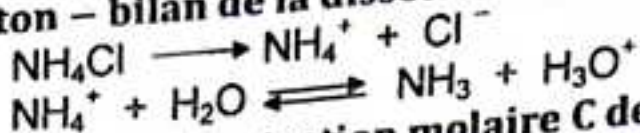
.....
Problème 24.

On dissout une masse m de chlorure d'ammonium anhydre dans 2 litres d'eau pure. La solution obtenue à un $\text{pH} = 5,5$ à 25°C .

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la dissolution de ce solide dans l'eau.
- 2°) Calculer la concentration molaire volumique C de la solution.
- 3°) En déduire la masse m de chlorure d'ammonium anhydre dissoute.

Résolution

1°) Equation - bilan de la dissolution.



2°) Calcul de la concentration molaire C de la solution.

Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

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

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$$

Conservation en ion Cl^- :

$$[\text{Cl}^-] = C$$

L'électroneutralité de la solution donne.

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

Conservation de la matière :

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

Soit : $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

La constante d'acidité est définie par :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \implies C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_A}$$

d'où $C = 10^{\text{p}K_A - 2\text{pH}}$

AN : $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Calcul de la masse m

On a : $n = \frac{m}{M} = C \cdot V \implies m = MC \cdot V$

AN : $m = 2,14 \text{ g}$

Problème 25 : (sujet du Bac, C.E, Limoges 1983.)

On fait barboter un courant d'ammoniac NH_3 dans 100 cm^3 d'une solution aqueuse A de chlorure d'ammonium à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Quand la dissolution est terminée, on obtient une solution B, le pH de la solution B est 8,6.

Le volume de la solution B est le même que celui de la solution A.

1°) Faire l'inventaire des diverses espèces chimiques présentes dans la solution B. Calculer leurs concentrations molaires (sauf celle de NH_3).

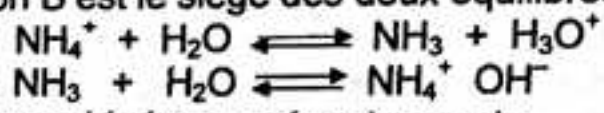
2°) Le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est 9,2. Calculer la concentration molaire en NH_3 dans la solution B.

3°) Quel volume d'ammoniac, mesuré dans les conditions normales, a-t-on dissout dans la solution A pour obtenir la solution B ?

Résolution

1°) Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution B.

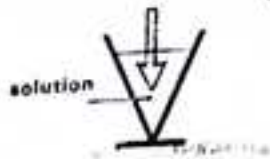
La solution B est le siège des deux équilibres :



Les espèces chimiques présentes sont :

H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Calculons leurs concentrations :



$$\text{pH} = 8,6 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

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

Conservation en ion fort : $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \implies [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Calcul de la concentration $[\text{NH}_3]$.

D'après la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \implies \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = 10^{8,6 - 9,2}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-0,6} = 0,25 \implies [\text{NH}_3] = 0,25 \cdot [\text{NH}_4^+] = 0,25 \times 0,1$$

D'où $[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Volume d'ammoniac dissout.

Soit v le volume d'ammoniac que l'on a dissout dans la solution A.

On a : $n = \frac{n}{V_m} \implies v = n \cdot V_m$

Déterminons n .

La conservation de la matière donne :

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

$$\frac{n}{V_e} = 2,5 \cdot 10^{-2} \implies n = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot V = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-1}$$

d'où $v = 56 \text{ cm}^3$

Problème 26.

Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide/base HIn/In^- dont le $\text{p}K_A$ est 3,5 ; HIn est rose et In^- est jaune. Cette solution apparaît rose si :

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3 ; \text{ et jaune si : } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10.$$

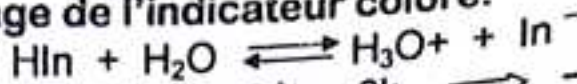
1°) Quelles sont les valeurs de pH délimitant la zone de virage de cet indicateur ?

2°) La valeur de la constante $\text{p}K_A$ du couple acide éthanoïque/ ion éthanoate est 4,7. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine à une solution aqueuse S d'acide éthanoïque. Cette addition ne modifie quasiment pas le pH. Quelle doit être la concentration minimale C_A de la solution S pour qu'elle prenne la teinte de la forme acide de l'hélianthine ?

3°) Quelle masse minimale m d'hydroxyde de sodium solide faut-il alors ajouter à 1 l de cette solution S pour que l'hélianthine prenne la teinte de la forme basique ?

Résolution

1°) Zone de virage de l'indicateur coloré.



- La solution est rose si : $[\text{H}_3\text{O}^+] > 3k_A \implies -\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log 3k_A$

Soit : $\text{pH} < \text{p}K_A + \log 3 \implies \text{pH} < 3$

- La solution apparaît jaune si : $[\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{k_A}{10} \implies -\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log \frac{k_A}{10}$

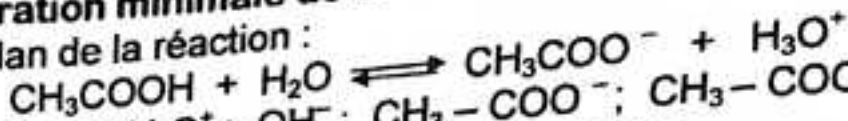
Soit : $\text{pH} > \text{p}K_A + 1 \implies \text{pH} > 4,5$

D'où la zone de virage de l'hélianthine :

$3 < \text{pH} < 4,5$

2°) Concentration minimale de S.

L'équation-bilan de la réaction :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^- ; CH_3COOH

La solution prend la teinte de la forme acide quand :

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

Le produit ionique de l'eau donne :

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

L'électroneutralité de la solution donne :

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

La relation d'Anderson donne :

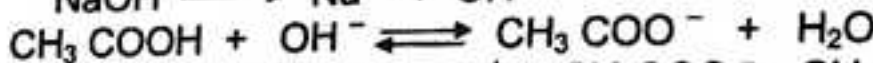
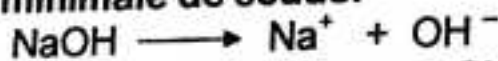
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

La concentration minimale de S :

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} + 10^{-3} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'où $C = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Masse minimale de soude.



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; CH_3COO^- ; CH_3COOH

La solution apparaît jaune si :

$\text{pH} = 4,5 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,5} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-5}} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ion fort :

$[\text{Na}^+] = \frac{n}{V_0} = n$; n nombre de moles de NaOH, (V = 1 l).

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = n \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,1 \cdot 10^{-2} - n \text{ mol.l}^{-1}$$

La relation d'Anderson donne : $n = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\text{D'autre part : } n = \frac{m}{M} \implies m = M \cdot n = 40 \times 1,97 \cdot 10^{-2} = 78,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

d'où

$$m \approx 79 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Problème 27 : (sujet du Bac, C.E, Nantes 1983.)

Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide/base fonctionnant suivant la réaction :



Ce couple a un $\text{p}K_A$ égal à 5. La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, sa forme basique In^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparait :

rouge si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$ et jaune si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

1°) Quelles les valeurs de pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

2°) Dans un volume $V_A = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration C_A est $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on introduit quelques gouttes de l'indicateur, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Etablir la relation entre la concentration des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.

3°) Déterminer la valeur V_{B1} de V_B qui correspond au début du virage de l'indicateur. Déterminer la valeur V_{B2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur. Conclure.

Réponses : 1°) $4 < \text{pH} < 6$; 2°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

$$3^\circ) V_{B1} = 9,8 \text{ cm}^3 ; V_{B2} = 9,9 \text{ cm}^3$$

Problème 28 : (sujet du Bac, D, Paris 1988.)

On étudie le comportement de deux acides, l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'acide méthanoïque HCOOH . Toutes les expériences ont lieu à 25°C .

On donne : $\text{p}K_1 = \text{p}K_A$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{p}k_1 = 4,8$; $\text{p}k_2 = \text{p}K_A$ pour le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$; $\text{p}k_2 = 3,8$.

1°) On mélange une solution aqueuse d'acide méthanoïque et une solution aqueuse d'acide éthanoïque.

a) Préciser en justifiant, lequel des deux acides est le plus fort.

b) Montrer que, quelque soient les mélanges considérés, on a :

$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = k \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ;$$

k étant une constante que l'on déterminera. Montrer que la valeur de cette constante est en accord avec la réponse à la question précédente.

2°) On mélange, 0,10 mol d'acide méthanoïque et 0,30 mol d'acide éthanoïque, on complète à 1 l avec de l'eau pure. Le pH du mélange est 2,35.

- a) En écrivant les équations de conservation de la matière, pour HCOOH, d'une part, et CH₃COOH d'autre part, calculer la concentration molaire volumique de chacune des espèces sauf de l'eau, présentes dans la solution.
- b) En utilisant les résultats précédents, montrer que la solution est électriquement neutre.

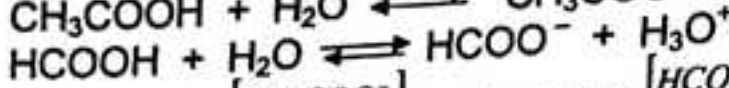
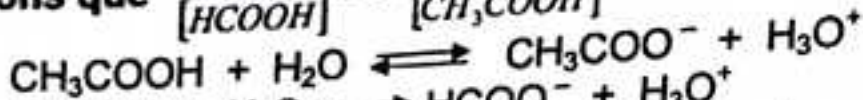
Résolution

1°) a) Force des acides.

L'acide le plus fort est celui dont le pK_A est le plus petit.

HCOOH est donc l'acide le plus fort,

b) Montrons que $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = k \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.



$$pH = pK_1 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_2 + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

$$\text{Soit : } pK_2 - pK_1 = \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} - \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \implies \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{K_2}{K_1} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

En posant $k = \frac{K_2}{K_1}$; on obtient :

$$\boxed{\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = k \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}}$$

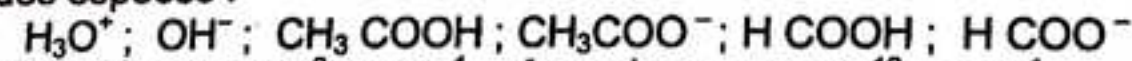
Or : $k_1 = 10^{-pK_1}$ et $k_2 = 10^{-pK_2}$;

$$\text{alors : } k = 10^{pK_1 - pK_2} = 10^{4,8 - 3,8} = 10 \implies \boxed{k = 10}$$

$k > 1$, HCOOH se dissocie plus dans l'eau que CH₃COOH; ce qui est en accord avec le résultat de la question 1°) a).

2°) Concentrations molaires des espèces.

Bilan des espèces :



$$[H_3O^+] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [OH^-] = 2,22 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

$$C_1 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \implies [CH_3COOH] = \frac{C_1 \cdot K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$\boxed{[CH_3COOH] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$\boxed{[CH_3COO^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$C_2 = [HCOOH] + [HCOO^-] \implies [HCOOH] = \frac{C_2 \cdot K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

$$\boxed{[HCOOH] = 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$\boxed{[HCOO^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

b) Electroneutralité.

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

$$[OH^-] + [CH_3COO^-] + [HCOO^-] \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{D'où } [H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [HCOO^-] \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Problème 29 : (sujet du Bac, D, Canada 1984.)

1°) Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, est 10,6.

a) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'ammoniac et l'eau, et calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution (à l'exception de l'eau).

b) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide/base mis en jeu.

2°) Le pH d'une solution de monoéthylamine $C_2H_5NH_2$ de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ est 11,4.

a) Répondre aux mêmes questions a) et b) que dans la question 1°).

b) Dans les deux couples acide/base cités, entre l'ammoniac et la monoéthylamine quelle est la base la plus forte ? Justifier.

3°) On prélève 20 cm^3 de la solution de monoéthylamine précédente. On y verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique obtenue en dissolvant 1,83 g de chlorure d'hydrogène gazeux dans un litre d'eau.

a) Quel sera le volume de solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Vous rappellerez la définition de l'équivalence.

b) Tracer l'allure de la courbe de variation de pH en fonction du volume de solution d'acide chlorhydrique versé. Il ne serait fait aucun calcul, mais on choisira judicieusement quelques points de référence pour justifier le tracé.

Résolution

1°) a) Equation de la réaction.



Calcul des concentrations des espèces chimiques.

$$pH = 10,6 \implies [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne.

$$[NH_4^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \implies [NH_4^+] \approx [OH^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[NH_4^+] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

Soit : $[NH_4^+] + [NH_3] = C \implies [NH_3] = C - [NH_4^+]$
 $[NH_3] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[NH_3] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

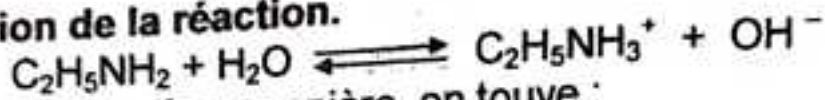
b) Déduisons on la constate d'acidité k_A du couple NH_4^+/NH_3 .

$$k_A \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{9,6 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-4}} = 6 \cdot 10^{-10}$$

d'où

$$k_{A1} = 6 \cdot 10^{-10}$$

2°) a) Equation de la réaction.



En procédant de la même manière, on trouve :

$$k_{A2} = 11,9 \cdot 10^{-12}$$

b) Force des bases NH_3 et $C_2H_5NH_2$

Comme $k_{A1} > k_{A2}$, la monoéthylamine est la base la plus faible.

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

3°) Volume de la solution de HCl à l'équivalence.

$$\text{On a : } C_A = \frac{m}{M.V} = \frac{1,83}{36,5 \times 1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \implies V_A = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A} = \frac{10^{-2} \times 20}{5 \cdot 10^{-2}} = 4 \text{ cm}^3$$

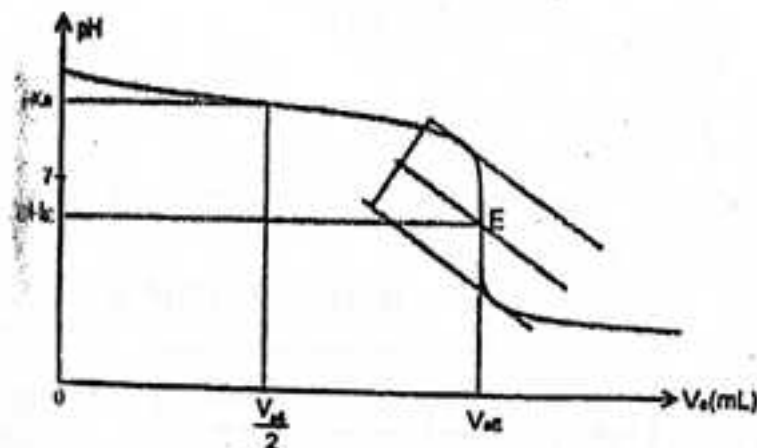
d'où

$$V_A = 4 \text{ cm}^3$$

b) Tracé de la courbe de dosage $pH = f(V_A)$.

A l'équivalence : $pH < 7$ et à la demi-équivalence : $pH = pK_A$.

D'où la courbe $pH = f(t)$:



Problème 30 : (sujet du Fac, D, Amérique du Nord 1987)

Soit S une solution aqueuse d'acide faible AH de pH = 2.

1°) On dose un volume $V = 10$ ml de S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C' = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé un volume $V' = 5,5$ ml de solution d'hydroxyde de sodium.

a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b) Calculer la concentration C de S.

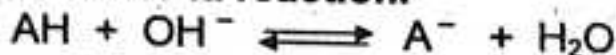
2°) Après avoir indiqué les différentes espèces chimiques présentes dans S, calculer leur concentration. En déduire le pK_A du couple acide / base.

3°) Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque. Sachant que 700 ml de S contiennent 11 g de cet acide. Déterminer la formule brute de AH.

b) Quels sont les isomères possibles. Donner pour chacun la formule semi-développée et le nom.

.....**Résolution**.....

1°) a) Equation-bilan de la réaction.



b) Concentration C de S.

A l'équivalence : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ $C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{2 \cdot 10^{-1} \times 5,5}{10} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où

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

2°) Bilan et concentrations des espèces chimiques.

Appliquer les lois générales relatives aux solutions aqueuses :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{A}^-] &\approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{AH}] \approx 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit le pK_A du couple acide/base :

$$pK_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow pK_A = 3$$

3°) a) Formule brute de AH.

Soit $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH}$, la formule de AH.

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \quad M = \frac{m}{C \cdot V} = \frac{11}{1,1 \cdot 10^{-1} \times 7 \cdot 10^{-1}} = 143 \text{ g.mol}^{-1}$$

D'autre part : $M = 14n + 115$

$$n = \frac{M - 115}{14} = \frac{143 - 115}{14} = 2$$

D'où la formule brute de AH :



b) Isomères possibles.

$\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{COOH}$: acide dichloro-2,2 propanoïque.

$\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$: acide dichloro-3,3 propanoïque.

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{COOH}$: acide dichloro-2,3 propanoïque

Problème 31: (sujet du Bac, C-E, La Réunion 1986).

La phénolphtaléine (P, P) est un indicateur coloré qui met en jeu le couple acide/base $HInd/Ind^-$ dont le pK_A est 8,9. $HInd$ est incolore Ind^- est rose. Une solution aqueuse de phénolphtaléine apparaît :

incolore si $\frac{[HInd]}{[In^-]} > 8$ et rose si : $\frac{[Ind^-]}{[HIn]} > 10$.

1°) Quels sont les valeurs du pH qui délimites la zone de virage de la phénolphtaléine ?

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

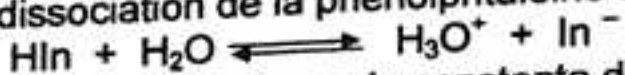
3°) Quelle volume V de chlorure d'hydrogène doit-on ajouter au minimum à 1 l de solution aqueuse S' d'ammoniac de concentration molaire $C' = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (additionnée de quelques gouttes de P.P) pour que la solution prenne la teinte de la forme acide de la phénolphtaléine ?

Données : le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2 ; le volume molaire est 24 l.mol^{-1}

Résolution

1°) **Zone de virage de la phénolphtaléine.**

La réaction de dissociation de la phénolphtaléine s'écrit :



Cette réaction est caractérisée par la constante d'acidité K_A :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

- La solution est rose si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 8 \Rightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{8} ; \text{ soit : } \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < -\log 8$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < pK_A - \log 8$$

$$\text{d'où } pH < pK_A - \log 8 \Rightarrow pH < 8$$

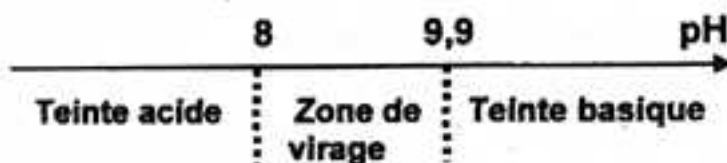
- La solution apparaît rose si :

$$\frac{[Ind^-]}{[HIn]} > 10 \Rightarrow \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > 1 ; \text{ soit : } pH = pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > pK_A + 1$$

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

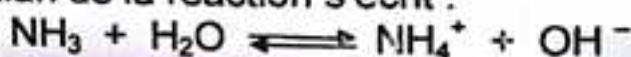
D'où la zone de virage de p.p :

$$8 < pH < 9,9$$



2°) **Concentration minimale d'ammoniac :**

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



Bilan des espèces : $H_3O^+ ; OH^- ; NH_4^+ ; NH_3$.

La solution apparaît rose quand :

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

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-10}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne.

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

$$[\text{NH}_4^+] \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

La relation d'Anderson donne :

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

$$\text{soit : } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{0,7} = 5 \Rightarrow [\text{NH}_3] = 5 [\text{NH}_4^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

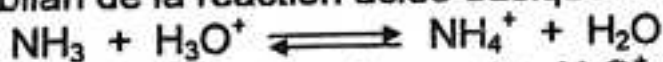
Conservation de la matière :

$$C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 8 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 10^{-4} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

3°) Calcul du volume V de HCl

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



Les espèces chimiques présentes sont : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Soit n le nombre de moles de HCl dans V.

La solution est incolore lorsque :

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

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-8}} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ion Cl^- :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n}{V_\oplus} = n \text{ mol.l}^{-1}; (V_\oplus = 1 \text{ l}).$$

L'électroneutralité de la solution donne.

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = n \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3] = C' - [\text{NH}_4^+] = 0,1 - n \Rightarrow [\text{NH}_3] = 0,1 - n \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après la relation d'Anderson :

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

$$\text{soit : } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-1,2} = 0,063 \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 16 [\text{NH}_3]$$

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

Le volume V de HCl est donné par :

$$n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = n \cdot V_m = 9,4 \cdot 10^{-2} \times 24 = 225,6 \cdot 10^{-2} \text{ l}$$

$$\text{d'où } \boxed{V = 2,26 \text{ l}}$$

Autre méthode.

L'électroneutralité de la solution donne.

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = n \text{ mol.l}^{-1}$$

La conservation de la matière donne :

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

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

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

$$\text{Donc: } n = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'où

$$\boxed{V = 2,26 \text{ l}}$$

Problème 32 : (sujet du Bac, D, Amérique du Sud 1987).

Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ présente à 25°C , un $\text{pH} = 5,1$.

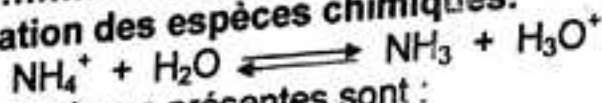
1°) Déterminer les concentrations des diverses espèces chimiques présentes dans la solution.

2°) a) A 100 ml de cette solution on ajoute un volume V d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH du mélange obtenu est 9. Le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ étant 9,2, déterminer V .

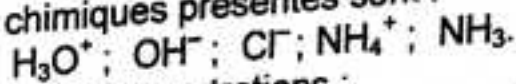
b) Quelle valeur faut-il donner à V pour que le mélange soit une solution tampon ? Justifier la réponse.

Résolution

1°) Concentration des espèces chimiques.



Les espèces chimiques présentes sont :



Déterminons leurs concentrations :

$$\text{pH} = 5,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,1} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

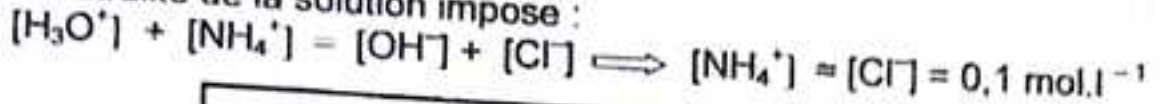
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-6}} = 1,25 \cdot 10^{-9}$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Conservation en ion fort :

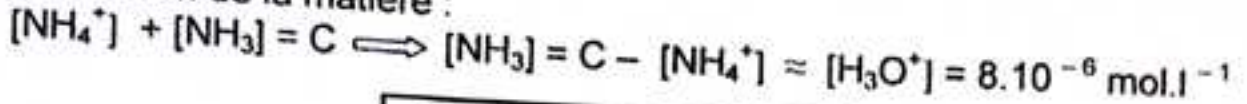
$$\boxed{[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}}$$

L'électroneutralité de la solution impose :



$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :



$$[\text{NH}_3] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) a) Déterminons le volume V de NH_3 .

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

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

Conservation en ion Cl^- :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{10}{100 + V} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne.

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = \frac{10}{100 + V} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = \frac{C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{10 + 0,2V}{100 + V} - \frac{10}{100 + V} = \frac{0,2V}{100 + V} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left\{ \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right\} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} = 10^{9 - 9,2} = 10^{-0,2}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{1,2} [\text{NH}_3] \Rightarrow \frac{10}{100 + V} = 1,584 \cdot \frac{0,2V}{100 + V}$$

D'où

$$V = 31,5 \text{ cm}^3$$

b) Volume V pour obtenir une solution tampon.

Le mélange est équimolaire :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] \Rightarrow \frac{0,2V}{100 + V} = \frac{10}{100 + V}$$

$$\text{Soit : } V = \frac{1}{0,2} = \frac{50}{2} = 25 \text{ cm}^3 \Rightarrow V = 25 \text{ cm}^3$$

.....
Problème 33 : (Extrait du Bac, SM, Guinée, session 1990)

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

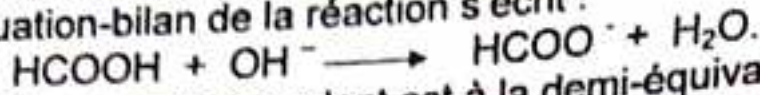
1°) Quel est le pH du tampon ?

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

Corrigé - type

a) Calcul du pH du tampon.

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



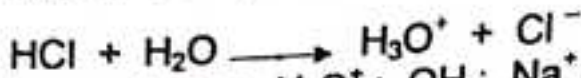
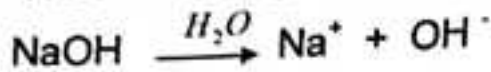
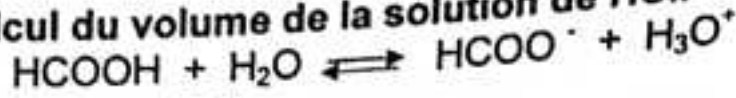
Le mélange correspondant est à la demi-équivalence, donc :

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

d'où

pH = 3,8

b) Calcul du volume de la solution de HCl.



Bilan des espèces ; H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; Cl^- ; HCOO^- ; HCOOH .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.$$

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

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{30 + V_a} = \frac{5}{150 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)};$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{30 + V_a} = \frac{0,1 V_a}{150 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{5 - 0,1 V_a}{150 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

Conservation de la matière donne :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{C_A \cdot V_A}{30 + V_a} - \frac{5 + 0,1 V_a}{150 + V_a} \implies [\text{HCOOH}] = \frac{1 + 0,1 V_a}{30 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

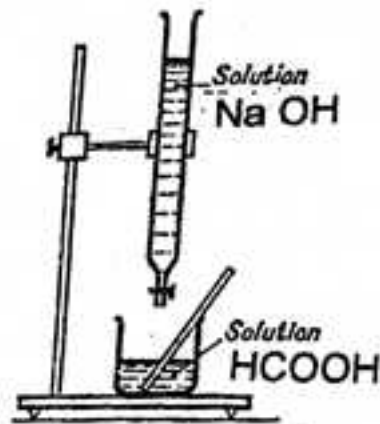
D'après la relation D'Anderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \implies \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \text{pH} - \text{p}K_A = 3,5 - 3,8$$

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

D'où

V_a = 16,67 cm³



Problème 34 : (Extrait du Bac, SE, Guinée, session 1993)

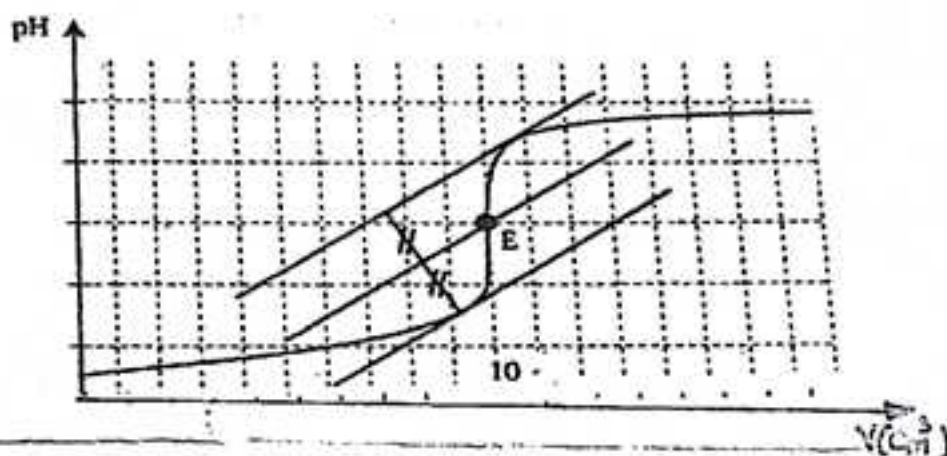
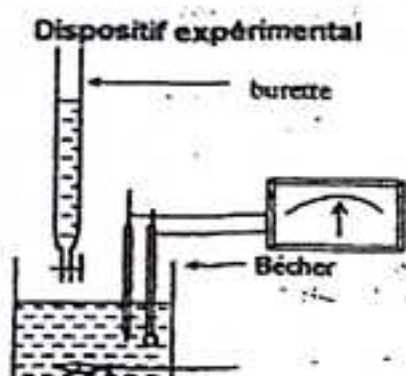
On dose 10 cm^3 d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, les variations du pH en fonction du volume V de soude versé sont :

v(cm ³)	0	1	2	3	5	6	8	9,5	9,8	9,9	10	10,1	11	12	14
pH	2,6	3,25	3,6	3,85	4,2	4,8	5,15	5,5	5,9	6,2	8,45	10,7	11,7	12	12,4

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

Corrigé – type

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



2°) Caractéristiques du point d'équivalence E.

On utilise sur cette courbe la méthode des tangentes parallèles, et on trouve qu'à l'équivalence :

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

Calcul de la concentration molaire de l'acide.

À l'équivalence, la quantité de soude introduite est égale à la quantité initiale de l'acide benzoïque :

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

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

3°) Valeur de pK_A du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

À la demi-équivalence ($V = \frac{V_E}{2}$) :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \text{ et } \text{pH} = \text{pK}_A.$$

$$\text{Ainsi : } V = \frac{V_E}{2} = \frac{10}{2} = 5 \text{ cm}^3 \implies \text{pH} = 4,2 ;$$

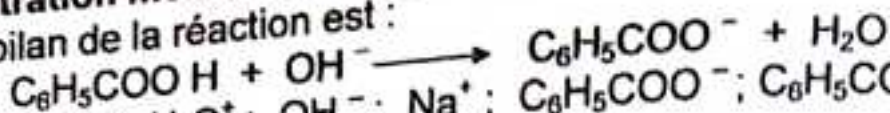
d'où $\text{pK}_A = 4,2$

Constante d'acidité k_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.
 Par définition : $pK_A = -\log k_A \implies k_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$

d'où $k_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$

4°) Concentration molaire des espèces chimiques en solution.

L'équation-bilan de la réaction est :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $C_6H_5COO^-$; C_6H_5COOH .

Pour $V = 3 \text{ cm}^3 \implies \text{pH} = 3,85$.

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

$$[H_3O^+] \approx 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = 7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$[C_6H_5COO^-] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_6H_5COOH] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_6H_5COOH] = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Déduisons en la valeur de pK_A .

D'après la relation d'Anderson :

$$pK_A = \text{pH} - \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \implies pK_A = 3,85 - \log \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{5,4 \cdot 10^{-2}} = 4,2$$

d'où $pK_A = 4,2$

5°) Choix de l'indicateur coloré.

L'indicateur coloré doit être choisi de manière à ce que sa zone de virage contienne le point d'équivalent E (saut de pH) : seule la phénophtaléine convient. On ne peut utiliser l'hélianthine car, cet indicateur virerait avant l'équivalence.

Problème 35 : (Bac, SM, Guinée, session 1995)

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

- A : solution d'acide propanoïque ;
- B : solution de propanoate de sodium ;
- C : solution d'acide chlorhydrique ;
- D : solution d'hydroxyde de sodium ;
- E : solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25°C. Les valeurs obtenues classées par ordre de pH croissant, sont : 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

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

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

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

4°) Calculer le pK_A du couple acide propanoïque / ion propanoate.

5°) Comment appelle-t-on une solution telle que F ?

Que se passe-t-il du point de vue de pH, si on ajoute à F quelques gouttes de C ? de D ? de E ?

5°) On veut préparer 100 ml de F à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions utilisées. Justifier.

Corrigé - type

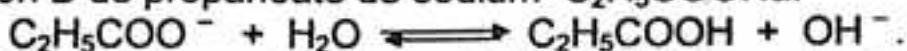
1°) pH des solutions A, B, C, D, E.

• Solution A d'acide propanoïque C_2H_5COOH .

Acide faible, à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ son $pH > 2$.

d'où $pH_A = 3,5$.

• Solution B de propanoate de sodium C_2H_5COONa .



Base faible à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, son $pH < 12$:

d'où $pH_B = 8,5$

• Solution C d'acide chlorhydrique HCl .

HCl est un monoacide fort, alors :

$$pH = -\log C = -\log 10^{-2} = 2 ;$$

d'où $pH_C = 2$

• Solution D d'hydroxyde de sodium $NaOH$.

$NaOH$, est une monobase forte, alors :

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log 10^{-2} = 12$$

d'où $pH_D = 12$

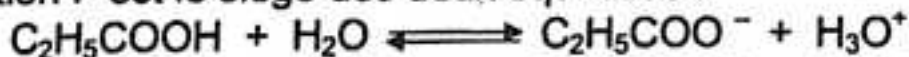
• Solution E de chlorure de sodium $NaCl$.

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

d'où $pH_E = 7$.

2°) Concentrations des espèces présentes dans F.

La solution F est le siège des deux équilibres :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $C_2H_5COO^-$; C_2H_5COOH .

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

$$[H_3O^+] \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

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

$$[C_2H_5COO^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_2H_5COOH] \approx [C_2H_5COO^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

3°) pK_A du couple $C_2H_5COOH / C_2H_5COO^-$.

D'après la relation d'Anderson :

$$pK_A = pH - \log \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

Comme $[C_2H_5COOH] = [C_2H_5COO^-]$; alors : $pK_A = pH$:

d'où

$$pK_A = 4,9$$

Nature de la solution F.

Comme $pH = pK_A$, alors est une solution tampon.

Influence des solution C, D, E sur F.

* $F + C \Rightarrow [H_3O^+]$ augmente et pH diminue peu.

$F + D \Rightarrow [OH^-]$ augmente et $[H_3O^+]$ diminue et pH augmente peu.

$F + E \Rightarrow pH = c^{ste}$ (effet de dilution).

5°) Autre méthode de préparation de F.

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

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

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

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

Problème 36 : (Extrait du Bac, SE, Guinée session 1997)

Pour obtenir une solution tampon de $pH = 10$, on utilise des solutions aqueuses décimolaires de carbonate de sodium Na_2CO_3 et d'hydrogencarbonate de sodium $NaHCO_3$.

1°) Montrer que l'un des anions est la base conjuguée de l'autre. Ecrire l'équation acido-basique de ce couple d'anions en solution.

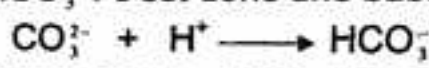
2°) La constante d'acidité de ce couple est $K_A = 5 \cdot 10^{-11}$.

- Calculer le rapport des molarités de ce couple d'anions.
- Déterminer le rapport des volumes de solution de carbonate et d'hydrogencarbonate que l'on doit prendre pour réaliser cette solution tampon.
- Rappeler la définition d'une solution tampon ; justifier brièvement sans calcul que la solution étudiée possède bien les propriétés d'une solution tampon.

3°) Calculer les molarités de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution tampon.

Corrigé - type

1°) Montrons que l'un des anions est la base conjuguée de l'autre.
L'ion carbonate CO_3^{2-} peut capter un proton et se transforme en ion hydrogencarbonate HCO_3^- : c'est donc une base (Bronsted) :



correspondant au couple HCO_3^- / CO_3^{2-} .

Equation acido-basique :



2°) a) Calcul des rapports des molarités.

D'après l'équation acido-basique :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \implies \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}} = 0,5$$

d'où

$$\boxed{\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,5}$$

b) Déterminons le rapport des volumes.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

d'où

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

c) Définition d'une solution tampon.

Solution obtenue à la demi-équivalence. Son pH est voisin du $\text{p}K_A$ du couple acide / base faibles.

3°) Calcul des molarités des espèces chimiques en solution.

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{Na}^+] = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$\boxed{[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 6,6 \text{ mol.l}^{-1}}$$

Problème 37 : (Extrait du Concours, session 2002).

40 cm³ de solution d'acide méthanoïque de concentration molaire 10⁻² mol.l⁻¹, on ajoute 10 cm³ de solution de méthanoate de sodium de concentration molaire 10⁻² mol.l⁻¹. Le pH du mélange obtenu est égal à 3,3.

1°) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques en solution.

Préciser les espèces majoritaires, minoritaires et ultra -minoritaires.

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

Solution abrégée

1°) Concentrations molaires des espèces.

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

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

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

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

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} + \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \implies [\text{HCOOH}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

2°)

$$\boxed{\text{p}K_A = 3,8}$$

$$\boxed{K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-4}}$$

Problème 38 : (sujet du Bac, D, Amérique du Sud 1987).

On fabrique une solution aqueuse d'une monoamine B (corps qui ne possède qu'une fonction amine), notée B, en versant une masse $m = 2,95$ g de cette amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V = 1$ l de solution. On dose ensuite un volume $V_B = 20$ ml de solution B à l'aide d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 0,10$ mol.l⁻¹. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

- 1°) a) La courbe $\text{pH} = f(V_A)$ (V_A volume de la solution A versé) présente deux points remarquables :
- le point M tel que $V_M = 5$ ml et $\text{pH}_M = 9,8$;
 - le point d'équivalence E tel que $V_E = 10$ ml et $\text{pH}_E = 6,0$.
- Définir l'équivalence acido-basique.
- b) On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine B. En justifiant brièvement, donner la valeur du pK_A de ce couple acide/base.
- c) Déterminer la masse molaire M de l'amine B. En déduire sa formule brute.
- d) On donne le tableau suivant :

Amine	NH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
pK_A	9,2	10,8	9,8	11,1	10,6	10,6

En déduire la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

2°) On revient au dosage de la question 1°. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point M ($V_M = 5$ ml). Quelles sont les propriétés caractéristiques de cette solution ?

3°) Calculer le volume de la solution A d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter au volume $V_B = 20$ ml de la solution B pour avoir un pH valant 9,5. Votre résultat paraît-il en accord avec la propriété de la solution de la question 2 ?

Résolution

1°) a) Equivalence et concentration molaire C_B de la solution B.

A l'équivalence : $n_A = n_B \implies C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$
 d'où $C_B = \frac{C_A \cdot V_E}{V_B} \implies C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

b) pK_A du couple acide/base BH^+/B .

A la demi-équivalence (point M) :
 $\text{pK}_A = \text{pH}_M = 9,8 \implies \text{pK}_A = 9,8$

c) Masse molaire M de l'amine B.

$C_B = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \implies M = \frac{m}{C_B \cdot V} = \frac{2,95}{5 \cdot 10^{-2}} = 59 \text{ g.mol.l}^{-1}$

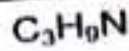
$M = 59 \text{ mol.l}^{-1}$

Formule brute de l'amine B.

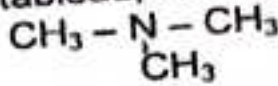
La formule générale d'une amine étant $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$, sa masse molaire est :

$M = 14n + 17 \implies n = \frac{M - 17}{14} = \frac{59 - 17}{14} = 3$

D'où la formule brute de l'amine :

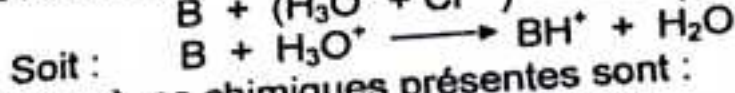
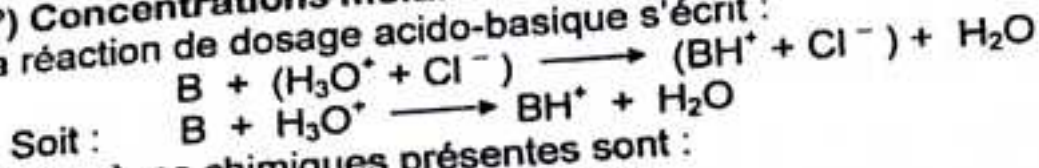


Le pK_A de l'amine B étant $pK_A = 9,8$, d'après le tableau, l'amine B cherchée est la triméthylamine de formule semi-développée :

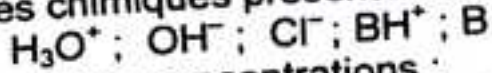


2°) Concentrations molaires des espèces chimiques.

La réaction de dosage acido-basique s'écrit :



Les espèces chimiques présentes sont :



Déterminons leurs concentrations :

$$\text{pH} = 9,8 \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9,8} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Conservation en ion fort :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-1} \times 5}{20 + 5} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

L'électroneutralité de la solution impose :

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

$$\boxed{[\text{BH}^+] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 20}{5 + 20} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

Caractéristiques de la solution.

La solution est une solution tampon, donc son pH varie peu :

- lors d'une dilution modérée ;
- lors de l'addition d'un acide fort ou d'une base forte.

3°) Volume V de la solution d'acide chlorhydrique.

Utilisons la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \implies \frac{[B]}{[BH^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = 10^{9,5 - 9,8} = 10^{-0,3}$$

soit : $[BH^+] = 2 [B]$

Or : $[BH^+] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_H} = \frac{0,1 V_A}{20 + V_A}$ et $[B] = \frac{C_H V_H - C_A V_A}{V_A + V_H} = \frac{1 - 0,1 V_A}{20 + V_A}$

$$\frac{0,1 V_A}{20 + V_A} = 2 \cdot \frac{1 - 0,1 V_A}{20 + V_A} \implies 0,2 V_A = 2 \implies V_A = \frac{2}{0,2} = \frac{20}{2} = 10 \text{ ml}$$

d'où

$V = 10 \text{ ml}$

Oui, le résultat est en accord avec la propriété de la solution de la question 2, car le pH n'a varié que de 0,3 par ajout de l'acide fort.

Problème 39.

On prépare au laboratoire 4 solutions de même concentration molaire volumique $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

A : solution de soude (hydroxyde de sodium) ;

B : solution de chlorure d'ammonium ;

C : solution de sodium ;

D : solution d'ammoniac.

On remplit 4 flacons avec ces solutions et on les numérote de 1 à 4.

1°) Pour identifier le contenu de chaque flacon on mesure le pH de chaque solution. Les résultats sont consignés dans un tableau :

flacon n°	1	2	3	4
pH	7	10,6	12	5,6
solution				

Compléter le tableau en attribuant une lettre à chaque solution. Expliquer votre raisonnement en écrivant si cela est nécessaire des équations chimiques et justifier pour chaque solution l'ordre de grandeur du pH mesuré.

2°) On s'intéresse au flacon n° 4. Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. Déterminer les constantes K_A et $\text{p}K_A$ du couple acide-base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Calculer le pourcentage α d'ions ammonium transformés en molécule d'ammoniac.

3°) On dilue 10 fois la solution n°4, le pH est alors égal à 6,1.

Quelle est la nouvelle valeur du pourcentage α' d'ions ammonium transformés en molécule d'ammoniac ? Comparer α' à α . Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre chimique du couple ion ammonium-ammoniac ?

Solution abrégée

1°) A \equiv 3 ; B \equiv 4 ; C \equiv 1 ; D \equiv 2.

2°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$;

$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_3] \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{C} = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

$$3^\circ) C' = \frac{C}{10} \text{ et } [Cl^-] = C' = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\alpha' = \frac{[NH_3]}{C'} = 8.10^{-4}$$

Le coefficient de dissociation a augmenté du fait de la dilution.

Problème 40.

Une solution aqueuse d'un acide carboxylique AH de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,9$ à 25°C .

1°) a) Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces en solution et vérifier que le pK_A du couple AH/A^- est égal à 3,74.

b) Sachant pour préparer 500 cm^3 de cette solution, il a fallu dissoudre dans l'eau $0,23 \text{ g}$ d'acide pur, calculer la masse molaire de cet acide carboxylique et donner sa formule chimique et son nom.

2°) Dans 20 cm^3 de cette solution acide additionnée de quelques gouttes d'hélianthine, on verse progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

a) Au virage de l'indicateur coloré, on arrête d'addition d'hydroxyde de sodium ; le pH étant alors de 3,5, quel volume d'hydroxyde de sodium a-t-on versé ?

b) Calculer le volume d'hydroxyde de sodium qu'il aurait fallu verser dans les 20 cm^3 de la solution acide pour atteindre l'équivalence.

c) Pour déterminer la concentration de la solution acide par ce dosage acido-basique, choisirez-vous l'hélianthine comme indicateur coloré ? Justifier.

Solution abrégée

$$1^\circ) \text{ a) } [H_3O^+] = 1,26.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [OH^-] = 8.10^{-12} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[A^-] \approx 1,26.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [AH] = 8,74.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \text{pK}_A = 3,74.$$

$$\text{b) } = 46 \text{ g.mol}^{-1}; \text{HCOOH};$$

$$2^\circ) V_B = 3,3 \text{ cm}^3; V_B = 10 \text{ cm}^3.$$

Problème 41.

1°) On dissout de l'acide méthanoïque pur dans de l'eau. Le pH de la solution est égal à 2,4. Sachant que la constante pK_A du couple $\text{HCCOH}/\text{HCCO}^-$ vaut 3,8, calculer la masse d'acide que l'on a dissoute dans un litre d'eau.

2°) On dissout $9,2.10^{-2} \text{ g}$ de cet acide dans 20 cm^3 d'eau. Calculer le volume d'une solution d'une solution contenant 2 g de soude pure par litre qu'il faut verser dans les 20 cm^3 de solution acide pour arriver à l'équivalence.

Solution abrégée

$$1^\circ) C = [HCCOH] + [HCCO^-] = 1,04.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$m = M.C.V = 40 \text{ g};$$

$$2^\circ) C_B = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1};$$

L'équivalence se traduit par l'équation :

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

$$V_B = 20 \times \frac{10^{-1}}{5.10^{-2}} = 40 \text{ cm}^3$$

Problème 42.

- 1°) Une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $C = 0,1 \text{ mol/l}$ à un $pH = 2,6$ à $25^\circ C$.
- a) Calculer la masse d'acide benzoïque que l'on a dissoute dans l'eau pour obtenir 200 cm^3 de cette solution.
- b) L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier.
- c) Ecrire l'équation-bilan de sa dissociation.
- 2°) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire le coefficient de dissociation α de cet acide dans l'eau.
- 3°) Déterminer la constante d'acidité et le pK_A du couple acide/base correspondant.

.....Solution abrégée

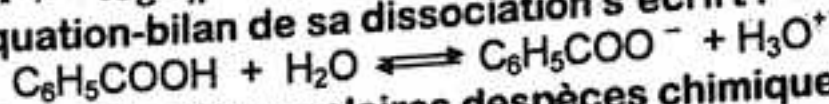
- 1°) a) Masse d'acide benzoïque.

$$m = M \cdot C \cdot V = 2,44 \text{ g}$$

- b) Montrons en justifiant si l'acide benzoïque est un acide fort ou faible.

$$pH \neq -\log C_A = 1; \text{ donc l'acide benzoïque est un acide faible.}$$

- c) Equation-bilan de sa dissociation s'écrit :



- 2°) Concentrations molaires des espèces chimiques.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [OH^-] = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[C_6H_5COO^-] \approx [H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[C_6H_5COOH] = 9,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COO^-]}{C_A} \approx \frac{[H_3O^+]}{C_A} = 0,025 \implies \alpha \approx 2,5 \%$$

- 3°) Constante d'acidité et pK_A couple $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \approx 6,4 \cdot 10^{-5}; pK_A = -\log K_A \approx 4,2$$

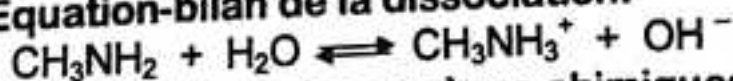
Problème 43.

On dissout dans l'eau $1,55 \text{ g}$ de méthylamine CH_3NH_2 pour obtenir 250 cm^3 d'une solution de $pH = 12$ à $25^\circ C$.

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre la méthylamine et l'eau.
- 2°) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.
- 3°) Calculer son coefficient de dissociation dans la solution étudiée.

.....Solution abrégée

- 1°) Equation-bilan de la dissociation:



- 2°) Concentrations des espèces chimiques.

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}; [OH^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[CH_3NH_3^+] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; [CH_3NH_2] = 0,19 \text{ mol.l}^{-1};$$

- 3°) Coefficient de dissociation.

$$\alpha = 0,05 = 50 \%$$

Problème 44.

1°) Quelle masse d'éthanoate de sodium solide faut-il dissoudre dans de l'eau pure pour obtenir 1 l de solution de concentration 0,1 mol/l ?

2°) La solution obtenue a un pH = 8,9 à 25°C.

Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes et calculer leurs concentrations.

3°) On mélange 10 ml de la solution précédente avec 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/l. Le pH du mélange obtenu est égal à 3. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes et calculer leurs nouvelles concentrations.

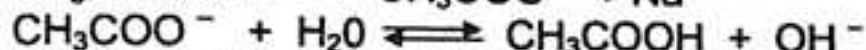
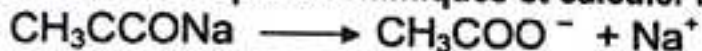
4°) Montrer que la variation de concentration des ions éthanoate ne peut être due à la seule dilution. Quelle est, dans ces conditions la réaction qui peut justifier cette variation ? Montrer que c'est une réaction acide-base.

.....**Solution abrégée**

1°) Masse d'éthanoate de sodium solide.

$$m = M \cdot C \cdot V = 8,2 \text{ g}$$

2°) Inventaire des espèces chimiques et calculer leurs concentrations.



Espèces : CH_3COOH ; CH_3COO^- ; Na^+ ; OH^- ; H_3O^+ .

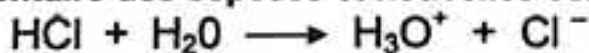
Calcul de leurs concentrations.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \approx 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} .$$

3°) Inventaire des espèces et nouvelles concentrations.



Espèces : CH_3COOH ; CH_3COO^- ; Na^+ ; Cl^- ; OH^- ; H_3O^+ .

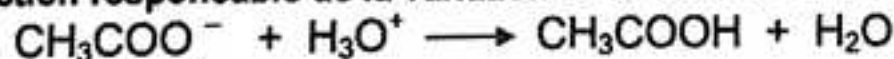
Calcul de leurs concentrations.

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

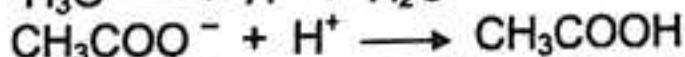
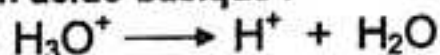
$$[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} .$$

4°) Réaction responsable de la variation de la concentration des ions CH_3COO^- :



Réaction acido-basique :



La réaction est bien une réaction acido-basique, car il y a transfert de protons entre les couples $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

.....

EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSES.

ACIDES FORTS ET BASES FORTES.

Exercice 1.

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

1°) Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique mise en solution.

2°) En déduire la concentration et le pH de la solution.

3°) On ajoute 10 litres à la solution ci-dessus. Calculer le nouveau pH de la solution.

Données : à 25°C et sous une pression de 101,3 Kpa, le volume molaire vaut 24,5 l.mol⁻¹.

Réponses : 1°) $n = 6,1 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2°) $C = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ; pH = 1,9 ;
2°) pH = 2,4.

Exercice 2.

Une solution d'acide chlorhydrique à 10⁻⁸ mol.l⁻¹ a un pH = 6,98.

1°) Calculer les concentrations [H₃O⁺] et [OH⁻] dans cette solution.

2°) Soit [H₃O⁺]₁ et [H₃O⁺]₂, les concentrations des ions H₃O⁺ respectivement produits par la réaction de HCl sur l'eau et par la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

a) Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions.

b) Calculer les concentrations [H₃O⁺]₁ et [H₃O⁺]₂.

D'où provient la majorité des ions H₃O⁺ ? On donne : log 1,05 = 0,02.

Réponses : 1°) [H₃O⁺] = 1,05 · 10⁻⁷ mol.l⁻¹ ; [OH⁻] = 9,5 · 10⁻⁸ mol.l⁻¹ ;
2°) a) [H₃O⁺]₁ = 10⁻⁸ mol.l⁻¹ ; [H₃O⁺]₂ = 9,5 · 10⁻⁸ mol.l⁻¹

Exercice 3.

L'acide bromhydrique commercial est une solution de densité 1,49 titrant 48% de HBr.

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

2°) Quel volume de cette solution faut-il étendre à 1 litre par addition d'eau pour obtenir une solution de pH = 1,3 ?

Réponses : 1°) $C = 8,82$ mol.l⁻¹ ; 2°) $v = 5,67$ ml

Exercice 4.

On dispose de deux solutions aqueuses S₁ et S₂, toutes à 25°C.

- S₁ : solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,2 ;

- S₂ : solution d'acide bromhydrique de pH = 2,7.

1°) Sachant que HCl et HBr sont des monoacides forts, calculer les concentrations C₁ et C₂ des solutions S₁ et S₂.

2°) On mélange un volume V₁ de S₁ avec un volume V₂ de S₂ de façon à obtenir 1 litre d'une solution S de pH = 2,5. Calculer V₁ et V₂.

Réponses : 1°) $C_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ ; $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹
2°) $V_1 = 0,27$ l = 270 ml ; $V_2 = 0,73$ l = 730 ml.

Exercice 5. (Extrait du Bac, SM, Guinée 1996).

Calculer rigoureusement à 25°C, le pH d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

Réponse : pH = 6,98.

Exercice 6.

1°) Une solution S_A d'acide nitrique a un pH = 5,9 à 25°C. L'acide nitrique est un acide fort.

a) Calculer les molarités des espèces chimiques présentes dans cette solution.

b) On prélève 100 ml de la solution S_A et on ajoute 900 ml d'eau pure.

Quelle est la nouvelle valeur du pH ?

2°) On prépare une solution S_B , en dissolvant une masse m d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 dans 500 ml d'eau. La molarité de la solution S_B ainsi obtenue est $C_B = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, calculer la masse m d'hydroxyde de calcium utilisé.

3°) Quels volumes V_A de S_A et V_B de S_B doit-on mélanger, pour avoir 120 ml de solution de pH = 7 ?

Réponses : 1°) a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{NO}_3^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$; b) pH = 6,74.
2°) $m = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ g}$; 3°) $V_A = 103,7 \text{ ml}$; $V_B = 16,3 \text{ ml}$.

Exercice 7.

On mélange 20 cm³ d'acide nitrique de concentration C et 20 cm³ de soude de concentration $2C$. La mesure du pH montre que la concentration des ions H_3O^+ dans le mélange est égale à $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

1°) En déduire la valeur de $[\text{OH}^-]$ ainsi que la concentration C de l'acide nitrique initial.

2°) Quels sont les pH des solutions d'acide nitrique et de soude avant mélange ?

Réponses : 1°) $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$; $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
2°) pH = 2,7 et pH = 11,6.

Exercice 8.

On mélange 20 cm³ d'acide perchlorique HClO_4 et 40 cm³ de soude de même concentration. Le pH est égal à 12,2.

1°) Quelles sont les concentrations des ions H_3O^+ , OH^- , ClO_4^- et Na^+ ?

2°) Quelle est la concentration de l'acide perchlorique et de la soude utilisées ?

Réponses : 1°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{ClO}_4^-] = \frac{1}{3} C$; $[\text{Na}^+] = \frac{2}{3} C \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$.
2°) $C \approx 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice 9.

Calculer le pH d'une solution obtenue en diluant à 1,5 litre, 4 cm³ d'une solution de potasse à 28% en masse de densité 1,30.

Réponse : pH = 12,2.

Exercice 10.

Deux solutions ont même pH. La première contient $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'un acide organique AH, la deuxième contient $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ de HCl.

- 1°) Quel est le pH commun à ces deux solutions ?
- 2°) Quel est le coefficient de dissociation α du premier acide dans la solution étudiée ?

Réponses : 1°) pH = 2,16 ; 2°) $\alpha = 23\%$.

Exercice 11.

1°) A l'aide d'une burette délivrant 20 gouttes par cm^3 , on ajoute une goutte d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ à 100 cm^3 d'eau pure. Quelle est la concentration de la solution en ion H_3O^+ ? Quel est son pH ?

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

Réponses : 1°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; pH = 4 ;

2°) 1^{ère} gouttes : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; pH = 4,3 ;

2^{ème} gouttes : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$; pH = 7 ;

3^{ème} gouttes : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$; pH = 9,7 ;

Exercice 12.

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

Réponse : pH = 2,3.

Exercice 13.

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

1°) En déduire la concentration des ions SO_4^{2-} dans le mélange ainsi que la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

2°) Quel est le pH de la solution d'acide sulfurique utilisé ?

H_2SO_4 , est considéré comme un diacide fort.

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

2°) pH = 2,4.

**COUPLES ACIDES / BASES ; COSTANTE D'ACIDITE
DOSAGE ACIDO – BASIQUE ; SOLUTIONS TAMPONS.**

Exercice 14.

Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ est égal à 10,6.

1°) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'ammoniac et l'eau.
Calculer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution.

2°) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide-base mis en jeu.

Réponses : 1°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[\text{NH}_4^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; 2°) $K_A = 6 \cdot 10^{-10}$

Exercice 15.

Une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCOOH a un pH égal à 2,9.

Quelle est sa concentration en mol.l^{-1} , sachant que le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égal à 3,8.

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

Exercice 16.

Une solution de chlorure d'ammonium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 5,3. Calculer la concentration des espèces chimiques présentes dans cette solution. En déduire la constante d'acidité K_A et le $\text{p}K_A$ du couple acide-base qui en résulte.

Réponses : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $K_A = 6 \cdot 10^{-10}$; $\text{p}K_A = 9,2$.

Exercice 17.

Une solution aqueuse S d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 2,4.

1°) Calculer la concentration molaire volumique des différentes espèces chimiques présentes dans cette solution. Vérifier que le $\text{p}K_A$ du couple acide méthanoïque/ion méthanoate est égal à 3,8.

2°) A 1 litre de solution S, on ajoute sans variation de volume, une masse m de méthanoate de sodium solide pour obtenir 1 litre de solution tampon S'.

Calculer la masse m .

3°) Enoncer les propriétés de la solution tampon S'

Réponses : 1°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[\text{HCOO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{HCOOH}] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $K_A = 10^{-3,8} \iff \text{p}K_A \approx 3,8$;

2°) $m = 6,8 \text{ g}$; 3°) Voir cours.

Problème 18.

On dissout 0,1 mol de chlorure d'ammonium dans 1 l de solution d'ammoniac à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. On obtient la solution A ; son pH est 9,2.

1°) En déduire le pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

2°) Quelle masse de chlorure d'ammonium solide faut-il dissoudre par litre de solution A pour que le pH soit égal à 9 ? On admettra que le volume reste pratiquement constant pendant la dissolution.

Réponses : 1°) $pK_A = 9,2$; 2°) $m = 3,1 \text{ g}$.

Exercice 19.

Déterminer les volumes V_A d'une solution d'acide éthanique à $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et V_B d'une solution d'éthanoate de sodium à $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ à mélanger pour obtenir 0,75 litre de mélange de pH = 5,4.

Le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ est 4,8.

Réponses : $V_A = 0,25 \text{ l}$; $V_B = 0,50 \text{ l}$.

Exercice 20.

On prélève 20 cm^3 d'une solution aqueuse de monoéthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ et l'on y verse une solution chlorhydrique à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ jusqu'à l'équivalence acido-basique. Le volume d'acide est alors $V_A = 12 \text{ cm}^3$.

1°) Ecrire l'équation de la réaction acido-basique qui intervient dans ce dosage. Calculer la concentration C de l'amine.

2°) Le pH initial est égal à 11,9. En déduire le pK_A du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Quel est de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ou de NH_4^+ , l'acide le plus faible ?

On donne : pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 = 9,2$.

Réponses : 1°) $C = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$; 2°) $pK_A \approx 10,8$.

Exercice 21.

Le pH d'une solution d'éthylamine mesuré à 25°C est égal à 11,4.

Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 cm^3 de cette solution pour obtenir une solution de pH = 10,9.

Réponse : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 65 \text{ cm}^3$.

Exercice 22.

On mélange :

– 40 ml d'acide chlorhydrique à $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

– 20 ml de solution de chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$;

– 40 ml de solution d'hydroxyde de potassium à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1°) Quel est le pH de la solution S obtenue ?

2°) Quel volume V de solution d'hydroxyde de sodium à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à la solution S pour que le pH prenne la valeur 4 ?

Réponses : 1°) $\text{pH} = 1,6$; 2°) $v = 237 \text{ ml}$.

Exercice 23.

1°) Quel volume V de soude à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à 20 cm^3 d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir une solution de $\text{pH} = 5,2$?
Le pK_A du couple de l'acide éthanoïque est $4,7$.

2°) On souhaite maintenant préparer une solution de $\text{pH} = 5,2$ en mélangeant 10 cm^3 d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et V' cm^3 d'éthanoate de sodium à $0,1 \text{ mol/l}$.
Calculer V' .

Réponses : 1°) $V = 15,2 \text{ cm}^3$; 2°) $V' = 31,6 \text{ cm}^3$.

Exercice 24.

1°) Quelle masse d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ doit-on dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir 200 cm^3 d'une solution de concentration égale à $0,1 \text{ mol/l}$?

2°) Le pH de cette solution est de $2,6$. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. L'acide benzoïque est-il un acide fort ? Justifier. Pouvait-on prévoir la réponse à partir de la seule donnée du pH ?

3°) On prélève 10 cm^3 de cette solution et lui on ajoute 5 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH est alors $4,2$. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.

4°) Dans les deux cas, déterminer la valeur numérique de l'expression

$$p = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

. Conclure.

Solution abrégée

1°) Masse de l'acide

$$m = C_A \cdot V_A \cdot M \iff m = 2,44 \text{ g}$$

2°) Acide faible car : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \neq 0$.

Oui ; car $\text{pH} \neq -\log C$.

3°) Concentrations des espèces.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$p_1 = 6,4 \cdot 10^{-5} ; p_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

Conclusion : $p_1 \approx p_2 = \text{K}_A = \text{Cte}$ (caractéristique de l'acide).



PARAMETRE TEMPS EN CHIMIE :

CINETIQUE CHIMIQUE.



CHAPITRE II : CINÉTIQUE CHIMIQUE.

L'essentiel du cours.

1 - Définition.

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques en fonction des facteurs dont celles - ci dépend.

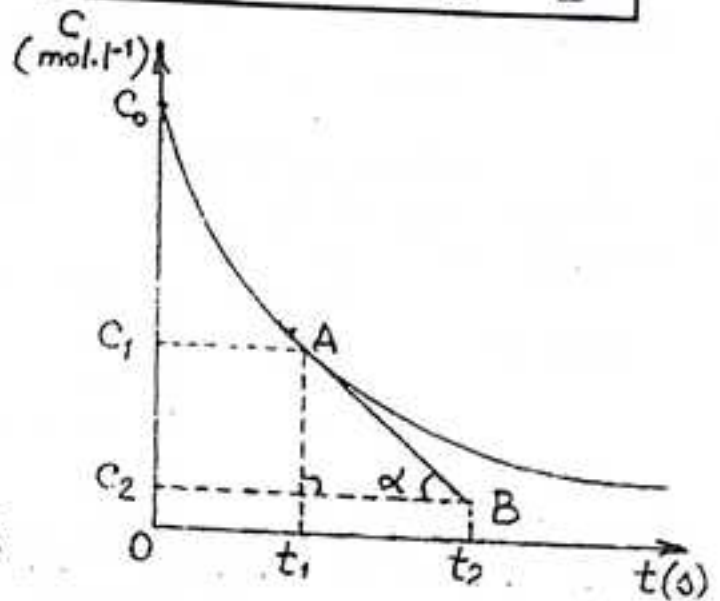
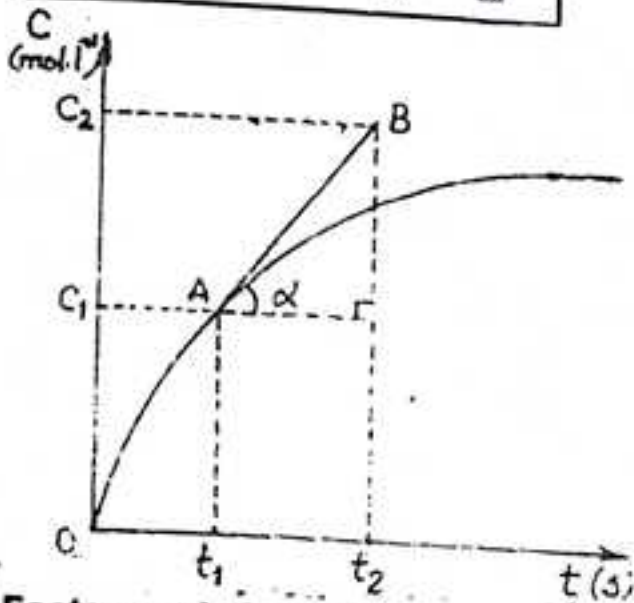
2 - Vitesse de réaction.

- Vitesse de formation d'un produit :

$$V_f = \frac{d[P]}{dt} ; V_{mf} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

- Vitesse de disparition d'un réactif :

$$V_d = -\frac{d[R]}{dt} ; V_{md} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$



3 - Facteurs cinétiques.

Grandeurs physiques susceptibles de modifier la vitesse d'une réaction chimique.

- Concentration C des réactifs : si C augmente V augmente.

- Température T : si T augmente, V augmente

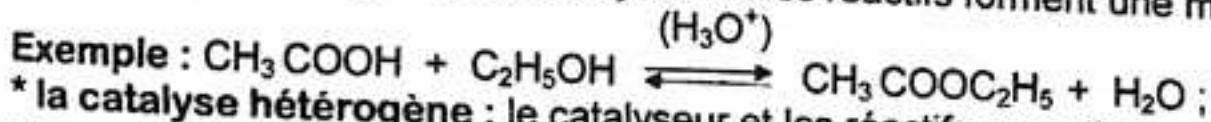
- Catalyseurs : en leur présence V augmente.

4 - Catalyse.

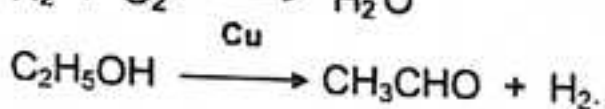
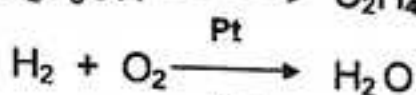
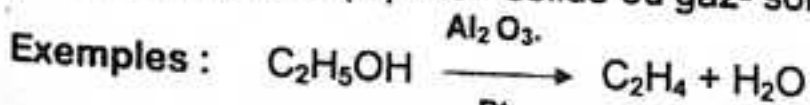
- Définition. On appelle catalyse le phénomène de la modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action d'un catalyseur.

- Différents types de catalyse : il existe deux types de catalyse :

* la catalyse homogène : le catalyseur et les réactifs forment une même phase.



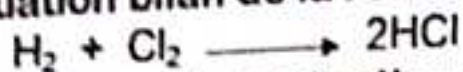
* la catalyse hétérogène : le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases différentes (liquide - solide ou gaz- solide).



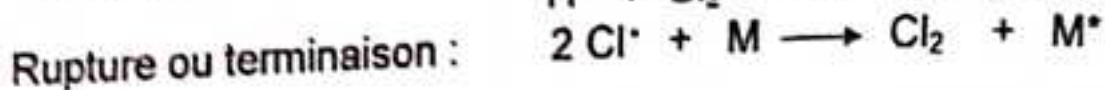
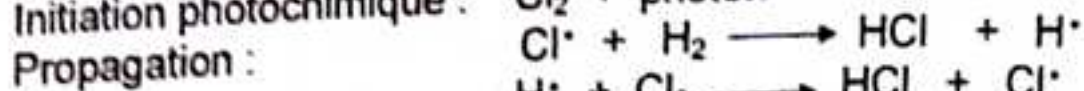
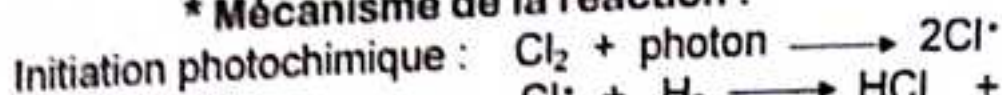
5 - Mécanisme réactionnels.

- Réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène.

* Equation bilan de la réaction :

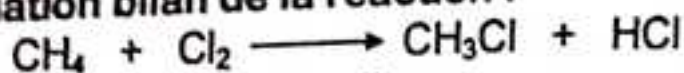


* Mécanisme de la réaction :

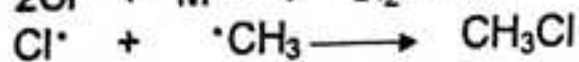
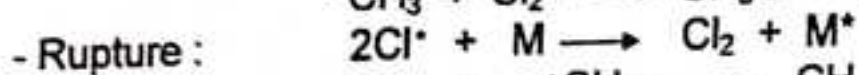
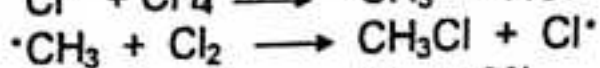
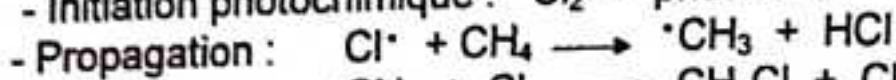
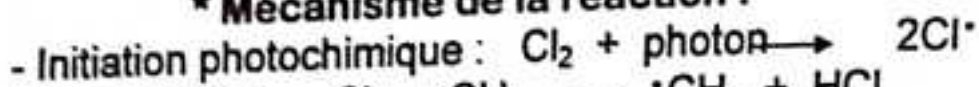


- Mécanisme de la monochloration du méthane.

* Equation bilan de la réaction :



* Mécanisme de la réaction :



Conclusion :

Une molécule qui absorbe de la lumière reçoit de l'énergie :

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

où $\nu = \frac{C}{\lambda}$, est la fréquence de la radiation monochromatique de longueur d'onde λ ,
 C , la célérité de la lumière dans le vide et h la constante de Planck.

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Temps de demi-réaction :

On appelle temps de demi-réaction, le temps au bout duquel la moitié d'un réactif se transforme en produit.

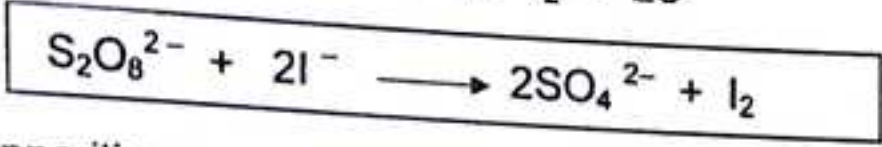
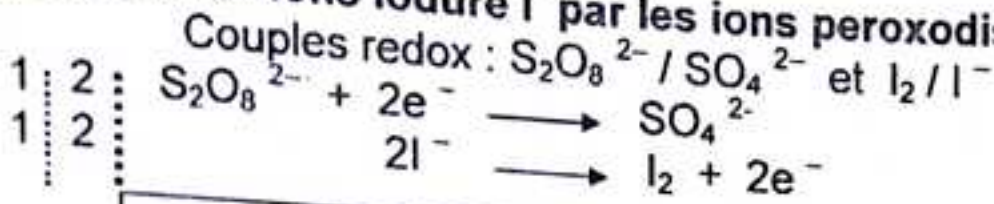
A la date $t = t_{1/2} \longrightarrow$

$$[\text{R}] = \frac{[\text{R}]_0}{2}$$

Le temps de demi-réaction peut être déterminé graphiquement ou par interpolation linéaire.

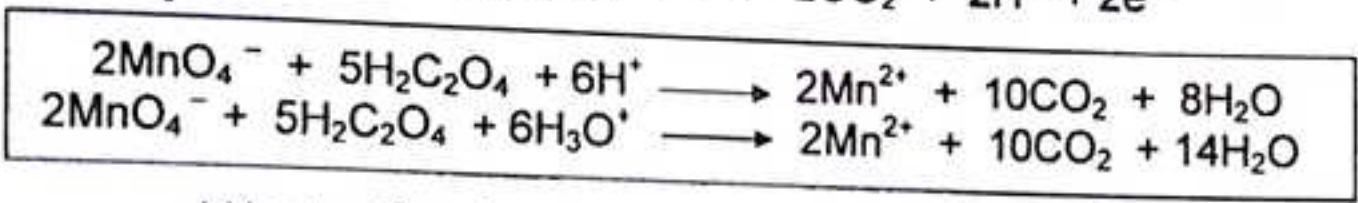
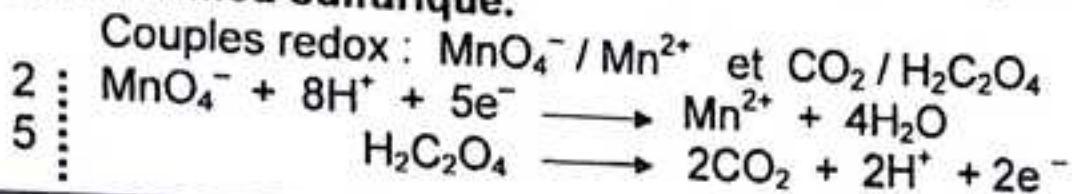
TABLEAU RECAPITULATIF DES PRINCIPALES REACTIONS ETUDIEES EN CINETIQUE

1 - Oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$



(apparition progressive de diiode I_2 : coloration brune).

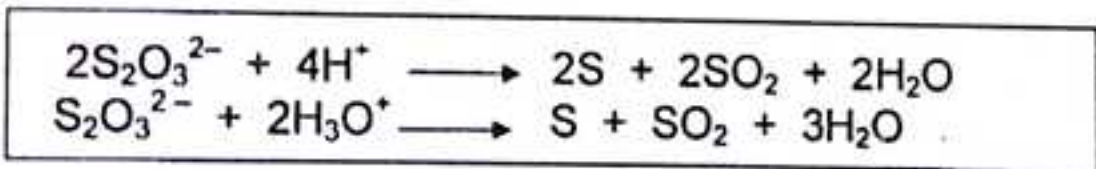
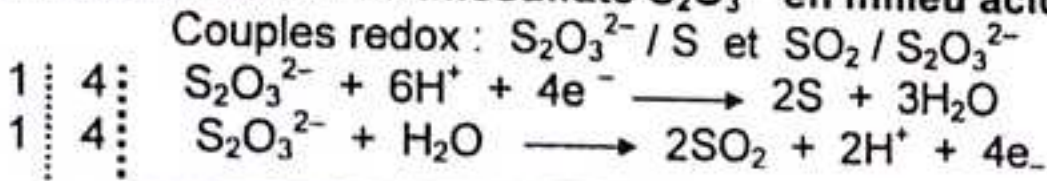
2 - Oxydation de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par les ions permanganate MnO_4^- en milieu sulfurique.



(décoloration du permanganate initialement violet).

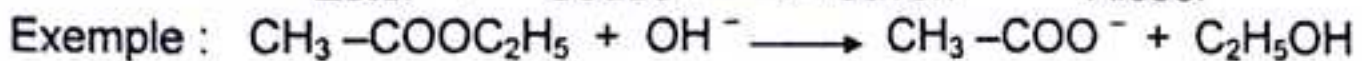
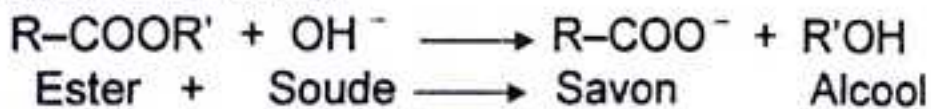
Les ions Mn^{2+} catalysent la réaction : c'est le phénomène d'auto-catalyse.

3 - Dismutation des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ en milieu acide.



(apparition progressive de soufre : couleur jaune)

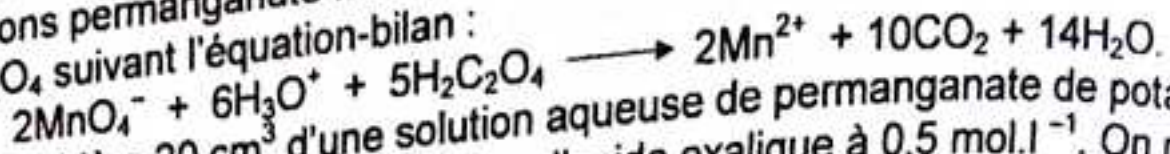
4 - Saponification d'un ester.



EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS. CINETIQUE CHIMIQUE.

Problème 1.

Les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ suivant l'équation-bilan :



On considère 20 cm^3 d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à $0,2\text{ mol.l}^{-1}$ et 20 cm^3 d'une solution d'acide oxalique à $0,5\text{ mol.l}^{-1}$. On mélange rapidement ces deux solutions et l'on acidifie par addition d'acide sulfurique. On détermine la concentration C des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps :

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C(mmol.l ⁻¹)	100	96	93	60	30	12	5	3	2

1°) Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présent dans le mélange. Reste-t-il de l'acide oxalique à la fin de l'expérience ?

2°) Tracer la courbe $C = f(t)$.
Echelles : 1 cm pour 1 min en abscisse ; 1 cm pour $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ en ordonnée.

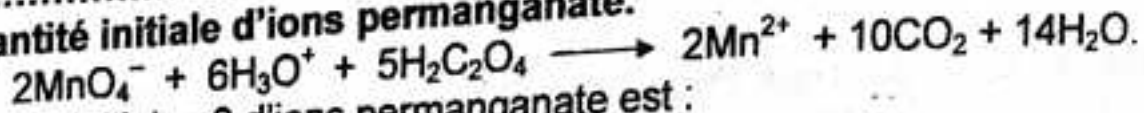
3°) On appelle vitesse de disparition de l'ion permanganate, la quantité :

$$V = -\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

Déduire du graphique la valeur de cette vitesse à la date $t = 2,5\text{ min}$.
Que peut-on dire de l'évolution de cette vitesse au cours du temps ?

Résolution

1°) Quantité initiale d'ions permanganate.



La quantité initiale n_0 d'ions permanganate est :

$$n_0 = C_p \cdot V_p = 2 \cdot 10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

$$n_0 = 4 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

Quantité d'acide oxalique restant.

La quantité initiale d'acide oxalique est :

$$n_A = C_A \cdot V_A = 5 \cdot 10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-2} = 10^{-2}\text{ mol}$$

D'après l'équation de la réaction, la quantité d'acide oxalique disparue est :

$$n_d = \frac{5}{2} n_0 = \frac{5}{2} \times 4 \cdot 10^{-3} = 10^{-2}\text{ mol}$$

La quantité d'acide oxalique restant est :

$$n_r = n_A - n_d = 10^{-2} - 10^{-2} = 0 \Rightarrow n_r = 0$$

Il ne reste plus d'acide oxalique à la fin de l'expérience.

2°) Tracer de la courbe $C = f(t)$.

3°) Vitesse de disparition de l'ion permanganate à la date $t = 2,5$ s.

La vitesse de disparition de l'ion permanganate est égale à la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe $C = f(t)$, à la date $t = 2,5$ s.

$$V = |\tan \alpha| = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{43 - 79}{4 - 2,5} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

D'où

$$V = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

Evolution de cette vitesse au cours du temps.

L'observation de la courbe, montre que la vitesse de disparition de l'ion permanganate initialement lente augmente puis tend vers zéro.

Problème 2.

Au cours d'une réaction chimique entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, la concentration du diiode formé augmente de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en 130 s.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

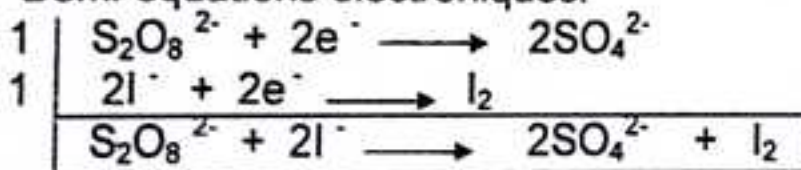
b) Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode et celle des ions sulfate correspondant.

Résolution

a) Equation-bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$.

Couples redox : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^- .

Demi-équations électroniques:



b) Vitesse moyenne de formation de diiode I_2

$$V_f(I_2) = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{130} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

d'où $V_f(I_2) = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Vitesse moyenne de formation des ions SO_4^{2-}

D'après l'équation de la réaction ;

$$V_1(I_2) = \frac{V_1(SO_4^{2-})}{2} \implies V_1(SO_4^{2-}) = 2 \cdot V_1(I_2) = 2 \times 4,6 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{d'où } \boxed{V_1(SO_4^{2-}) = 9,2 \cdot 10^{-5}}$$

Problème 3 : (Sujet du Bac, Guyane 1985).

On veut étudier en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 en eau et dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon qui contient déjà une petite quantité de solution de chlorure de fer ($Fe^{3+} + 3Cl^-$) les ions Fe^{3+} servant de catalyseur.

A l'instant $t = 0$, la concentration molaire en H_2O_2 est égale à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans un volume total de liquide de 40 ml. Le ballon est maintenu à la température constante pendant toute la durée de l'opération.

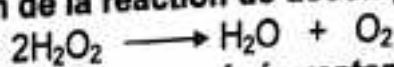
A l'aide d'un dispositif approprié, on mesure le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé sous une pression constante, à des instants t différents. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	15	20	30
V_{O_2} (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
 - 2°) Sachant que le volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience vaut 24 l, déduire des résultats obtenus la concentration X (en mol.l^{-1}) d'eau oxygénée restant aux divers instants considérés.
 - 3°) Construire la courbe $X = f(t)$. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates $t = 0$ et $t = 15$ min.
- Echelles : 1 cm pour 2 min en abscisse ; 1 cm pour $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en ordonnée.

Résolution

1°) Equation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.



2°) Concentration de l'eau oxygénée restante.

Le nombre de mole de dioxygène formé à la date t est :

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

Le nombre de moles d'eau oxygénée restant est :

$$n(H_2O_2) = n_0 - 2 n_{O_2} \implies (nH_2O_2) = n_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

n_0 étant le nombre de moles initial de l'eau oxygénée.
La concentration en eau oxygénée restante est donc :

$$[2H_2O_2] = X = \frac{n_{H_2O_2}}{V_e} = \frac{n_0}{V_e} - 2 \left(\frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \frac{1}{V_e}$$

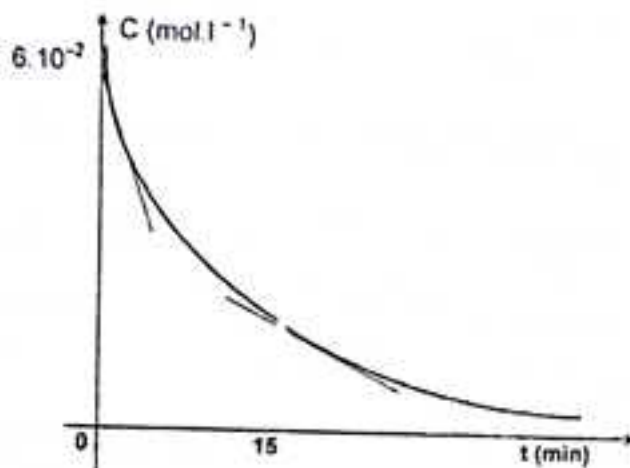
d'où

$$\boxed{X = X_0 - 2 \left(\frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \frac{1}{V_e}}$$

On obtient le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	30
V _{O₂} (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05
X(mol.l ⁻¹)	6.10 ⁻²	47.10 ⁻³	37,3.10 ⁻³	29,6.10 ⁻³	23,1.10 ⁻³	16,2.10 ⁻³

3°) a) Tracé de la courbe X = f(t)



b) Vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée.

$$V_m = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{[H_2O_2]_2 - [H_2O_2]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_m = -\frac{23,1 - 37,3}{20 - 10} \times 10^{-3} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où

$$V_m = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Calcul de la vitesse instantanée.

Cette vitesse est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe X = f(t) au point d'abscisse t.

* Pour t = 0 :

$$V = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

* Pour t = 15 min :

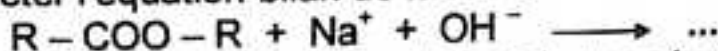
$$V = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Problème 4 : (Sujet du Bac C-E, Amiens 1985).

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester R - COO - R et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié.

A l'instant t = 0 chaque réactif a pour concentration 5.10⁻² mol.l⁻¹.

1°) Compléter l'équation-bilan de la réaction :



Le mélange est maintenu dans un bain à la température θ, et des prises d'essai de 10 cm³ sont effectuées de temps en temps. On dose les ions OH⁻ restant par une

solution d'acide chlorhydrique à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$; l'indicateur coloré est la phénolphtaléine. Préciser les couleurs observées.

2°) Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
$V_{\text{HCl}} (\text{cm}^3)$	44,1	38,6	36,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

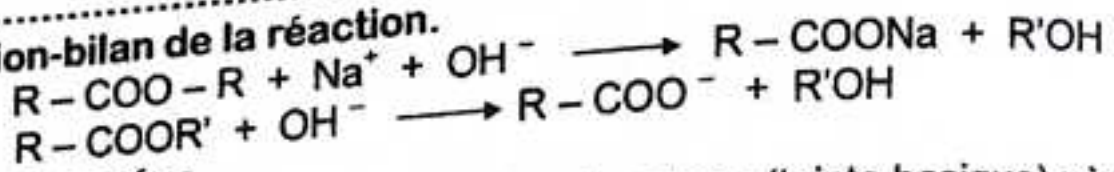
Calculer pour chaque prélèvement, la concentration en ester restant. On expliquera le calcul pour le premier prélèvement, puis on présentera les autres valeurs calculées dans un tableau.

3°) Tracer la courbe $[\text{ester}] = f(t)$ (échelles : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$).

4°) On appelle temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$), le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifié. A l'aide du graphique, déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2t_{1/2}$.

Résolution

1°) Equation-bilan de la réaction.

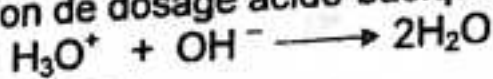


Soit :

Couleurs observées

Au début de dosage la solution prend la couleur rose (teinte basique) ; à la fin de dosage elle devient incolore (teinte acide).

2°) Concentration de l'ester pour chaque prélèvement.
La réaction de dosage acido-basique s'écrit :



A l'équivalence :

$$n_A = n_B \Rightarrow n_B = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

D'après la réaction de saponification :

$$n_{\text{ester}} = n_B \Rightarrow [\text{ester}] = \frac{n_B}{V_{\text{e}}} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_{\text{e}}}$$

D'où

$$[\text{ester}] = 10^{-3} \cdot V_{\text{HCl}}$$

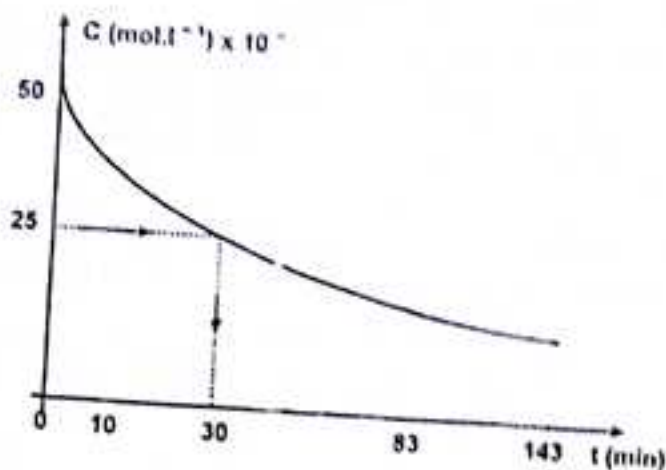
A l'instant $t = 0$: $[\text{ester}] = [\text{ester}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

A l'instant $t = 4 \text{ min}$: $[\text{ester}] = 44,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

On obtient le tableau suivant :

t (min)	0	4	9	15	24	37	53	83	143
$V_{\text{HCl}} (\text{cm}^3)$	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$[\text{ester}] \cdot 10^3$	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

3°) Tracé de la courbe $[\text{ester}] = f(t)$.



4°) Temps de demi-réaction.

A l'instant $t_{1/2}$, la concentration en ester est :

$$[\text{ester}] = \frac{[\text{ester}]_0}{2} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{2} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, est l'abscisse du point d'ordonnée $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$:
Graphiquement, on trouve :

$$t_{1/2} = 30 \text{ min}$$

Pourcentage d'ester saponifié à la date $t = 2t_{1/2}$

La date $t = 2t_{1/2} = 2 \times 30 = 60 \text{ min}$.

Par la méthode graphique ou par l'interpolation linéaire, on trouve :

$$[\text{ester}]_{60} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le pourcentage d'ester saponifié est donc :

$$[\text{ester}] \% = \frac{[\text{ester}]_0 - [\text{ester}]_{60}}{[\text{ester}]_0} \times 100 = \frac{50 - 17,3}{50} \times 100 = 65,4\%$$

$$[\text{ester}] \% = 65,4\%$$

65,4% d'ester ont été saponifiés.

Problème 5.

Rappeler l'équation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle.

A la date $t = 0$, le mélange réactionnel contient $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de chacun des réactifs. Il est maintenu à 30°C , et des prises d'essai de 10 cm^3 (volume négligeable devant le volume total du mélange) sont effectuées de temps en temps et dosées par $X(\text{cm}^3)$ d'une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On obtient les résultats suivants :

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
X (cm ³)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

1°) Tracer la courbe traduisant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps jusqu'à 143 min..

Echelles : 1 cm pour 10 min en abscisse ; 1 cm pour $2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en ordonnée.

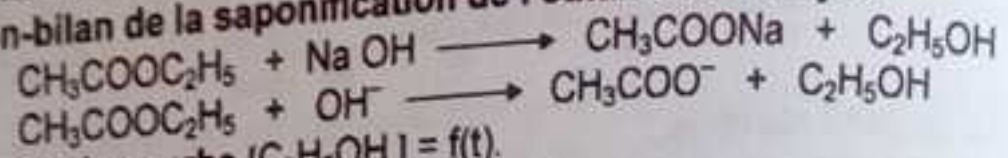
Commenter brièvement l'allure de cette courbe.
 A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ? Justifier.

A quelle date la concentration en éthanol vaudra-t-elle $2.5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$?
 2°) Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9 min et 15 min et entre les dates 83 min et 143 min.

3°) On reprend la même étude à 50°C . Les valeurs de X mesurées pour les mêmes valeurs de t seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à 30°C ?

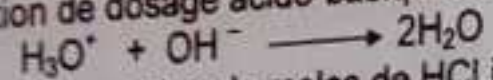
Résolution

Equation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle.



1°) Tracé de la courbe $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$.

La réaction de dosage acido-basique s'écrit :



A l'instant t le nombre de moles de HCl introduit est :

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 10^{-2} \times x \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = x \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Le nombre de moles d'ions OH^- restant est donné par l'équivalence acido-basique :

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{HCl}} = x \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Le nombre de moles d'ions OH^- disparu est égal au nombre de moles d'éthanol formé :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_{\text{OH}^-} = n_0 - n_{\text{OH}^-} \quad n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (50 - x) \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

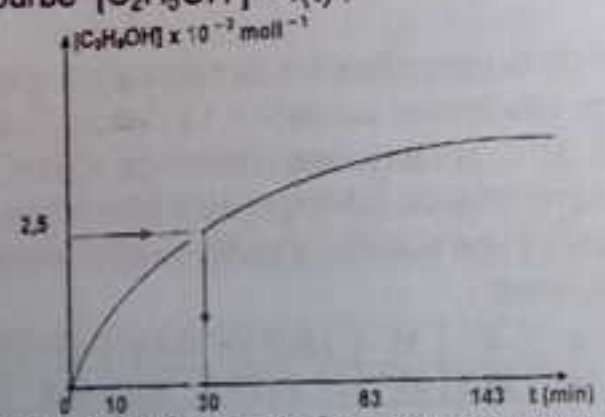
La concentration en éthanol formé est donc :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_0} \Rightarrow \boxed{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = (50 - x) \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

D'où le tableau :

t(min)	0	4	9	15	24	37	53	83	143
X(cm ²)	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	0	5,9	11,4	16,3	22,1	27,1	31,5	36,4	41,1

On en déduit la courbe $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = f(t)$:



Cette courbe montre que la vitesse de formation diminue au cours du temps. La vitesse de formation de l'éthanol est maximale au début de la réaction, c'est-à-dire à la date $t = 0$, car les concentrations en réactifs y sont maximales.

Calcul de la date à laquelle $[C_2H_5OH] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

C'est le temps de demi-réaction, c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié de réactifs se transforme en produit.

Graphiquement, on trouve :

$$t_{1/2} = 30 \text{ min}$$

2°) Vitesse moyenne de formation de l'éthanol.

La vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre $t_1 = 9 \text{ min}$ et $t_2 = 15 \text{ min}$ est :

$$V_m = \frac{\Delta[C_2H_5OH]}{\Delta t} = \frac{[C_2H_5OH]_2 - [C_2H_5OH]_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Soit : } V_m = \frac{16,3 - 11,4}{15 - 9} \times 10^{-3} = 8,16 \cdot 10^{-4}$$

d'où

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

La vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre $t_1 = 83 \text{ min}$ et $t_2 = 143 \text{ min}$ est :

$$V_m = \frac{41,1 - 36,4}{143 - 83} \times 10^{-3} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où

$$V_m \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3°) Influence de la température.

La température est un facteur cinétique. Lorsqu'on élève la température, la vitesse de réaction augmente. Les valeurs de x mesurées pour les mêmes valeurs de t seront donc plus faibles à 50°C qu'à 30°C .

Problème 6.

L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, suivant l'équation :



On introduit de l'éthanal, à l'instant $t = 0$, dans une enceinte de volume invariable préalablement vidée, portée à la température $\theta = 477^\circ\text{C}$, sous la pression initiale $P_0 = 2,83 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

1°) Calculer la concentration molaire volumique initiale de l'éthanal. On admettra que l'éthanal gazeux vérifie la loi des gaz parfaits.

2°) La mesure de la pression dans l'enceinte permet de suivre l'évolution de la réaction et d'évaluer la molarité de méthane formé en fonction du temps.

t (min)	0	4	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
$[CH_4] \text{ mol.l}^{-1}$	0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$11,4 \cdot 10^{-4}$	$13,6 \cdot 10^{-4}$

a) Déterminer graphiquement la vitesse de formation de CH_4 au temps $t = 13,8$ minutes.

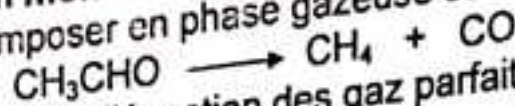
b) Déterminer graphiquement au bout de combien de temps le 1/5 de l'éthanal initial a disparu.

c) Que devient la pression P du mélange gazeux une fois la réaction terminée ?

On donne : constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ S.I.}$

Résolution

1°) **Concentration molaire initiale de l'éthanal.**
L'éthanal se décompose en phase gazeuse suivant l'équation :



L'éthanal gazeux vérifie l'équation des gaz parfaits

$$PV = nRT \implies P = \frac{n}{V}RT; \text{ or: } C = \frac{n}{V}$$

$$\text{Donc: } P = C.RT \implies C = \frac{P}{R.T}$$

A l'instant $t = 0$: $C_0 = \frac{P_0}{R.T} \implies C_0 = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

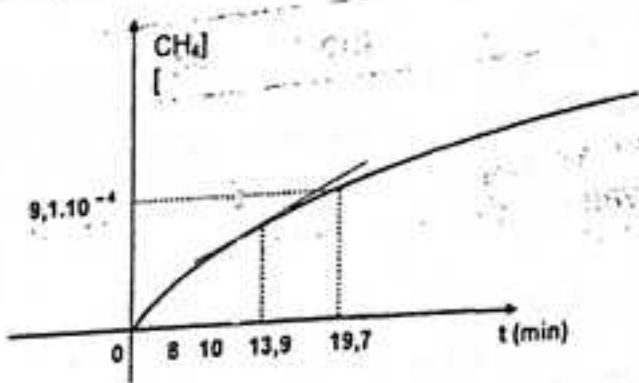
D'où $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2°) a) **Vitesse de formation du méthane à la date $t = 13,8$ min.**
La vitesse de formation du méthane est par définition :

$$V = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

Elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t .

Traçons la courbe $[\text{CH}_4] = f(t)$.



A la date $t = 13,8$ min, on trouve :

$$V = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

b) **Temps au bout duquel le 1/5 de l'éthanal a disparu.**

Lorsque le 1/5 de l'éthanal a disparu la concentration molaire de méthane formé est :

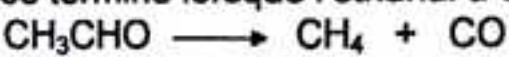
$$[\text{CH}_4] = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{5} = \frac{4,54 \cdot 10^{-3}}{5} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Graphiquement au point d'ordonnée $C = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ correspond à $t = 19,7$ min (c'est d'ailleurs un des points du tableau).

$$t = 19,7 \text{ min}$$

3°) **Pression du mélange à la fin de la réaction.**

La réaction se termine lorsque l'éthanal a complètement disparu.



$$\begin{array}{ccc} n_0 & 0 & 0 \\ 0 & n_0 & n_0 \end{array}$$

Etat initial : $P_0V = n_0RT$ Etat final : $PV = 2n_0RT$

Donc : $\frac{P}{P_0} = \frac{2n_0}{n_0} = 2 \Rightarrow P = 2P_0$

$$P = 5,66 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

.....
Problème 7.

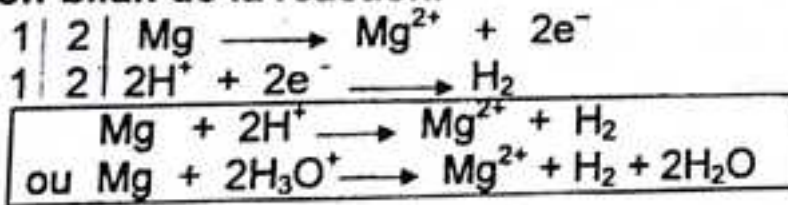
A la date $t = 0$, on laisse tomber 1 g de magnésium dans 30 cm^3 d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Le tableau - ci-dessous présente l'évolution de la concentration des ions H_3O^+ au cours du temps.

t(min)	0	1	2	3	4	5
$[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{mol/l})] \cdot 10^{-1}$	1,0	0,50	0,355	0,25	0,16	0,10

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2°) Déterminer l'expression de la concentration des ions magnésium à la date t en fonction de la concentration des ions H_3O^+ à cet instant. Calculer la valeur de la concentration des ions magnésium aux dates $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$.
- 3°) Définir la vitesse moyenne de formation des ions magnésium entre 2 et 4 min. Calculer sa valeur.

..... **Résolution**

1°) Equation-bilan de la réaction.



L'équation molaire s'écrit :



2°) Concentration des ions magnésium en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

D'après l'équation de la réaction :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}}$$

$$\text{Or : } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}} = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}}$$

d'où
$$\boxed{[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}})} \quad (\text{mol.l}^{-1}).$$

Valeur de la concentration des ions magnésium aux dates $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$.

- A la date $t_1 = 2 \text{ min}$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}} = 0,355 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (0,1 - 0,355 \cdot 10^{-1}) = 0,03225 \text{ mol.l}^{-1};$$

d'où
$$\boxed{[\text{Mg}^{2+}] = 3,225 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

- A la date $t = 4 \text{ min}$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{res}} = 0,16 \text{ mol.l}^{-1}$;

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (0,1 - 0,16 \cdot 10^{-1}) = 0,042 \text{ mol.l}^{-1} ;$$

d'où $[\text{Mg}^{2+}] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Vitesse moyenne de formation des ions magnésium.

Par définition :

$$V_{\text{mf}} = \frac{\Delta[\text{Mg}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

La vitesse moyenne de formation des ions magnésium entre les instants $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$ est :

$$V_{\text{mf}} = \frac{\Delta[\text{Mg}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{8,4 \cdot 10^{-2} - 6,45 \cdot 10^{-2}}{4 - 2} = 0,975 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où $V_{\text{mf}} = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

NB : La donnée de la masse est inutile (donnée superflue).

Problème 8.

Dans un bécher contenant 100 ml d'une solution d'acide oxalique (COOH-COOH), de concentration molaire $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis à l'aide d'une burette graduée, on laisse tomber un volume V_p d'une solution de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1°) Ecrire l'équation d'oxydation de l'acide oxalique par l'ion permanganate.

2°) Pour $V_p = 1 \text{ ml}$, on observe la décoloration au bout de 40 secondes.

Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'ion permanganate exprimée en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (on considère que le volume total dans le bécher reste constant).

3°) On laisse tomber un deuxième ml de permanganate, la durée de la décoloration n'est plus que 25 secondes. Calculer la nouvelle vitesse de disparition de l'ion permanganate. Comment peut-on expliquer la variation observée de cette vitesse ?

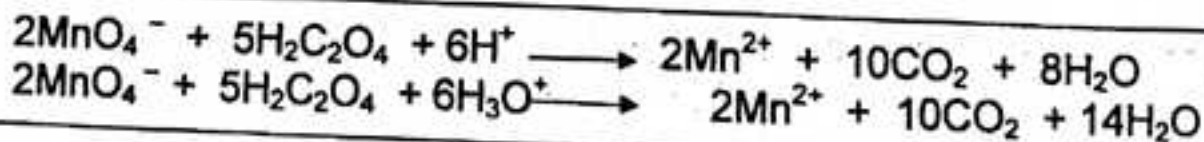
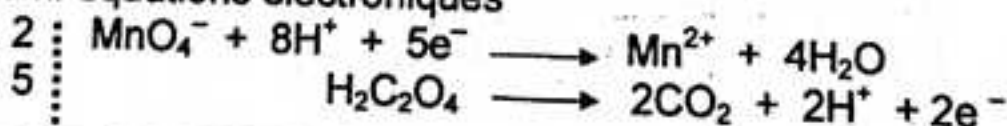
Réponses : 2°) $V_m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 3°) $V_m = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Résolution

1°) Oxydation de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par l'ion MnO_4^- en milieu sulfurique.

Couples redox : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Démi-équations électroniques



2°) Vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- .

Le volume total de la solution est :

$V = 100 + 1 = 101 \text{ ml} \approx 100 \text{ ml} \Rightarrow V = 0,1 \text{ l}$
 La concentration de l'ion MnO_4^- à l'instant $t = 0$ est :

$$C_1 = \frac{n}{V_1} = \frac{C_r \cdot V_r}{V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Au bout de 40 s, la solution est décolorée : il y a disparition totale de l'ion MnO_4^- .
 La vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- est donc :

$$V_m = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{40 - 0} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'où

$$V_m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3°) Nouvelle vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- .
 La concentration de l'ion MnO_4^- dans la solution est :

$$C'_1 = \frac{n}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

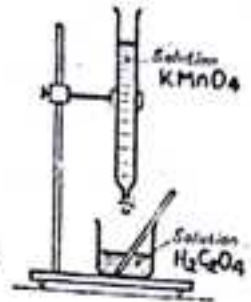
$$C_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

La nouvelle vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- est :

$$V_m = \frac{C'_2 - C'_1}{t_2 - t_1} = \frac{0 - 2 \cdot 10^{-4}}{28 - 0} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'où

$$V_m = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



La vitesse de la réaction augmente au cours du temps. Cette augmentation s'explique par la présence en nombre croissant des ions Mn^{2+} qui catalysent la réaction : c'est une autocatalyse.

Problème 9.

A l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 1,0 \text{ g}$ de zinc en poudre dans un ballon contenant $V = 40 \text{ ml}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$. On détermine la concentration molaire en ions Zn^{2+} formés au cours du temps, On obtient les résultats suivants :

t (s)	0	250	265	500	750
$[\text{Zn}^{2+}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	0	0,12	0,125	0,17	0,20

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2°) Déterminer la vitesse moyenne de formation des ions Zn^{2+} dans l'intervalle de temps $[0; 500 \text{ s}]$.

3°) Déterminer la vitesse de formation des ions Zn^{2+} à l'instant initial $t = 0$ et à la date $t = 500 \text{ s}$.

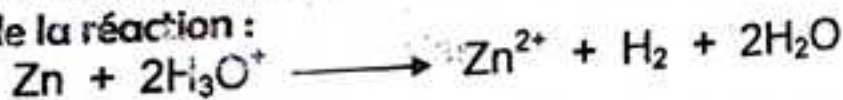
4°) Déterminer la concentration molaire de la solution en ions Zn^{2+} en fin de réaction et calculer la masse m' du zinc restant.

5°) Déterminer le temps de demi-réaction.

Donnée : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Résolution

1°) Equation de la réaction :



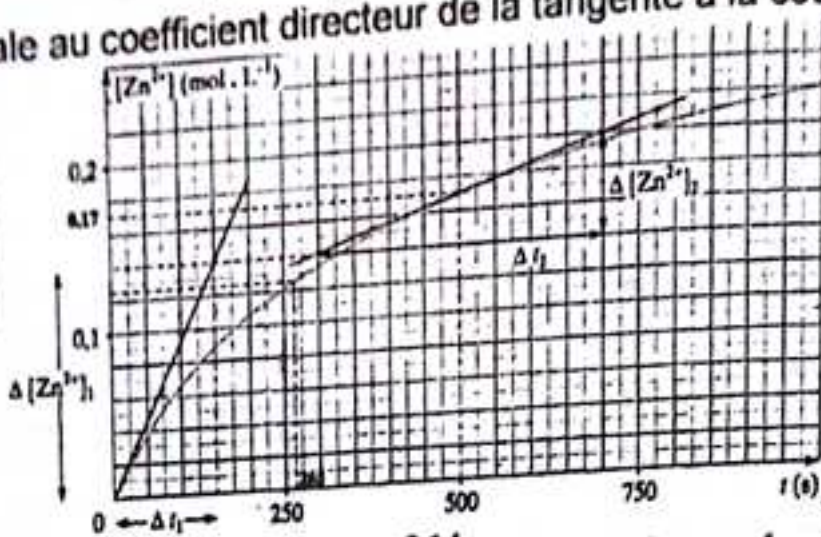
2°) Vitesse moyenne de formation des ions Zn^{2+} dans l'intervalle $[0 ; 500 \text{ s}]$:

$$V_{mf}(Zn^{2+}) = \frac{\Delta[Zn^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0,17 - 0}{500 - 0} \implies V_{mf}(Zn^{2+}) = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3°) Vitesses instantanées de formation des ions Zn^{2+} .
La vitesse de formation des ions Zn^{2+} à la date t est :

$$V_f = \frac{d[Zn^{2+}]}{dt}$$

Elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[Zn^{2+}] = f(t)$ à la date t .



- A la date $t = 0 \text{ s}$: $V_0 = \tan \alpha = \frac{0,14}{150} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- A la date $t = 500 \text{ s}$: $V = \tan \alpha' = \frac{0,21 - 0,17}{275} \approx 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$V_0 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

4°) Concentration molaire de la solution en ions Zn^{2+} en fin de réaction.
La quantité de matière de Zinc introduit est :

$$n_{Zn} = \frac{m}{M_{Zn}} = \frac{1}{65,4} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de matière initiale d'ions H_3O^+ dans la solution est :

$$n_{H_3O^+} = C_A \cdot V_A = 0,50 \times 40 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de matière d'ions Zn^{2+} formé est :

$$n_{Zn^{2+}} = \frac{1}{2} n_{H_3O^+} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

La concentration molaire en ions Zn^{2+} en fin de réaction est donc :

$$[Zn^{2+}] = \frac{n_{Zn^{2+}}}{V} \implies [Zn^{2+}] = \frac{10^{-2}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

d' où

$$[Zn^{2+}] = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

Calcul de la masse m' du zinc restant.

La quantité de matière de zinc ayant réagi est de :

$$n_{Zn} = n_{Zn^{2+}} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Il reste donc : $n'_{Zn} = 1,53 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

La masse m' du zinc restant est :

$$: m' = 5,3 \cdot 10^{-3} \times 65,4 = 0,35 \text{ g}$$

d'où

$$m' = 0,35 \text{ g}$$

5°) Calcul du temps de demi-réaction.

Le réactif limitant étant l'ion H_3O^+ , le temps de demi-réaction correspond à la date à laquelle la moitié des ions H_3O^+ soit 10^{-2} mol a réagi.

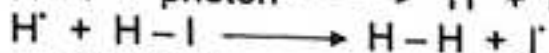
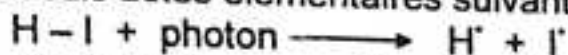
$$\text{Donc : } [\text{Zn}^{2+}]_t = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où

$$t_{\frac{1}{2}} = 265 \text{ s}$$

Problème 10.

Le mécanisme de la photolyse de l'iodure d'hydrogène a été déterminé, il comporte les seuls actes élémentaires suivants :



1°) S'agit-il d'une réaction en chaîne ? Si oui, préciser les différentes phases du mécanisme : initiation, propagation et rupture.

2°) Quel est le bilan de cette séquence réactionnelle ? Quel est le rendement quantique de la réaction, c'est-à-dire le nombre de molécules d'iodure d'hydrogène décomposées pour chaque photon absorbé ?

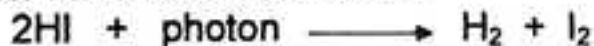
3°) Sachant que l'énergie de liaison de H-I est égale à 3,12 eV, quelle est la longueur d'onde maximale pouvant être utilisée dans cette photolyse ?

Résolution

1°) Nature de la réaction.

Cette réaction n'est pas une réaction en chaîne, car aucun acte élémentaire ne régénère les centres actifs H^\cdot et I^\cdot .

2°) Equation-bilan de la réaction :



Le rendement quantique de la réaction est :

$$\rho = \frac{N}{N_{\text{ph}}}$$

$$\text{or : } N = \dots \cdot n \text{ et } N_{\text{ph}} = \dots \cdot n_{\text{ph}}$$

$$\text{alors : } \rho = \frac{N}{N_{\text{ph}}} = \frac{n}{n_{\text{ph}}}$$

D'après l'équation de la réaction : $n = 2n_{\text{ph}}$;

$$\text{alors : } \rho = \frac{n}{n_{\text{ph}}} = \frac{2 \cdot n_{\text{ph}}}{n_{\text{ph}}} = 2$$

d'où

$$\rho = 2$$

3°) Calcul de la longueur d'onde maximale

On a : $W \geq E_{H-1} \implies hv \geq E_{H-1}$

Soit : $v \geq \frac{E_{AB}}{h}$

or : $v = \frac{c}{\lambda} \implies \frac{c}{\lambda} \geq \frac{E_{AB}}{h}$; alors : $\lambda \leq \frac{h.c}{E_{AB}}$

La longueur d'onde maximale est :

$$\lambda_{\max} = \frac{h.c}{E_{AB}}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{2,52 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 492,5 \cdot 10^{-9} \text{ m} \implies$$

$$\lambda_{\max} = 492,5 \text{ nm}$$



EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSES.

Problème 1.

A l'instant $t = 0$, on mélange 400 cm^3 de peroxydisulfate de potassium de concentration $C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et 400 cm^3 de solution d'iodure de potassium de concentration $C_2 = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans le mélange.

2°) Calculer la concentration finale de diiode quand la réaction est terminée.

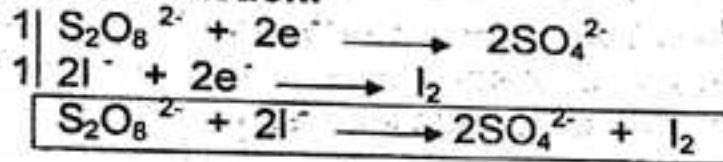
3°) Définir la vitesse de formation de diiode à une date quelconque.

Sachant qu'à l'instant $t_1 = 8 \text{ min}$ la vitesse de formation de diiode est $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ et qu'à l'instant $t_2 = 44 \text{ min}$ elle vaut $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Donner le facteur responsable de la variation de la vitesse au cours du temps ?

..... **Solution abrégée**

1°) Equation-bilan de la réaction.



2°) Concentration finale de diiode.

$$\boxed{[\text{I}_2] = \frac{n_{\text{I}_2}}{V_T}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

3°) Facteur cinétique : concentration des réactifs.

Problème 2.

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc pour donner du dihydrogène et une solution aqueuse de chlorure de zinc.

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2°) A l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 1 \text{ g}$ de zinc en poudre dans un ballon contenant 40 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$. On recueille le dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume V dans les conditions où le volume molaire vaut 24 l .

a) Déterminer une relation donnant $[\text{Zn}^{2+}]$ en fonction de V à la date t .

b) Faire l'application numérique et calculer $[\text{Zn}^{2+}]$ lorsque $V = 0,103 \text{ l}$.

c) Déterminer la concentration des ions Zn^{2+} en fin de réaction et la masse de zinc restant.

..... **Solution abrégée**



2°) a)
$$\boxed{[\text{Zn}^{2+}] = 1,04V} \quad (\text{mol.l}^{-1}). \quad \text{b) } \boxed{[\text{Zn}^{2+}] = 1,07 \cdot 10^{-1}} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

c)
$$\boxed{[\text{Zn}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-1}} \quad (\text{mol.l}^{-1}); \quad \boxed{m_{\text{rest}} = 0,35 \text{ g}}$$

Problème 3.

1°) Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique ? Le zinc est-il l'un d'eux ? Si oui écrire l'équation-bilan de la réaction.
 2°) On étudie la cinétique de la réaction en mesurant le volume de gaz dégagé à 25°C et sous une pression de 1013 mbar.

t (min)	0	1	2	3	4	5
V _{H₂} (cm ³)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

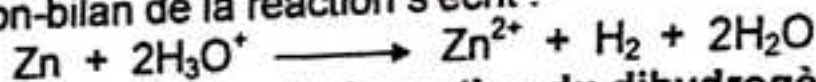
Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates. Calculer les vitesses moyennes de formation du dihydrogène entre 0 et 1 min, puis entre 4 et 5 min.

3°) Calculer pour les dates, les vitesses moyennes de disparition du métal zinc.

.....solution abrégée.....
 1°) Seuls les métaux plus réducteurs que l'hydrogène c'est-à-dire de potentiel rédox négatif peuvent être oxydés par l'acide chlorhydrique.

Oui, le zinc est un métal plus réducteur que l'hydrogène.

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



2°) Vitesse moyennes de formation du dihydrogène.

$$V_{f(\text{H}_2)} = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V_{f(\text{H}_2)} = 0,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3°) $V_{d\text{Zn}}(t_1, t_2) = V_{f\text{H}_2}(t_1, t_2)$.

Problème 4.

Pour se rompre en deux atomes de chlore, une molécule de dichlore doit recevoir une énergie égale ou supérieure à 2,5 eV.

Parmis les ondes lumineuses de longueurs d'onde respectives :

$$\lambda_1 = 0,63 \mu\text{m} ; \lambda_2 = 0,51 \mu\text{m} \text{ et } \lambda_3 = 0,42 \mu\text{m}$$

quelles sont celles qui pourront provoquer la rupture de la liaison Cl - Cl ?

On donne : 1eV = 1,6 · 10⁻¹⁹ J ; h = 6,62 · 10⁻³⁴ J.s ; C = 3 · 10⁸ m.s⁻¹.

..... Solution abrégée



La rupture n'est possible que si :

$$W \geq E_{\text{Cl-Cl}} \iff h\nu \geq E_{\text{Cl-Cl}}$$

Soit : $\nu \geq \frac{E_{\text{Cl-Cl}}}{h}$; or : $\nu = \frac{C}{\lambda}$

Donc : $\frac{C}{\lambda} \geq \frac{E_{\text{Cl-Cl}}}{h}$; alors : $\lambda \leq \frac{hC}{E_{\text{Cl-Cl}}} \approx 0,49 \mu\text{m}$

Seule

$$\lambda_3 \leq \lambda_{\text{max}} = 0,49 \mu\text{m}.$$

Problème 5.

On mélange 50 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et 50 cm^3 d'une solution de peroxydisulfate d'ammonium à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Le mélange est divisé en dix systèmes identiques que l'on dose successivement. Le contenu du troisième bécher, subit la trempe au bout de 320 s, puis on dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$. La coloration bleu due à l'emploi d'amidon disparaît quand on a ajouté $3,8 \text{ cm}^3$ de solution de thiosulfate.

- 1°) Calculer la concentration en diiode à l'instant de date 320 s.
- 2°) En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.
- 3°) Les résultats de l'expérience sont rassemblés dans le tableau suivant :

t(s)	60	190	320	560	800	1210	1720	2250	2680	3100
$[I_2]$ (mol.l ⁻¹)	1,2	2,5	3,8	6,2	8,3	10,8	12,6	14,4	15,1	15,6

- a) Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode entre les instants 0 et 1000 s, puis entre 1000 et 2000 s.
- b) Calculer les vitesses instantanées de formation de I_2 à l'instant origine et à l'instant de date $t = 1000 \text{ s}$.

Réponses : 1°) $C = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; 2°) $[I^-] = 242,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[S_2O_8^{2-}] = 21,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
3°) a) entre 0 et 1000 s : $V_m = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
entre 1000 s et 2000 s : $V_m = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
; b) $V_0 = 15 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $V = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Problème 6. (Bac, SM, 1990).

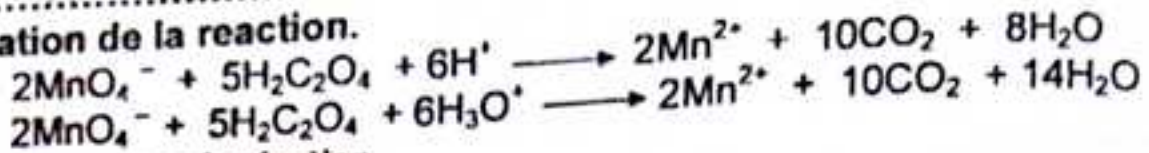
Un bécher contient 200 cm^3 de solution d'acide oxalique (COOH-COOH) additionnée de quelques gouttes de volume négligeable d'acide sulfurique. La concentration d'acide oxalique est $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Une microburette permet d'y ajouter des fractions de $0,2 \text{ cm}^3$ d'une solution de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. On admet que dans ces conditions le volume reste sensiblement constant. La température est maintenue à 15°C .

- 1°) Ecrire l'équation d'oxydation de l'acide oxalique par l'ion permanganate, sachant que le manganèse passe à l'état d'ions Mn^{2+} et que le carbone contenu dans l'acide oxalique donne finalement le dioxyde de carbone.
- 2°) La première fraction de $0,2 \text{ cm}^3$ de KMnO_4 versé dans le bécher donne une intense coloration violette qui disparaît au bout de 45 secondes. Calculer la vitesse moyenne de réaction de l'ion MnO_4^- sur l'acide oxalique. Quelle est la concentration molaire de l'acide oxalique dans le bécher après la décoloration ?
- 3°) Une seconde fraction de $0,2 \text{ cm}^3$ de KMnO_4 versé dans le bécher donne à nouveau une coloration violette qui disparaît en 28 s. Calculer la vitesse moyenne de réaction pour cette seconde fraction. Comment peut-on expliquer la variation observée de cette vitesse ?

Réponses : 2°) $V_m = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $C = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
3°) $V'_m = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solution abrégée

1°) Equation de la réaction.



2°) Vitesse moyenne de réaction.

$$V_m = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0 - 2.10^{-4}}{45 - 0} = 4,4.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$V_m = 4,4.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Concentration de l'acide oxalique après la décoloration.

$$n_r = n_0 - n = 10^{-3} - 10^{-4} \iff n_r = 9.10^{-4} \text{ mol}$$

d'où $C_r = \frac{n_r}{V}$

$C_r = 4,5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Nouvelle vitesse de réaction.

$V'_m = 7,1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Problème 7.

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. A l'instant $t = 0$, on mélange 0,5 litre d'une solution d'hydroxyde de sodium à $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et 0,5 litre d'éthanoate d'éthyle à $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2°) On dose à des intervalles de temps réguliers, les ions OH^- restant en milieu réactionnel. On obtient les résultats suivants :

t(min)	10	20	30	40	50	60	80
$[\text{OH}^-] \text{ mo.l.l}^{-1}$	8.10^{-3}	$6,7.10^{-3}$	$5,7.10^{-3}$	5.10^{-3}	$4,4.10^{-3}$	4.10^{-3}	$3,3.10^{-3}$

a) Tracer la courbe représentant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps.

Echelles : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

b) A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ?

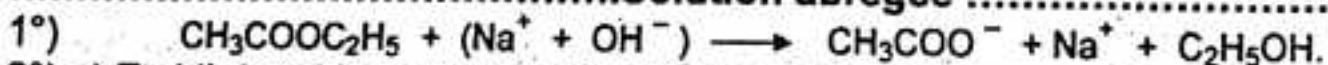
c) A quelle date la concentration de l'éthanol sera-t-elle de $0,53.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$?

3°) a) Déterminer graphiquement la vitesse de formation de l'éthanol aux dates $t = 10 \text{ min}$ et $t = 60 \text{ min}$.

Comment varie la vitesse de réaction au cours du temps ? Justifier.

b) Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre 20 et 45 minutes.

Solution abrégée



2°) a) Etablir le tableau cidessous puis tracer la courbe.

t(min)	10	20	30	40	50	60	80
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \text{ mo.l.l}^{-1}$	2.10^{-3}	$3,3.10^{-3}$	$4,3.10^{-3}$	5.10^{-3}	$5,6.10^{-3}$	6.10^{-3}	$6,7.10^{-3}$

b) La vitesse de formation de l'éthanol est la plus grande à la date $t = 0$, car les concentrations en réactifs y sont maximales

- c) $[C_2H_5OH] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Leftrightarrow t = 45 \text{ min}$
 3°) a) $t = 10 \text{ min} \Leftrightarrow V = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 $t = 60 \text{ min} \Leftrightarrow V = 0,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 b) $V_{mf} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

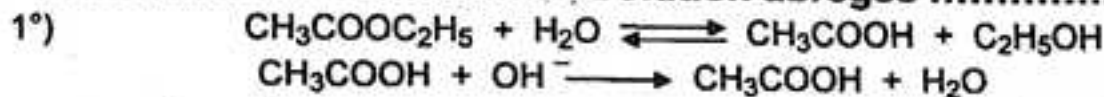
Problème 8.

On se propose de déterminer la vitesse d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. Pour cela, on dissout une masse $m = 4,4$ de cet ester dans un litre d'eau à 25°C . On répartit cette solution dans 10 tubes de 100 cm^3 . A intervalle de temps régulier, on dose l'acide éthanoïque formé dans chaque tube par un volume V_b (cm^3) d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	10	20	40	50	60	90	120
Vb(cm^3)	0	10,3	18,5	30,3	34,4	37,5	43,2	46,8

- 1°) a) Ecrire les équations des réactions d'hydrolyse de l'ester et de dosage de l'acide.
 b) Calculer le nombre de moles de l'ester contenu dans chaque tube à l'instant initial.
 2°) Pour chaque valeur de t , déterminer :
 - le nombre de moles n_a d'acide formé ;
 - le nombre de moles n_e d'ester restant ;
 3°) Tracer la courbe $n_e = f(t)$.
 Echelles : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 4°) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction et la vitesse d'hydrolyse à cet instant.

Solution abrégée



b) $n_0 = \frac{m}{10} = \frac{m}{10 \cdot M} = 0,005 \text{ mol} \Leftrightarrow n_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

2°) A l'équivalence : $n_a = n_b = C_b \cdot V_b$
 et $n_e = n_a - C_b \cdot V_b \Leftrightarrow n_e = 5 \cdot 10^{-3} - C_b \cdot V_b$

4°) Pour $n_e = \frac{n_0}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; on a : $t = 30 \text{ min}$.

$$V = -\frac{dn}{dt} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Problème 9.

On étudie, à température constante, la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène.

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2°) A la date $t = 0$, la solution contient $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'eau oxygénée et son volume, considéré constant au cours de l'expérience est $V = 1 \text{ l}$.

On mesure le volume de dioxygène dégagé sous pression constante au cours du temps. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V_{O_2}(l)$	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C (mol.l ⁻¹)										

- a) Etablir la relation donnant la concentration molaire C en eau oxygénée de la solution en fonction du volume de dioxygène V_{O_2} dégagé à la date t.
- b) Compléter le tableau et construire la courbe $C = f(t)$.
- 3°) a) Calculer la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée aux dates $t_1 = 900$ s et $t_2 = 1800$ s.
- b) Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t_1 = 900$ s et $t_2 = 1800$ s.
- (Le volume molaire dans les conditions de l'expérience vaut 24 l).

Solution abrégée



2°) a) $[H_2O_2] = C = [H_2O_2]_0 - \frac{2V_{O_2}}{V_m} \Rightarrow C = 6 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{12}$ (mol.l⁻¹).

b) Tableau.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V_{O_2}(l)$	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C (mol.l ⁻¹). 10 ⁻²	6	4,67	3,75	3	2,33	1,85	1,5	1,08	0,927	0,33

3°) a) Vitesses instantanées de disparition :

$V_1 \approx 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$V_2 \approx 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b) Vitesse moyenne de disparition :

$V_m \approx 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Problème 10.

1°) On chauffe un mélange renfermant 1 mol d'acide acétique et 1 mol d'un alcool inconnu R-OH. Formuler la réaction et en préciser les caractéristiques.

2°) On dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange et l'on trouve les résultats suivants :

t (heures)	1	2	3	4	5	6	7
n_A (mol)	0,57	0,42	0,35	0,34	0,335	0,33	0,33

En déduire la courbe qui donne, en fonction du temps la fraction x de mol de l'ester qui s'est formée.

Soit A le point A de cette courbe qui correspond à t = 1 heure.

Quelle est la signification chimique de la pente de la sécante OA (O étant le point de rencontre des axes de coordonnées) ?

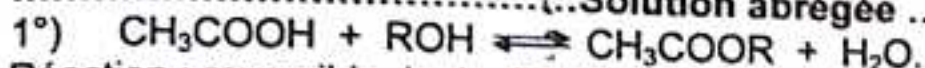
Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à cet instant.

3°) On fait ensuite l'analyse quantitative de cet ester et on trouve que 0,51 g d'ester, traité par un excès d'oxyde de cuivre, donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

- a) Quelle est la composition centésimale de l'ester ?
 b) Quelle est la formule brute, sachant que sa densité de vapeur est 3,51 ?
 Quelle est la formule brute de l'alcool qui a été traité par l'acide acétique ?
 Quel est le nom de cet alcool ?

4°) Quelles sont les formules développées possibles de cet ester ?
 Les résultats de l'expérience de la question 2°) permettent de choisir la formule vraie : dire pourquoi, et préciser la formule développée de l'alcool utilisé.
 5° Existe-t-il des isomères de cet ester ? Dans l'affirmative, dire quels sont ces isomères en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.

Solution abrégée



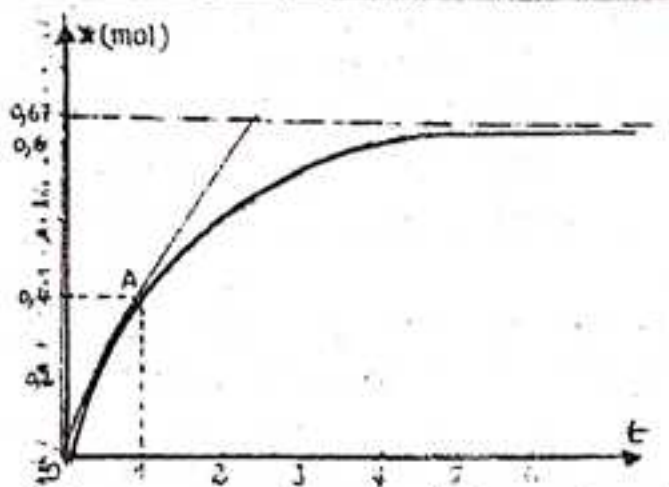
Réaction : réversible, lente, limitée et athermique.

2°) $x = 1 - n_A$

D'où le tableau $X = f(t)$:

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7
n_A (mol)	1	0,57	0,42	0,35	0,34	0,335	0,33	0,33
X(mol)	0	0,43	0,58	0,65	0,66	0,665	0,67	0,67

D'où la courbe $X = f(t)$:



La pente de la sécante OA, est la vitesse moyenne de formation de l'ester entre 0 et 1 heure.

$$V_{mf} = \tan \alpha = \frac{X_1 - X_0}{t_1 - t_0} = \frac{0,43 - 0}{1 - 0} = 0,43 \text{ mol.h}^{-1}$$

$$V_{mf} = 0,43 \text{ mol.h}^{-1}$$

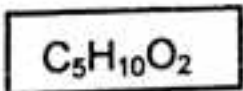
3°) a) %C = 58,8% ; %H = 9,8% ; %O = 31,4%.

b) $M = 29d \approx 102 \text{ g.mol}^{-1}$

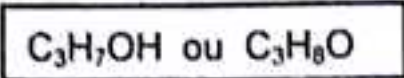
$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

On en déduit : $x = 5$; $y = 10$; $z = 2$;

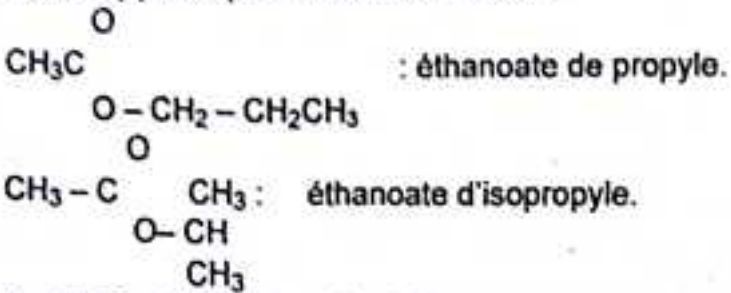
d'où la formule brute de l'ester :



Formule de l'alcool :

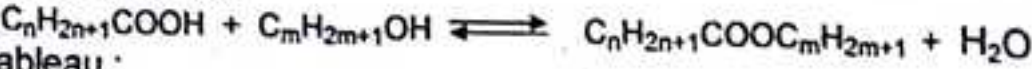


Formules développées possibles de l'ester :



La limite d'estérification étant de 0,67, l'alcool qui a été estérié est un alcool primaire., l'ester correspondant est donc l'éthanoate de propyle. L'alcool utilisé est le propanol-1 : $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$.

5°) Isomères de l'ester.



D'où le tableau :

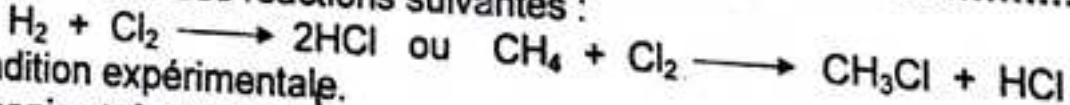
n	m	acide	alcool	ester	Nom
0	4	HCOOH	C_4H_9OH	$HCOOC_4H_9$	méthanoate de butyle
1	3	CH_3COOH	C_3H_7OH	$CH_3COOC_3H_7$	éthanoate de propyle
2	2	C_2H_5COOH	C_2H_5OH	$C_2H_5COOC_2H_5$	propanoate d'éthyle
3	1	C_3H_7COOH	CH_3OH	$C_3H_7COOCH_3$	butanoate de méthyle

TESTEZ VOS CONNAISSANCES.

1- Définir les termes :

catalyseur, catalyse, catalyse homogène, catalyse hétérogène. Donner un exemple pour chaque type de catalyse.

2 - Etudier l'une des réactions suivantes :



- a) Condition expérimentale.
- b) Mécanisme réactionnel.

c) Montrer que la réaction n'est déclenchée que sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \leq 0,492 \mu m$.

On donne : constante de planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} J.s$;
 Célérité de la lumière dans le vide : $C = 3 \cdot 10^8 m.s^{-1}$;
 énergie de liaison de la molécule Cl_2 : $E = 4,04 \cdot 10^{-19} J$.

3 - Qu'est-ce qu'une réaction en chaîne ? Sur un exemple précis, expliquer les différentes phases d'une telle réaction.

4 - Ecrire les demi-équations d'échange électronique des couples suivants :
 MnO_4^- / Mn^{2+} ; NO_3^- / NO ; SO_4^{2-} / SO_2 .

En déduire l'équation-bilan d'oxydation de dioxyde de soufre par le permanganate de potassium en milieu sulfurique et celle du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par une solution acidifiée de bichromate de potassium.
Ecrire l'équation-bilan de la réaction modélisant l'oxydation du cuivre par l'acide nitrique.

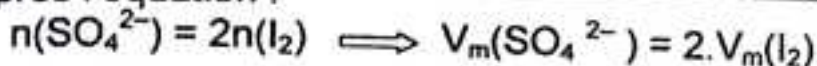
5 - Au cours d'une réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, la concentration du diiode formé augmente de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en 1300 s. Calculer les vitesses moyennes de formation du diiode et des ions sulfate correspondant en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solution abrégée

$$V_m(I_2) = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{1300} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_m(I_2) = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'après l'équation :



$$V_m(SO_4^{2-}) = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6 - La vitesse de formation d'un corps A, à un instant donné, est égale à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Exprimer cette vitesse en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ puis en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Réponses : $V_f(A) = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

7 - On mélange dans un ballon une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanóique, soit sensiblement un volume de 100 ml, et l'on chauffe. En une heure, il a disparu 0,45 mol d'acide. Calculer les vitesses moyennes de disparition de l'acide éthanóique et de formation de l'ester.

Solution abrégée

$$V_d(CH_3COOH) = -\frac{\Delta[CH_3COOH]}{\Delta t} = -\frac{4,5}{1} = 4,5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_d(CH_3COOH) = 4,5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

D'après l'équation :

$$n_A = n_E \implies V_f(\text{ester}) = 4,5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

8 - Dans un bécher, on introduit 50 ml d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On ajoute alors un large excès d'une solution d'acide oxalique. Le volume du mélange est 100 ml. La solution se décolore en 2min15 s. Formuler la réaction puis calculer la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Solution abrégée

La concentration des ions MnO_4^- à l'instant initial est :

$$[\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}}{0,100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

La solution se décolore au bout de $t = 2 \text{ min } 15 \text{ s} = 2,25 \text{ min}$: $[\text{MnO}_4^-] = 0$.
La vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- est :

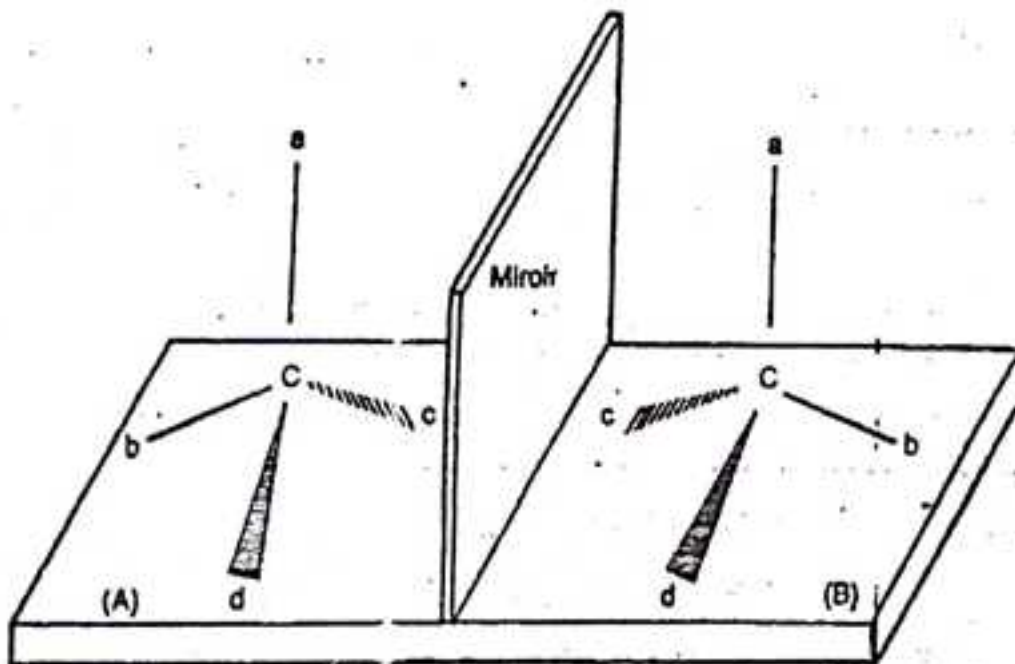
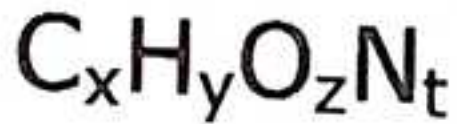
$$V_m(\text{MnO}_4^-) = -\frac{\Delta[\text{MnO}_4^-]}{\Delta t} = -\frac{0 - 5 \cdot 10^{-3}}{2,25} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où

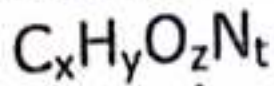
$$V_{\text{md}}(\text{MnO}_4^-) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



CHIMIE ORGANIQUE



GENERALITE SUR LA CHIMIE ORGANIQUE



L'essentiel du cours.

1 – Analyse élémentaire organique.

1.1 – Analyse qualitative.

Elle permet de rechercher la nature de tous les éléments chimiques qui constituent la substance organique.

Un oxydant transforme le carbone en dioxyde de carbone CO_2 , absorbable par la potasse (tube à potasse), l'hydrogène se transforme en eau H_2O , absorbable par l'acide sulfurique (tube à ponce sulfurique); l'azote éventuel est transformé en gaz ammoniac NH_3 ou en diazote N_2 .

1.2 – Analyse quantitative.

Elle permet de déterminer par une série de dosage les proportions suivant lesquelles les éléments sont combinés.

a) Dosage de carbone et de l'hydrogène.

En opérant sur une masse m (g) de matière organique, on obtient les quantités massiques de carbone et de l'hydrogène :

$$m_C = \frac{12}{44} m_{CO_2}$$

$$m_C = \frac{3}{11} m_{CO_2}$$

$$m_H = \frac{2}{18} m_{H_2O}$$

$$m_H = \frac{1}{9} m_{H_2O}$$

b) Dosage de l'azote :

– à l'état d'ammoniac NH_3 (méthode de Thyndal).

$$m_N = \frac{14}{17} m_{NH_3}$$

– à l'état de diazote, on mesure son volume $V(\text{cm}^3)$ puis sa masse $m(N_2)$.

c) Dosage de l'oxygène.

L'oxygène n'est pas dosé directement, sa quantité s'obtient par différence :

$$m_O = m - (m_C + m_H + m_N)$$

2 – Détermination de la formule brute d'un composé organique.

Cette détermination nécessite la connaissance de la masse molaire du composé, d'une part, et celle de sa composition massique d'autre part.

2.1 – Détermination de la composition centésimale.

On appelle composition centésimale d'une substance, la quantité de chacun de ses éléments contenus dans 100 g de la substance.

$$\%C = \frac{m_C}{m} \times 100$$

$$\%H = \frac{m_H}{m} \times 100$$

$$\%N = \frac{m_N}{m} \times 100$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$$

2.2 – Détermination de la masse molaire M.

a) Quantité de matière ou nombre de moles.

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

b) Loi des gaz parfaits.

« Tous les gaz parfaits obéissent à la loi de Clapton-Mendeleev ».

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \implies M = \frac{m}{PV} RT$$

c) Loi d'Avogadro-Ampère.

« La masse molaire d'un gaz est proportionnelle à la densité du gaz ».

$$d = \frac{M}{29} \implies M = 29d$$

d) Mesure de la densité.

– La densité d d'un solide ou d'un liquide se mesure par rapport à l'eau :

$$d = \frac{\rho}{\rho_0}$$

ρ est la masse volumique du corps étudié, ρ_0 celle de l'eau ($\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$).

– La densité d d'un gaz se mesure par rapport à l'air.

$$d = \frac{M}{29}$$

2.3 – Détermination de la formule brute.

Soit $C_xH_yO_zN_t$, la formule brute du composé analysé et M sa masse molaire.

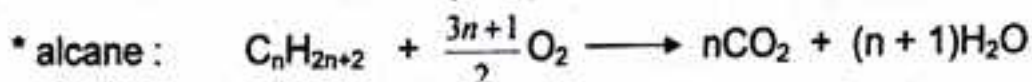
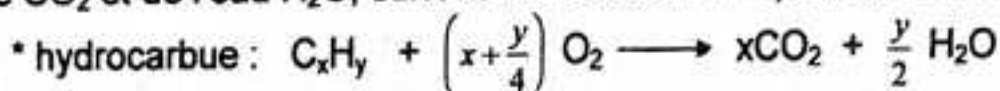
Les entiers x, y, z et t sont déterminés au moyen des équations :

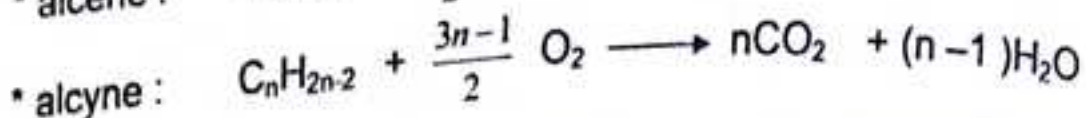
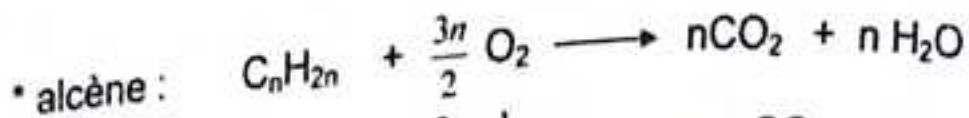
$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

ou

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M}{m}$$

Les hydrocarbures (alcane, alcène, alcyne) sont des combustibles, ils brûlent dans le dioxygène ; lorsque la combustion est complète, il se forme du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O , suivant les réactions d'équations-bilan :





CHIMIE ORGANIQUE NOTIONS DE STEREOCHIMIE

Savez-vous l'essentiel ?

1 – Définir les termes : carbone tétragonal et carbone trigonal. Préciser la disposition des liaisons dans chaque cas.

2 – Indiquer les conventions de représentation des liaisons issues d'un atome placé dans le plan de la feuille.

3 – Définir les termes : isomérisation, isomérisation de fonction, isomérisation de position, isomérisation de chaîne et stéréoisomérisation.

4 – Qu'est-ce qu'une conformation ? Comment passe-t-on d'une conformation à l'autre d'une molécule donnée ?

5 – Que signifie l'expression libre rotation ? Implique-t-elle l'absence d'une barrière d'énergie s'opposant à la rotation ?

6 – Dessiner et nommer les conformations remarquables de la molécule d'éthane. Comparer leurs énergies. En déduire le conformère le plus abondant.

7 – Dessiner les conformations chaise et bateau du cyclohexane. Est-il possible d'observer le cyclohexane dans une conformation plane ?

8 – Comparer les énergies des conformations chaise et bateau du cyclohexane. Quel est le plus abondant de ces deux conformations ?

9 – Qu'est-ce qui différencie les isomères de conformation des isomères de configuration ?

10 – Définir les notations Z et E ; les appliquer au cas du pentène-2. En déduire le plus stable des isomères du pentène-2.

11 – Pourquoi la présence d'une double liaison $C=C$ bloque-t-elle la rotation autour de l'axe carbone-carbone ?

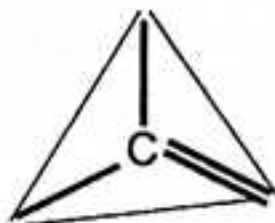
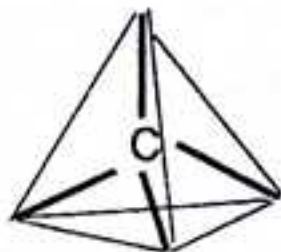
- 12 Combien de configurations différentes un atome de carbone asymétrique peut-il présenter ? Comment passe-t-on de l'une de ces configurations à l'autre ?
- 13 Qu'appelle-t-on énantiomère ? Le chloro-2 propane possède-t-il des énantiomères ? Pourquoi ?
- 14 Définir la chiralité. Est-il exact que toutes les molécules d'énantiomères sont chirales ?
- 15 Dessiner dans l'espace, à l'aide des conventions de représentation spatiale les deux énantiomères de l'acide hydroxy-2 propanoïque (ou acide lactique).
- 16 Définir les termes : pouvoir rotatoire, dextrogyre, lévogyre et mélange racémique.
- 17 Comprendre le pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères. Un mélange racémique est-il optiquement actif ?
- 18 a) Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères répondant à la formule $C_4H_{10}O$. Les nommer.
 b) Classifier les corps obtenus selon le type d'isomérisation qu'ils présentent vis-à-vis du butanol-1.
 c) Parmi les molécules précédentes, quelles sont celles qui présentent l'énantiomérisation ?
- 19 Quel est le plus simple des alcanes dont les molécules sont douées d'activité optique ? Existe-t-il une seule réponse à cette question ?

Réponses aux questions

1 – Un carbone tétragonal est un atome de carbone qui échange quatre liaisons simples avec quatre atomes.

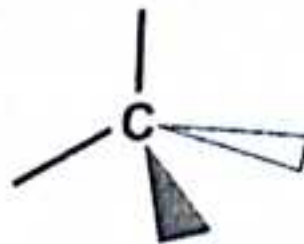
Il se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre atomes voisins occupent les sommets.

– Un carbone trigonal est un atome de carbone qui échange quatre liaisons avec trois atomes voisins. Il échange donc deux liaisons simples et une liaison double. Il se trouve au centre d'un triangle dont ses trois voisins occupent les sommets.



2 - Représentation spatiale.

- Liaison dans le plan de figure.
- ▲ Liaison en avant de ce plan.
- ◻ Liaison en arrière de ce plan.



3 - Définition des termes.

- Isomérisie . Deux molécules sont dites isomères lorsqu'elles possèdent la même formule brute.

- Isomérisie de fonction : les deux isomères ne diffèrent que par leurs fonctions chimiques.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ propanal (aldéhyde)

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ propanone (cétone).

- Isomérisie de position : les deux isomères possèdent la même fonction mais le groupement fonctionnel n'a pas la même place sur la chaîne carbonée principale.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: propanol-1 (alcool) ;

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: propanol-2 (alcool).

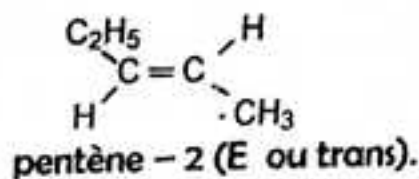
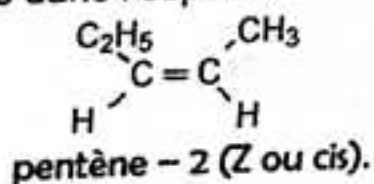
- Isomérisie de chaîne : les deux isomères diffèrent par leurs chaînes carbonées.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: butane normal (alcane) ;

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$: méthyl -2 propane (alcane).

- Stéréoisomérisie : les deux isomères ne diffèrent que par les positions relatives de leurs liaisons dans l'espace.

Exemple :



4 - On appelle conformation d'une molécule les différentes structures qu'elle peut prendre par suite de rotation autour de ses liaisons simples.
Le passage d'une conformation à l'autre se fait uniquement par rotation autour des liaisons simples.

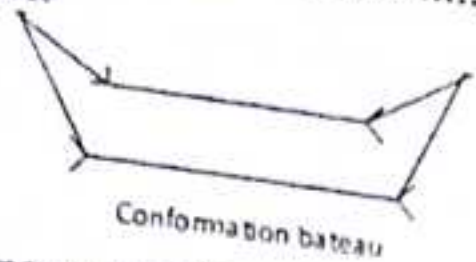
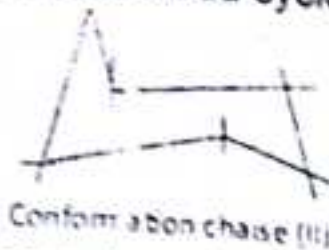
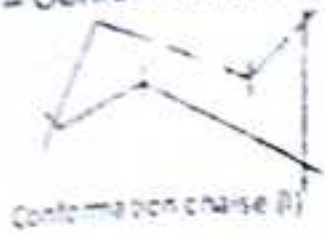
5 - La libre rotation est la possibilité de rotation autour des liaisons simples.
Non, la molécule doit franchir une barrière d'énergie pour passer d'une conformation à une autre.

6 - Conformations remarquables de la molécule d'éthane.

Conformations de la molécule d'éthane :

La conformation décalée est celle de plus basse énergie (les liaisons étant plus éloignées) ; c'est donc la conformation la plus stable.

7 - Conformations chaise et bateau du cyclohexane.



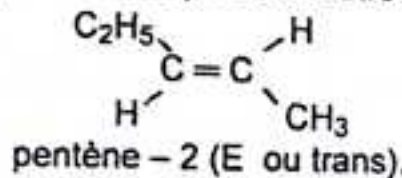
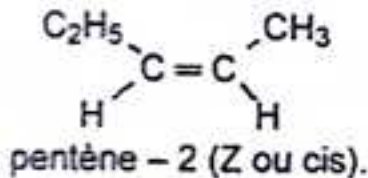
Il n'est pas possible d'observer le cyclohexane dans une conformation plane, car le cyclohexane n'est pas une molécule plane.

8 - La conformation chaise est celle de plus basse énergie ; c'est donc la plus stable de toutes les conformations du cyclohexane.

9 - Isomère de conformation : le passage d'un isomère à l'autre se fait uniquement par rotation autour des liaisons simples.
 - Isomère de configuration : le passage d'un isomère à l'autre nécessite la rupture et la reconstitution des liaisons.

10 - Isomérisation Z et E : elle intervient pour la double liaison $C=C$.
 Z et E sont les premières lettres des mots allemands :

- zusammen (ensemble) : les groupes prioritaires sont du même côté de la double liaison.
- Entgegen (en face ou opposé) : ces groupes sont de part et d'autre de la double liaison.



La distance entre ces deux groupes est la plus grande dans l'isomère E que dans l'isomère Z : l'isomère E est donc plus stable que l'isomère Z.

11 - Au cours de la rotation la liaison σ (très solide) n'est pas affectée, tant que la liaison π (fragile) se distend peu à peu puis se rompt pour $\theta = 90^\circ$.
 On dit que la rotation autour d'une double liaison $C=C$ est bloquée.

12 - Un atome de carbone asymétrique présente deux configurations différentes. Le passage d'une configuration à l'autre nécessite la rupture et la reconstitution des liaisons.

13 - Des énantiomères sont des stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.
 Le chloro - 2 propane $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ ne possède pas d'énantiomères, car la molécule ne possède pas de carbone asymétrique.

14 - La chiralité est la propriété d'un objet de ne être superposable à son image dans un miroir plan.
 Oui, d'après la définition même de la chiralité, il est évident que les molécules des énantiomères sont chirales.

15 - Représentation spatiale des énantiomères de l'acide hydroxy-2 propane



16 - Définition des termes :

- On appelle pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active, l'angle α dont elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée.
- Une substance est dite dextrogyre lorsqu'elle fait tourner le plan de polarisation dans le sens des aiguilles d'une montre (l'angle α est compté positivement).
- Quand la rotation a lieu en sens inverse, la substance est dite lévogyre (l'angle α est compté négativement).
- Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

17 - Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.
 Non : un mélange racémique est optiquement inactif, car les effets des deux énantiomères se compensent exactement.

18 - a) Formules semi-développées et noms des isomères de $C_4H_{10}O$.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$: butanol -1 (alcool primaire)

$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_2OH$: méthyl -2 propanol -1 (alcool primaire).

$CH_3 - CH_2 - C^*HOH - CH_3$: butanol -2 (alcool secondaire).

$CH_3 - \overset{\begin{array}{c} OH \\ | \end{array}}{C} - CH_3$: méthyl -2 propanol -2 (alcool tertiaire).

$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$: méthoxypropane (ether-oxyde).

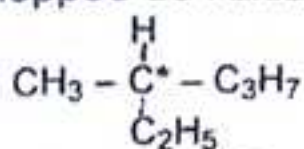
$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$: éthoxyéthane (ether-oxyde).

b) Par rapport au butanol -2 :

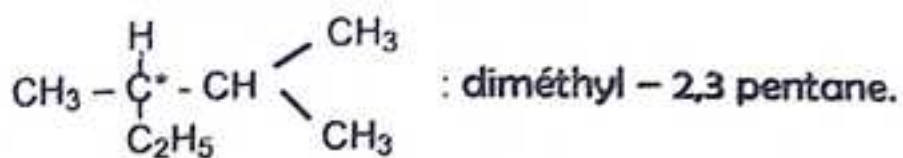
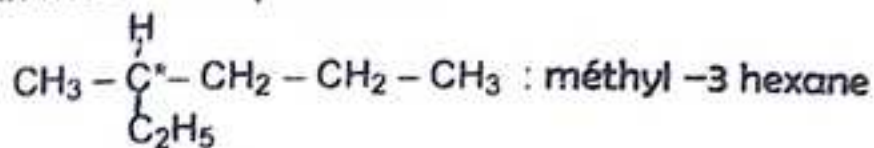
- le butanol -1 est un isomère de position ;
- le méthyl -2 propanol -1 est à la fois isomère de chaîne et de position.
- le méthyl -2 propanol -2 est un isomère de chaîne
- les deux éthers oxydes, sont isomères de fonction.

c) Seul le butanol -2 présente l'énantiométrie, car il possède un atome de carbone asymétrique.

19 - Cet alcane est chiral (il possède un atome de carbone asymétrique) :
La formule semi-développée de l'alcane cherché est donc :



L'alcane cherché est l'heptane : C_7H_{16}
Non ; il existe deux molécules possibles :



CHIMIE ORGANIQUE.

alcools, aldéhydes et cétones,

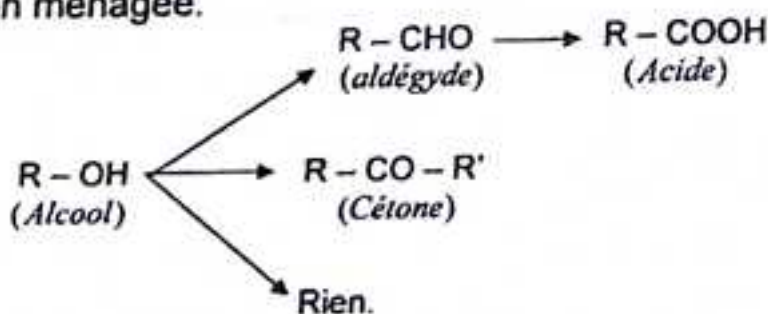
L'ESSENTIEL DU COURS.

1 - ALCOOLS.

- Formule : $R-OH$ ou $C_nH_{2n+1}-OH$.
- Classes : trois classes :

Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
Formule	$R-CH_2OH$	$R-CH(OH)-R'$	$R-C(OH)(R'')-R'$

- Oxydation ménagée.



- Préparation des alcools.

- * Hydratation des alcènes : on peut obtenir toutes les classes d'alcool.



Si plusieurs possibilités, l'alcool la classe la plus élevée est prépondérante.

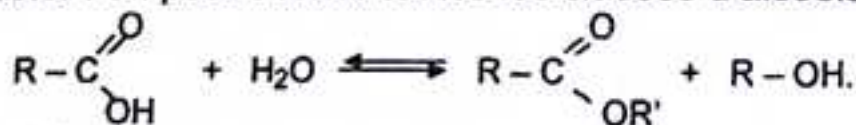
- * Hydrogénation d'un aldéhyde : on obtient un alcool primaire..



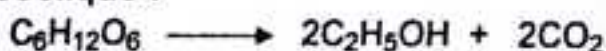
- * Hydrogénation d'une cétone : on obtient un alcool secondaire.



- * Hydrolyse d'un ester : on peut obtenir toutes les classes d'alcools.



- * Fermentation alcoolique :

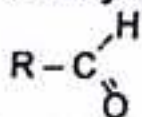


2 - ALDÉHYDES ET CÉTONES.

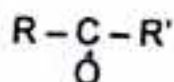
- Formule générale : $C_nH_{2n}O$

mais les cétones ne font leur apparition qu'à partir de $n = 3$.

Aldéhyde

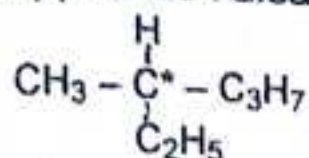


Cétone



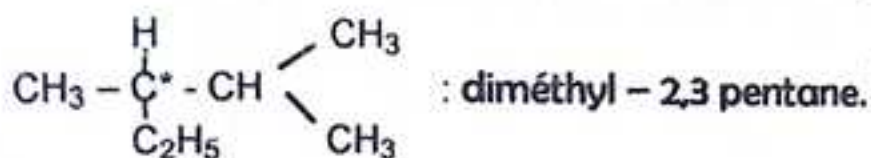
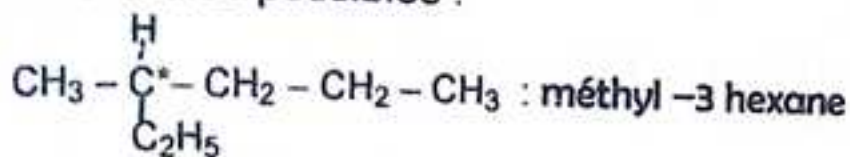
- Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones.
Précipité jaune avec la D.N.P.H. (dinitro - 2,4 phénylhydrazine).

19 – Cet alcane est chiral (il possède un atome de carbone asymétrique) :
 La formule semi-développée de l'alcane cherché est donc :



L'alcane cherché est l'heptane : C_7H_{16}

Non ; il existe deux molécules possibles :



CHIMIE ORGANIQUE. alcools, aldéhydes et cétones,

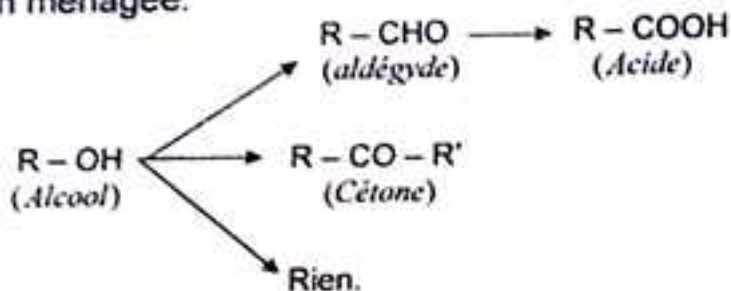
L'ESSENTIEL DU COURS.

1 - ALCOOLS.

- Formule : $R-OH$ ou $C_nH_{2n+1}-OH$.
- Classes : trois classes :

Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
Formule	$R-CH_2OH$	$R-CH(OH)-R'$	$R-C(OH)(R'')-R'$

- Oxydation ménagée.



- Préparation des alcools.

- * Hydratation des alcènes : on peut obtenir toutes les classes d'alcool.



Si plusieurs possibilités, l'alcool la classe la plus élevée est prépondérante.

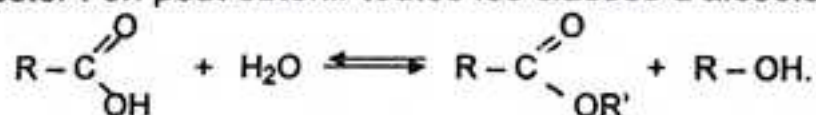
- * Hydrogénation d'un aldéhyde : on obtient un alcool primaire..



- * Hydrogénation d'une cétone : on obtient un alcool secondaire.



- * Hydrolyse d'un ester : on peut obtenir toutes les classes d'alcools.



- * Fermentation alcoolique :

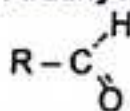


2 - ALDÉHYDES ET CÉTONES.

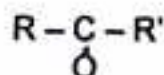
- Formule générale : $C_nH_{2n}O$

mais les cétones ne font leur apparition qu'à partir de $n = 3$.

Aldéhyde



Cétone



- Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones.
Précipité jaune avec la D.N.P.H. (dinitro - 2,4 phénylhydrazine).

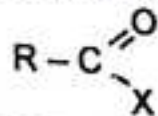
- Caractère réducteur des aldéhydes.

- Aldéhyde + Réactif de Schiff \longrightarrow Coloration rose.
- Aldéhyde + Liqueur de Fehling \longrightarrow Précipité rouge.
- Aldéhyde + nitrate d'argent ammoniacal \longrightarrow Dépôt d'argent.
(ou réactif de Tollens)

3 – ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS.

3.1 – PRÉSENTATION.

Toutes fonctions dérivées et la fonction acide peuvent s'écrire :

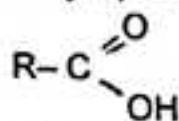


avec X = OH ; Cl ; OR' ; OCOR' ; NH – R'.

X	OH	OR'	Cl	OCOR'	NH-R'
Nom du Composé	Acide Carboxylique	Ester	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide	amide
Groupe caractéristique	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{R}' \end{array}$

3.2 – ACIDES CARBOXYLIQUES : RCOOH.

a) Définition. Les acides carboxyliques sont des composés organiques dont la formule générale est :



Un acide carboxylique a pour formule brute : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

b) Nomenclature.

Le nom d'un acide carboxylique, toujours précédé du mot acide, s'obtient en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane correspondant par « oïque », la chaîne principale étant numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Exemples : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$: acide propanoïque.

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$: acide méthyl-3 butanoïque.

c) Présentation de quelques acides carboxyliques.

– Les acides dits gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne linéaire saturée ou non. Ces acides sont plus connus sous leurs noms d'origines.

Exemples :

– acide palmitique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$ (ou $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$).

– acide stéarique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$ (ou $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)

– acide oléique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (ou $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)

On en déduit les formules générales :

acides gras saturés : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{COOH}$

acides gras insaturés : $\text{C}_n\text{H}_{2n-1} - \text{COOH}$

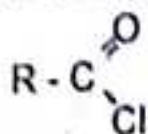
– Certains acides peuvent présenter plusieurs groupes carboxyliques : ce sont des polyacides.

Exemples : - acide éthanedioïque ou acide oxalique : $\text{HOOC}-\text{COOH}$.
 - acide hexanedioïque ou acide adiplique : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

3.3 - FONCTIONS DÉRIVÉES DES ACIDES CARBOXYLIQUES.

3.3.1 - CHLORURES D'ACYLE : $\text{R}-\text{COCl}$.

a) Définition. On appelle chlorure d'acyle, le dérivé d'un acide carboxylique dont la formule générale est :



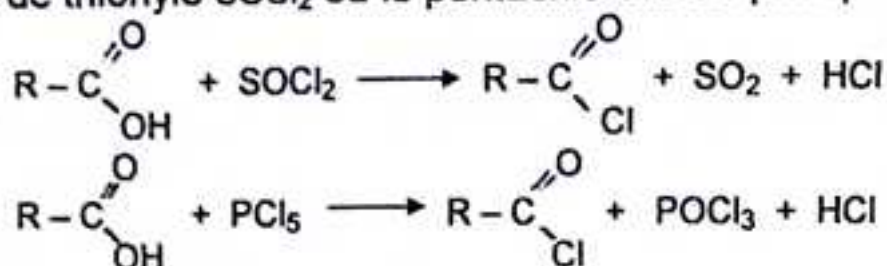
b) Nomenclature.

Le nom d'un chlorure d'acyle dérive de celui de l'acide correspondant en remplaçant le mot « acide » par « chlorure de » et la terminaison « oïque » par « oyle ».

Exemples : $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$: chlorure d'éthanoyle.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$: chlorure de benzoyle.

c) Préparation. On les prépare en faisant réagir l'acide anhydre sur un réactif : le chlorure de thionyle SOCl_2 ou le pentachlorure de phosphore PCl_5 :



3.3.2 - ANHYDRIDES D'ACIDES : $(\text{RCO})_2\text{O}$.

a) Définition. On appelle anhydride d'acide, le dérivé d'un acide carboxylique dont la formule générale est : $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{R}$.

b) Nomenclature.

Le nom d'un anhydride s'obtient en remplaçant le mot acide par « anhydride » du nom de l'acide correspondant (ou des acides correspondants dans le cas d'un anhydride mixte).

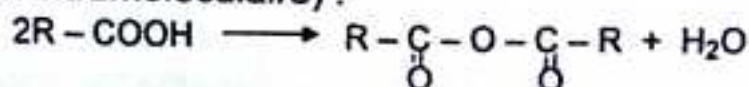
Exemples : $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_3$: anhydride éthanoïque.

$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2-\text{CH}_3$: anhydride éthanoïque et propanoïque

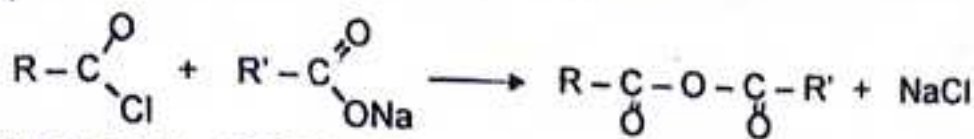
Remarque : un anhydride est dit mixte si les deux chaînes carbonées sont différentes.

c) Préparation.

- Par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique (déshydratation intramoléculaire) :

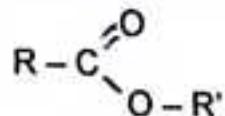


- Les anhydrides mixtes s'obtiennent par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium, chacun apportant l'une des deux chaînes carbonées de l'anhydride :

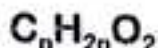


3.3 - ESTER : $R-\text{COO}-R'$.

a) **Définition.** On appelle ester, le dérivé d'un acide carboxylique dont la formule générale est :



Un ester a pour formule brute :



Les esters et les acides carboxyliques ont la même formule brute, ce sont des isomères de fonction.

b) Nomenclature.

Le nom d'un ester dérive de celui de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison « oïque » par « oate » auquel on ajoute le nom du radical R' de l'alcool correspondant.

Exemple : $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$: éthanoate d'éthyle.

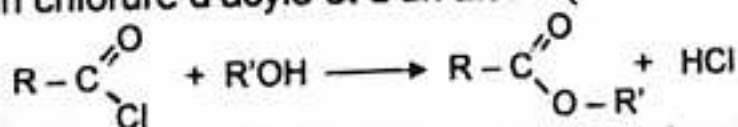
c) Préparation.

- A partir d'un acide carboxylique et d'un alcool (estérification directe) :



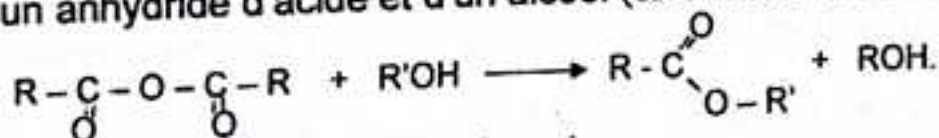
Cette estérification est lente, athermique et limitée par la réaction inverse d'hydrolyse.

- A partir d'un chlorure d'acyle et d'un alcool (estérification indirecte) :



Cette estérification est rapide, exothermique et totale (elle se produit jusqu'à la disparition totale du réactif en défaut).

- A partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool (estérification indirecte) :

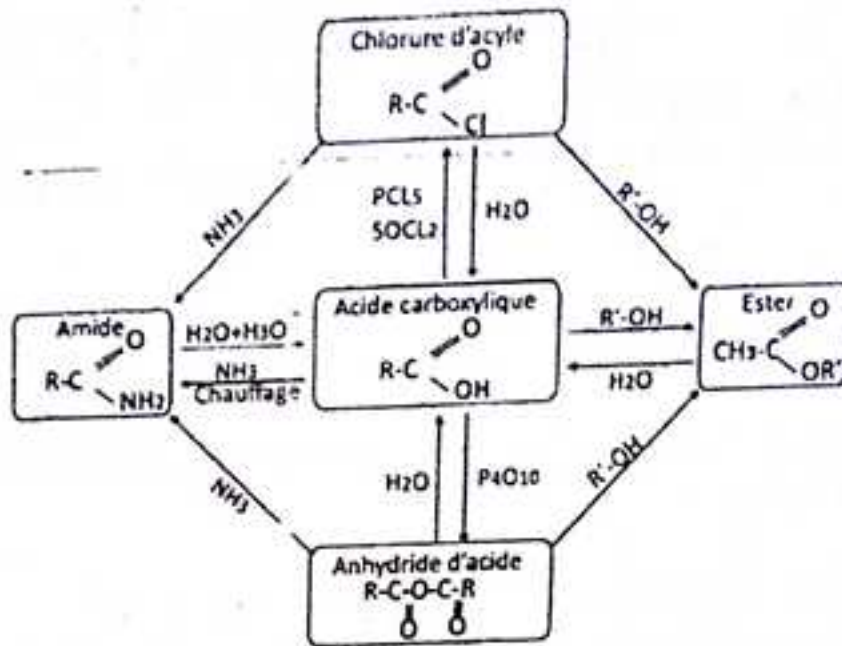


Cette réaction est rapide, totale et exothermique.

FONCTIONS DERIVÉES DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS TRANSFORMATIONS.

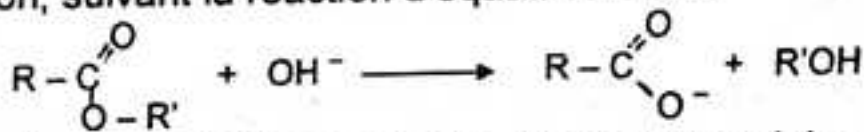
- Le chlorure d'acyle est la fonction la plus réactive ; elle se transforme en toutes les autres fonctions.
- L'amide est la fonction la moins réactive ; elle réagit difficilement pour donner un ester ou un acide, mais jamais un chlorure ou un anhydride.

- Les anhydrides permettent d'obtenir les autres fonctions à l'exception des chlorures d'acyles.
- Les esters : passage impossible au chlorure et à l'anhydride, passage à l'acide par hydrolyse.



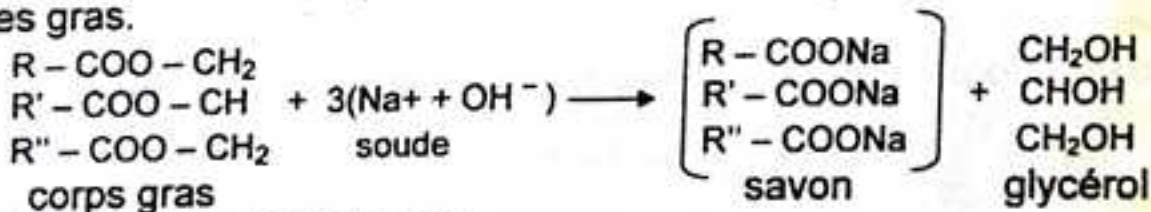
4 - SAPONIFICATION DES ESTERS.

Chauffés en présence de la soude, les esters subissent une réaction de saponification, suivant la réaction d'équation-bilan :



La réaction de saponification est totale, elle se poursuit jusqu'à la disparition du réactif en défaut.

L'industrie du savon utilise des corps gras constitués des triesters de glycérol et d'acides gras.



5 - AMINES ET AMIDES.

a) Définition et classes d'amines.

On appelle amines les composés obtenus à partir de l'ammoniac par substitution d'un, de deux ou de trois groupes alkyles à un, deux ou trois atomes d'hydrogène.

Classes d'amines.

Il existe trois classes d'amines : amines primaires, secondaires et tertiaires.

- Une amine est dite primaire si l'atome d'azote est lié au plus à un seul atome de carbone ($R-NH_2$).

- Une amine est dite secondaire si l'atome d'azote est lié à deux atomes de carbone ($R-NH-R'$).

- Une amine est dite tertiaire si l'atome d'azote est lié à trois atomes de carbone ($R-N(R')-R''$).

Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
Formule	$R - NH_2$	$R - \underset{\substack{ \\ R'}}{NH}$	$R - \underset{\substack{ \\ R'}}{\overset{\substack{ \\ R''}}{N}}$

Formule générale : $C_nH_{2n+3}N$

b) Nomenclature.

- Amines primaires $R - NH_2$

On remplace le « e » finale du nom de l'alcane correspondant par « amine » suivi du plus petit numéro de l'atome de carbone porteur du groupe $- NH_2$.

Exemples : $CH_3 - NH_2$: méthanimine ;
 $CH_3 - \underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH} - CH_3$: propanamine -2.

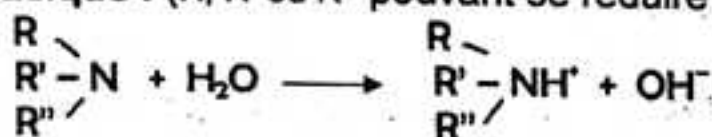
- Amines secondaires et tertiaires.

La chaîne la plus longue des groupes R, R', R'' , forme le nom de l'amine primaire correspondante, précédé de la lettre N pour indiquer les autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote.

Exemples : $CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$: N-méthyl-éthanamine ;
 $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{N} - CH_3$: N-N-diméthyl-éthanamine.

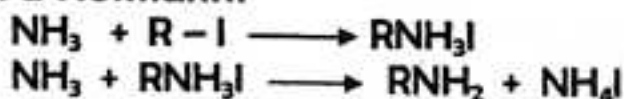
c) Quelques propriétés des amines.

- Caractère basique : (R, R' ou R'' pouvant se réduire à H) :



- Caractère nucléophile : dû au doublet libre sur l'atome d'azote.

- Réaction d'Hofmann.



La réaction se poursuit donnant un mélange de trois classes d'amines.

N.B : Dans l'ammoniac et dans les amines, l'atome d'azote est un centre nucléophile.

5.2 - AMIDES.

a) Définition.

Un amide est un composé organique dérivé d'un acide carboxylique possédant un atome azote lié sur son groupement carbonyle.

b) Classe d'amides.

Les amides sont classés en trois familles: amides primaires, secondaires et tertiaires selon le nombre de groupement $R - C = O$ lié à l'atome d'azote.

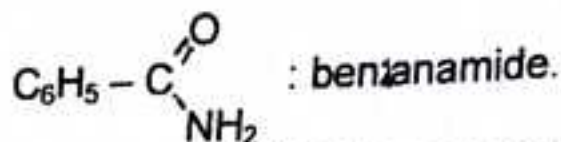
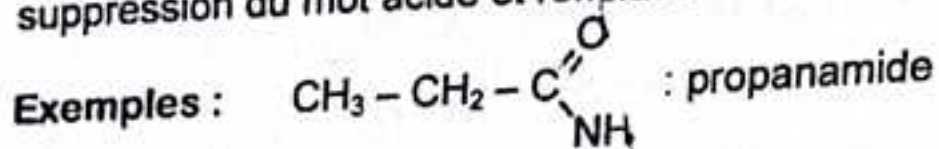
- Les amides primaires, de formules : $RCO - NH_2$; $RCO - NH - R_1$, $RCO - NR_1 - R_2$ avec un seul groupement RCO lié à l'atome d'azote.

- Les amides secondaires de formules : $(RCO)_2 - NH$, $(RCO)_2 - NR'$, avec deux groupements RCO lié à l'azote.

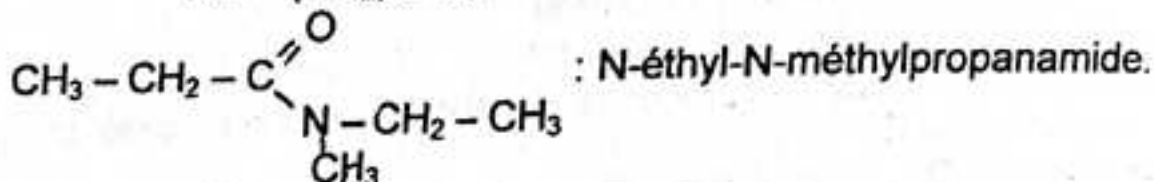
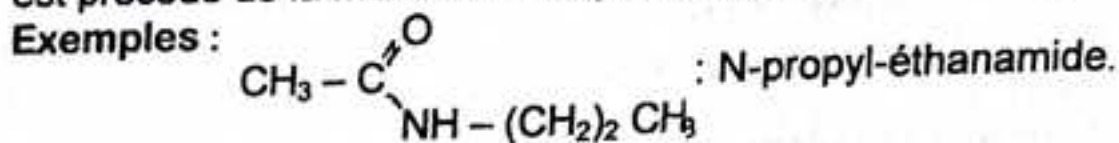
- Les amides tertiaires de formules : $(RCO)_3 - N$, avec trois groupements RCO lié à l'azote.

c) Nomenclature.

Le nom d'une amide $R - CONH_2$, dérive de celui de l'acide correspondant par suppression du mot acide et remplacement de la terminaison oïque par « amide »



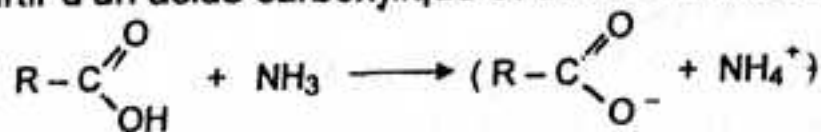
Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyle ou aryle, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyl ou N-aryl dans l'ordre alphabétique.



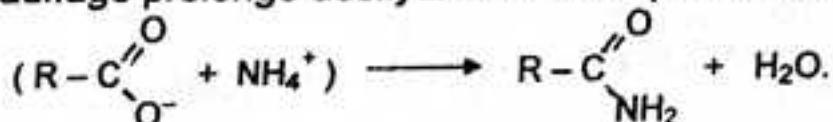
d) Préparation des amides.

* Préparation des amides non substituées.

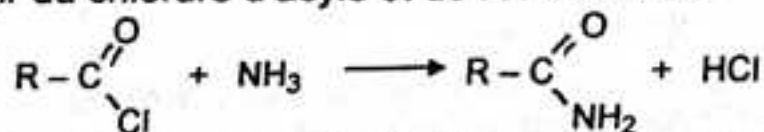
- A partir d'un acide carboxylique et de l'ammoniac :



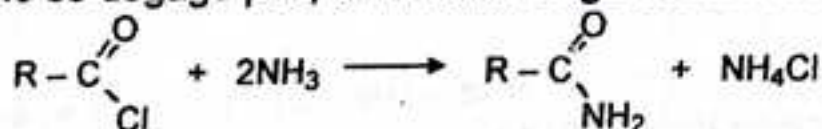
Un chauffage prolongé déshydrate ce composé et conduit à l'amide :



- A partir du chlorure d'acyle et de l'ammoniac :

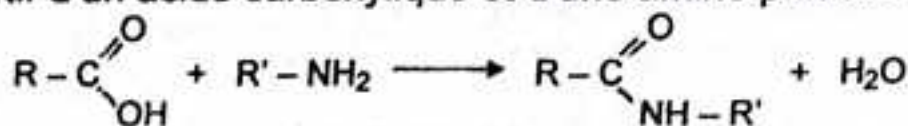


Si HCl ne se dégage pas, la réaction exige deux molécules d'ammoniac :

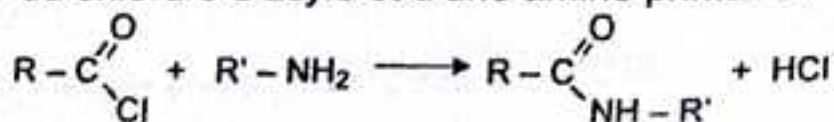


* Préparation des amides monosubstituées :

- A partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire :

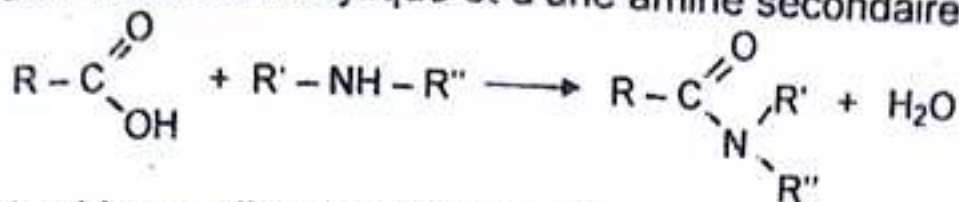


- A partir du chlorure d'acyle et d'une amine primaire :

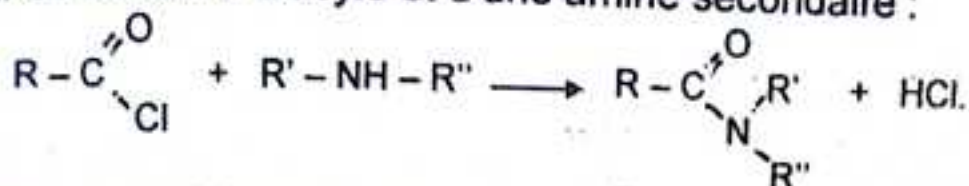


* Préparation des amides disubstitués.

- A partir d'un acide carboxylique et d'une amine secondaire :



- A partir du chlorure d'acyle et d'une amine secondaire :



Remarque : Les chlorures d'acyle ne réagissent pas sur les amines tertiaires, car aucun proton H^+ ne peut être expulsé pour conduire à l'amide.

e) Importance.

Les amides sont importants dans la biochimie, ils sont responsables de la liaison peptidique entre les acides aminés qui forment les protéines.

7 - ACIDES α - AMINEES ET PROTEINES.

7.1 - Définition.

Un acide α - aminé est un composé bifonctionnel comportant une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ et une fonction amine $-\text{NH}_2$, portées sur le même atome de carbone.

La formule générale est :

$$\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$$

7.2 - Nomenclature.

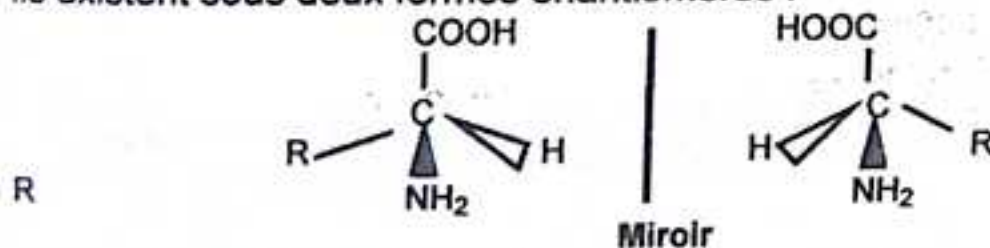
On part du nom de l'acide correspondant puis on intercale le mot « amino - 2 » après le mot acide.

Exemples : $\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$: acide amino éthanoïque (glycine) ;

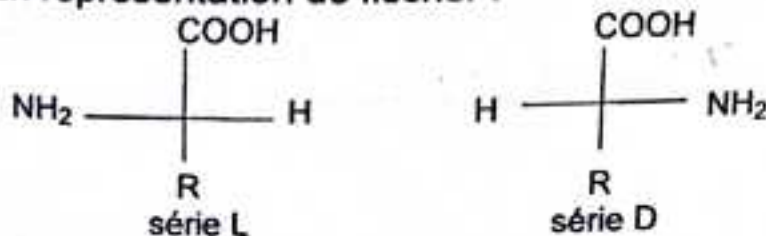
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$: acide amino -2 propanoïque (alanine) ;

7.3 - Stéréochimie des acides α - aminés.

Le carbone α des acides α - aminés à l'exception de la glycine est asymétrique, ils existent sous deux formes énantiomères :

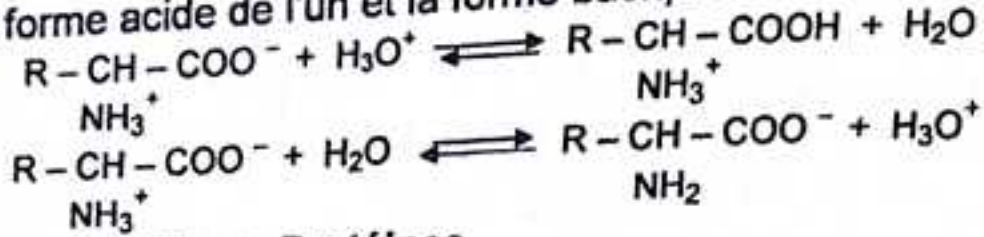


En représentation de fischer :



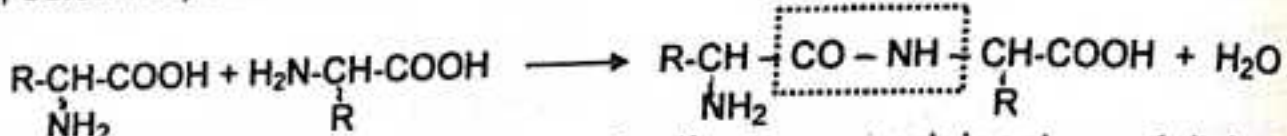
7.4 – Propriétés acido-basiques.
 En solution aqueuse, les acides α -aminés se trouvent essentiellement sous la forme d'ion dipolaire appelé zwitterion ou amphion : $R-CH(NH_3^+)COO^-$

Le zwitterion est une espèce amphotère, il appartient à deux couples acide/base, en étant la forme acide de l'un et la forme basique de l'autre.



7.5 – Liaison peptidique. Protéines.

La liaison peptidique est la liaison unissant deux molécules d'acides α -aminés. Elle résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides aminés, selon l'équation :



Le composé obtenu est un dipeptide. La réaction se reproduisant, conduit à des polypeptides puis à des protéines contenant plusieurs centaines d'acides aminés.

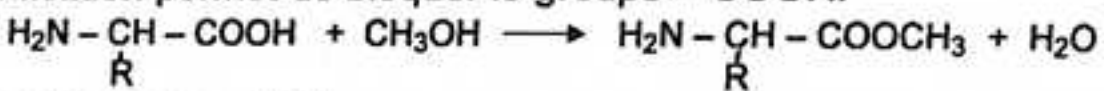
7.6 – Synthèse selective d'un dipeptide.

Pour obtenir un dipeptide donné, il faut :

- bloquer (désactiver ou protéger) les fonctions acide et amine qui doivent rester libre dans le dipeptide ;
- activer l'une des deux fonctions qui participe à l'établissement de la liaison peptidique ;
- régénérer les fonctions chimiques bloquées.

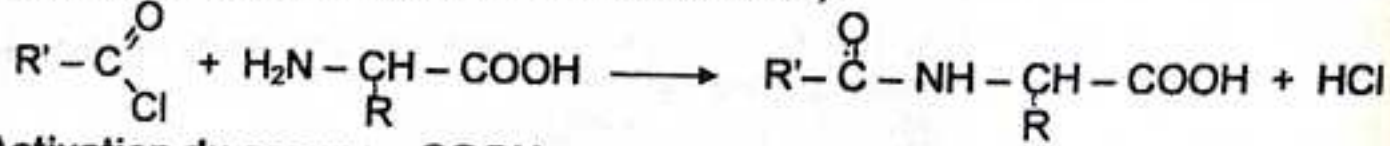
*** Blocage du groupe - COOH.**

Une estérification permet de bloquer le groupe - COOH.



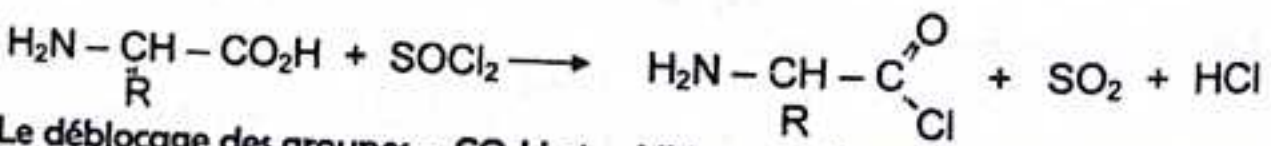
*** Blocage du groupe - NH₂.**

Par action d'un chlorure d'acyle sur l'acide α -aminé, on transforme le groupe - NH₂ en groupe amide (fonction moins réactive) :



*** Activation du groupe - COOH.**

Pour activer le groupe - CO₂H, on transforme l'acide carboxylique en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle SOCl₂ ou du pentachlorure de phosphore PCl₅ :



N.B : Le déblocage des groupes - CO₂H et - NH₂ pour obtenir le dipeptide est hors programme.

TABLEAU RECAPITULATIF DE QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES.

Fonction chimique	Formule générale	Exemples
alcane	C_nH_{2n+2}	C_4H_{10}
alcène	C_nH_{2n}	C_2H_4
alcyne	C_nH_{2n-2}	C_2H_2
alcool	$C_nH_{2n+1}OH$	C_2H_5OH
aldéhyde	$C_nH_{2n}O$	C_2H_4O
cétone	$C_nH_{2n}O$ ($n \geq 3$).	C_3H_6O
acide carboxylique	$C_nH_{2n+1}COOH$ ou $C_nH_{2n}O_2$	CH_3COOH
chlorure d'acyle	$R-COCl$ ou $C_nH_{2n+1}COCl$	CH_3COCl
anhydride d'acide	$(RCO)_2O$ ou $C_nH_{2n+2}O_3$	$(CH_3CO)_2O$
ester	$R-COOR'$ ou $C_nH_{2n}O_2$	$CH_3COOC_2H_5$
aniline	$C_nH_{2n+3}N$	$C_2H_5NH_2$
amide	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2 \quad (\text{primaire})$ $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR' \quad (\text{secondaire})$ $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NR'R'' \quad (\text{tertiaire})$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_2H_5$ $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C(CH_3)_2$
acide α -aminé	$R-\underset{\underset{NH_2}{ }}{CH}-COOH$	$CH_3\underset{\underset{NH_2}{ }}{CH}COOH$

TABLEAU RECAPITULATIF DES PRINCIPALES REACTIONS ETUDIEES.

Equation de la réaction	Type de réaction	caractéristiques
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$	Synthèse d'un chlorure d'acyle	Rapide, totale, et exothermique
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} + \text{HCl} + \text{SO}_2$	Synthèse d'un chlorure d'acyle	Rapide, totale, et exothermique
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+$	Hydrolyse de l'acide	Lente, reversible et limitée
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{HCl}$	Hydrolyse d'un chlorure d'acyle	Totale exothermique rapide
$2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{P}_4\text{O}_{10}} \begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	Synthèse d'un anhydride d'acide	Rapide, totale, et Exothermique.
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	Hydrolyse d'un anhydride d'acide	Totale, exothermique rapide
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{R}'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	Estérification directe	Lente, limitée et athermique
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array} + \text{HCl}$	Estérification indirecte par un chlorure d'acyle	Totale, rapide et exothermique
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array} + \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	Estérification indirecte par un anhydride	Totale, rapide et exothermique.
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{R}'-\text{OH}$	Hydrolyse d'un ester	Lente, limitée et athermique
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} + \text{R}'-\text{OH}$	Saponification	Totale mais lente

LES CORPS PURS SIMPLES

NOM	SYMBOLE	MASSE ATOMIQUE	VALENCE	NOM	SYMBOLE	MASSE ATOMIQUE	VALENCE
Aluminium	Al	27	3	Manganèse	Mn	55	2
Argent	Ag	108	1	Mercure	Hg	200,5	1 2
Argon	A	40	1	Néon	Ne	20	0
Azote	N	14	3	Nickel	Ni	59	2 3
Baryum	Ba	137	2	Or	Au	197	1 3
Calcium	Ca	40	2	Oxygène	O	16	2
Carbone	C	12	4	Phosphore	P	31	3
Chlore	Cl	35,5	1	Platine	Pt	195	2 4
Chrome	Cr	52	2, 3	Plomb	Pb	207	2 4
Cuivre	Cu	63,5	1 2	Potassium	K	40	1
Etain	Sn	119	2 4	Radium	Ra	226	2
Fer	Fe	56	2 3	Silicium	Si	28	4
Hélium	He	4	0	Sodium	Na	23	1
Hydrogène	H	1	1	Soufre	S	32	2
Iode	I	127	1	Tungtène	W	184	6
Krypton	Kr	84	0	Uranium	U	238	4 6
Magnésium	Mg	24	2	Zinc	Zn	65	2

EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS. ALCOOLS – ALDEHYDES – CETONES.

Problème 1 ; (Sujet du Bac, SE, Guinée 1992).

1°) Un vin contient 9% de son volume en éthanol. Quelle est la masse d'éthanol contenu dans un litre de ce vin ?

2°) On laisse ce vin à l'air libre, ce qui permet l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.

a) Ecrire l'équation chimique représentant cette réaction.

b) Quelle est la normalité de la solution d'acide éthanoïque (vinaigre) obtenu ?

3°) On contrôle l'acidité en versant dans une prise d'essai de 10 cm³ de vinaigre, additionnés d'une goutte de phtaléine, une solution de soude de normalité 2 N, jusqu'au virage de l'indicateur. Pour quel volume de soude obtiendra-t-on ce virage ? On donne masse volumique de l'éthanol : 780 kg/m³

Résolution

1°) Calcul de la masse de l'éthanol.

Déterminons le volume d'alcool absolu dans un litre de vin à 9% (9°GL)

$$\begin{array}{l} \text{Si } 100 \text{ cm}^3 \text{ (vin)} \longrightarrow 9 \text{ cm}^3 \text{ (alcool)} \\ 1000 \text{ cm}^3 \text{ (vin)} \longrightarrow V \end{array} \quad \longrightarrow \quad V = \frac{1000 \times 9}{100} = 90 \text{ cm}^3$$

$$V = 90 \text{ cm}^3$$

La masse d'éthanol est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} \implies m = \rho \cdot V = 780 \cdot 10^{-3} \times 90 = 70,2 \text{ g}$$

d'où

$$\boxed{m = 70,2 \text{ g}}$$

2°) a) Equation de la réaction.

L'éthanal s'oxyde à l'air libre et se transforme en vinaigre (solution diluée d'acide éthanoïque) :



b) Calcul de la normalité de la solution d'acide éthanoïque.

Soit m' la masse d'acide éthanoïque obtenu.

$$N = \frac{m'}{\text{Eq} \cdot V} ; \quad \text{Eq} = \frac{M'}{n_{H^+}} = M' \quad (\text{car pour } \text{CH}_3\text{COOH} \quad n_{H^+} = 1)$$

D'après l'équation de la réaction : $n' = n = \frac{m}{M}$;

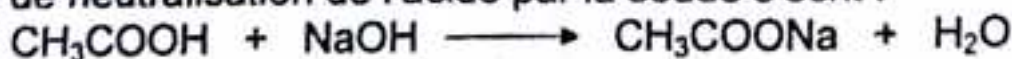
D'où

$$\boxed{N = \frac{m}{M \cdot V}}$$

$$\text{AN : } N = \frac{70,2}{48 \times 1} = 1,525 \text{ N} \approx 1,53 \text{ N} \quad \Rightarrow \quad \boxed{N \approx 1,53 \text{ N}}$$

3°) Calcul du volume de NaOH.

La réaction de neutralisation de l'acide par la soude s'écrit :



A l'équivalence :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \Rightarrow V_B = \frac{N_A \cdot V_A}{N_B} = \frac{1,53 \times 10}{2} = 7,65 \text{ cm}^3$$

D'où $V_B = 7,65 \text{ cm}^3$

Problème 2

L'alcène $R - CH = CH_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique.

1°) Quels sont les composés susceptibles d'être obtenus ?

2°) Pratiquement on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20 g de A dans une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu de masse molaire 58 g/mol, donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.

a) En déduire la nature de B et de A. Ecrire leurs formules développées et donner leurs noms.

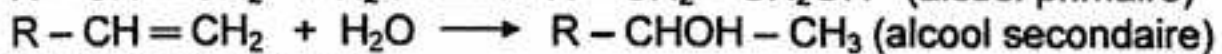
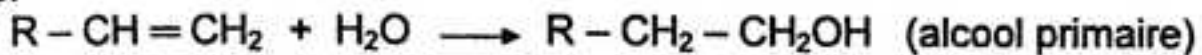
b) Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion bichromate.

c) Quel volume minimal de solution de bichromate de concentration $C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé ?

Résolution

1°) Résultats de l'hydratation de l'alcène $R - CH = CH_2$

L'hydratation d'un alcène conduit à une réaction d'addition. Le groupe $-OH$ de l'eau peut se fixer soit sur le carbone terminal, soit sur le second atome de carbone.



2°) a) Nature de B et de A.

Le précipité jaune avec la D.N.P.H. indique que B est un composé carbonylé : aldéhyde ou cétone. De plus, le test négatif avec la liqueur de Fehling, indique que le composé B est une cétone.

B = cétone

A est donc un alcool secondaire.

A = alcool secondaire.

b) Formule développée et nom de A et de B.

La formule générale d'une cétone étant $C_nH_{2n}O$, sa masse molaire est :

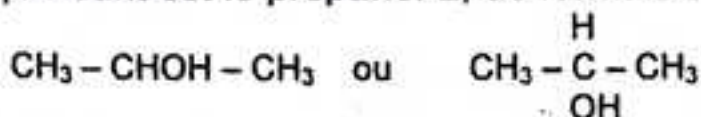
$$M = 14n + 16 \Rightarrow n = \frac{M - 16}{14} = \frac{58 - 16}{14} = 3$$

D'où la formule brute de B :



B est la propanone de formule semi-développée : $CH_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - CH_3$

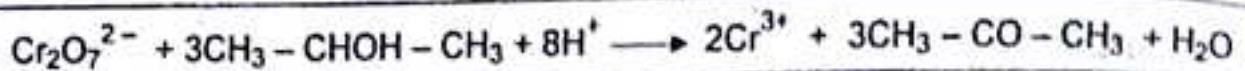
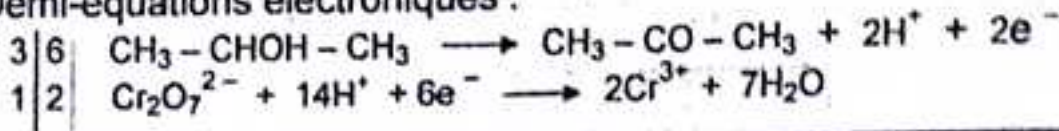
L'alcool correspondant est le propanol-2, de formule semi-développée :



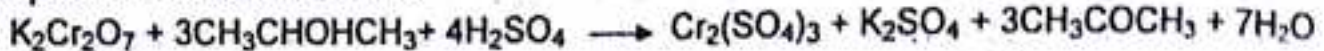
c) Equation de la réaction d'oxydoréduction.

Couples rédox : $CH_3 - CHOH - CH_3 / CH_3 - CO - CH_3$ et $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

Demi-équations électroniques :



L'équation molaire s'écrit :



Problème 3.

L'hydratation d'un alcène conduit à un produit oxygéné A, renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

1°) Quelle est la fonction chimique du produit A ?

2°) Déterminer sa formule brute et indiquer les différentes formules semi-développées possibles.

3°) Le produit A est oxydé en milieu sulfurique par le bichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la dinitro - 2,4 phénylhydrazine mais est sans action sur le réactif de schiff.

a) En déduire en la justifiant la formule développée de B et le nom de ce composé.

b) Ecrire la réaction d'oxydoréduction observée en milieu acide.

c) Donner la formule développée et le nom de l'alcène de départ.

Résolution

1°) **Fonction chimique du produit A.**

L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool :



A est un alcool.

2°) **Formule brute et différentes formules développées possibles de A.**

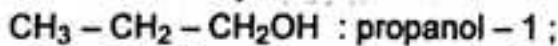
La masse molaire de A est : $M = 14n + 18$

$$\text{Ainsi : } \frac{16}{\%O} = \frac{M}{100} \Rightarrow \frac{16}{26,7} = \frac{14n+18}{100} \Rightarrow n = 3$$

La formule brute de A est : $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ou $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Différentes formules développées possibles de A.

Il y a deux alcools répondant à la formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$:



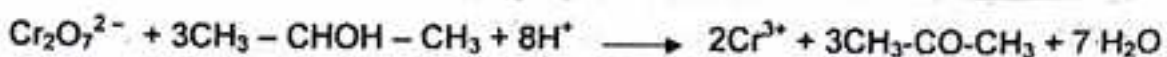
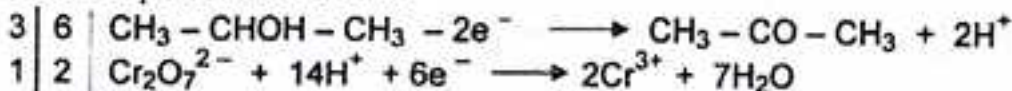
3°) a) **Formule et nom de B.**

L'action de B sur la D.N.P.H. montre que B est un composé carbonylé : aldéhyde ou cétone. B ne réagissant pas avec le réactif de schiff, signifie que B est une cétone.

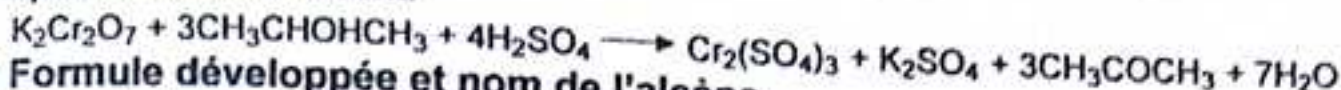
B est la propanone : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$

b) **Equation de la réaction d'oxydoréduction en milieu acide.**

Les demi-équations redox :



L'équation molaire s'écrit:

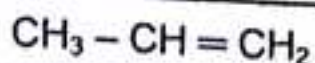


c) Formule développée et nom de l'alcène.

La formule brute de l'alcène étant C_nH_{2n} :

$$n = 3 \implies C_3H_6$$

L'alcène de départ est le propène, de formule semi-développée :



.....
Problème 4.

1°) Un alcool primaire a pour densité par rapport à l'air 1,58. Quel est cet alcool ?

2°) On chauffe 40 cm^3 de cet alcool pur de masse volumique $0,8 \text{ g/cm}^3$ avec une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour obtenir de l'aldéhyde. Quelle est la masse minimale de bichromate nécessaire pour l'opération ?

3°) En réalité, la réaction est plus compliquée, car l'aldéhyde peut également s'oxyder. Pour déterminer le bilan de l'opération, les vapeurs résultants du traitement des 40 cm^3 d'alcool sont condensées dans un réfrigérant et on ajoute de l'eau avec ce mélange liquide de façon à obtenir 100 cm^3 de solution A.

a) 10 cm^3 de A, chauffés avec un excès de la liqueur de Fehling donne un précipité de masse $5,72 \text{ g}$.

b) 10 cm^3 de A, exigent pour leur neutralisation 15 cm^3 d'une solution normale de soude. En déduire les pourcentages d'alcool transformé en aldéhyde et en acide ainsi que le pourcentage d'alcool qui n'a pas réagi.

..... **Résolution**

1°) Formule et nom de l'alcool.

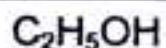
D'après la loi d'Avogadro - Ampère, sa masse molaire :

$$M = 29d = 29 \times 1,58 = 46 \text{ g.mol.l}^{-1} \implies M = 46 \text{ g.mol.l}^{-1}$$

La formule générale d'un alcool à chaîne saturée étant : $C_nH_{2n+1}OH$, sa masse

$$\text{molaire est : } M = 14n + 18. \implies n = \frac{M - 18}{14} = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

L'alcool correspondant est l'éthanol de formule :



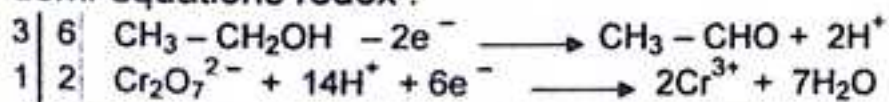
ou



2°) Masse minimale de bichromate de potassium pour transformer l'éthanol en éthanal.

Ecrivons l'équation-bilan de la réaction.

Les demi-équations redox :



L'équation molaire s'écrit :

$K_2Cr_2O_7 + 3CH_3CH_2OH + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3CH_3CHO + 7H_2O$
 La masse d'éthanol contenu dans les 40 cm^3 de la solution alcoolique est :

$$m_A = \rho \cdot V = 0,8 \times 40 = 32\text{ g}$$

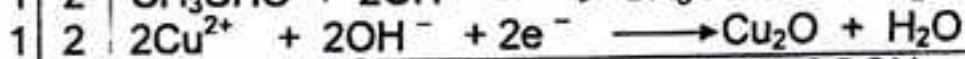
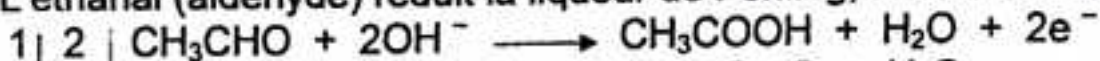
D'après l'équation : $n_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{3} n_{C_2H_5OH} \implies m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{3} M_{C_2H_5OH} \times \frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}}$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294}{3} \times \frac{32}{46} = 68,17\text{ g} \implies \boxed{m_{K_2Cr_2O_7} = 68,17\text{ g}}$$

3°) Calcul des pourcentages d'alcool.

Le bichromate de potassium en milieu sulfurique oxyde l'éthanol en éthanal puis en acide éthanoïque.

a) L'éthanal (aldéhyde) réduit la liqueur de Fehling, selon les demi-équations :



Soit m_1 la masse d'alcool transformé en aldéhyde.

D'après les équations des réactions :

$$n_{C_2H_5OH} = n_{Cu_2O} \implies \frac{m'_1}{46} = \frac{m_{Cu_2O}}{144} \implies m'_1 = 46 \times \frac{5,72}{144} = 1,82\text{ g}$$

Cette masse se trouve dans 10 cm^3 .

La masse contenue dans 100 cm^3 de la solution est

$$m_1 = \frac{1,82 \times 100}{10} = 18,2\text{ g}$$

Le pourcentage d'alcool transformé en aldéhyde est donc :

$$\%C_2H_5OH = \frac{18,2 \times 100}{32} = 56,87\% \implies \boxed{\%C_2H_5OH = 56,87\%}$$

b) Pourcentage d'alcool transformé en acide.

L'acide que contient la solution est neutralisé par la soude :



A l'équivalence :

$$n_a = C_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b = 1 \times 15 \cdot 10^{-3} \implies n_a = 15 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

provenant de l'oxydation de l'alcool :



La masse d'alcool correspondant est :

$$m'_2 = M \cdot n_a = 46 \times 15 \cdot 10^{-3} = 0,69\text{ g}$$

La masse totale d'alcool transformé en acide est :

$$m_2 = \frac{10,69 \times 100}{10} = 106,9\text{ g}$$

Le pourcentage d'alcool transformé en acide est donc :

$$\%C_2H_5OH = \frac{0,69 \times 100}{32} = 21,56\% \implies \boxed{\%C_2H_5OH = 21,56\%}$$

Pourcentage d'alcool non transformé :

1^{ère} méthode :

La masse d'alcool non transformé est :

$$m' = m_0 - (m'_1 + m'_2) = 32 - (18,2 + 6,9) = 6,9 \text{ g}$$

Le pourcentage d'alcool non transformé est donc :

$$\%C_2H_5OH = \frac{6,9 \times 100}{32} = 21,56\% \Rightarrow \boxed{\%C_2H_5OH = 21,56\%}$$

2^{ème} méthode :

Le pourcentage d'alcool non transformé est la différence :

$$\%C_2H_5OH = 100 - (56,87 + 21,56) = 21,57\%$$

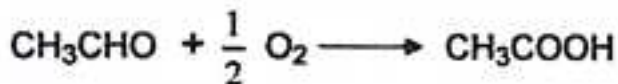
$$\boxed{\%C_2H_5OH = 21,57\%}$$

Problème 5.

Un mélange d'éthanal et d'éthanol pèse 80 g. On le traite de manière à en obtenir l'oxydation complète (sans toutefois provoquer la rupture des molécules). On isole complètement le produit obtenu. On prélève le dixième en masse de ce produit, on le dissout dans l'eau et on complète à 100 cm³. On prend alors 10 cm³ de cette solution étendue, on ajoute du tournesol et on ajoute peu à peu jusqu'à virage une solution normale de soude. Il a fallu employer 17,5 cm³ de cette solution titrée. Déterminer les quantités des deux corps existants dans le mélange primitif.

Résolution

Calcul des quantités d'éthanal et d'éthanol dans le mélange primitif.



La réaction de neutralisation de l'acide par la soude (dosage acido-basique) :



Déterminons la masse totale d'acide éthanoïque obtenu.

* Masse m_1 d'acide éthanoïque dans l'opération de dosage.

Al'équivalence : $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$

$$\text{Or : } N_A = \frac{m_1}{Eq_A \cdot V_A} \iff N_A \cdot V_A = \frac{m_1}{Eq_A}$$

$$\text{Alors : } \frac{m_1}{Eq_A} = N_B \cdot V_B \iff m_1 = Eq_A \cdot N_B \cdot V_B$$

$$\text{Soit : } m_1 = 60 \times 1 \times 17,5 \cdot 10^{-3} = 1,050 \text{ g} \iff m_1 = 1,050 \text{ g}$$

* Masse d'acide éthanoïque m_p prélevée :

$$\begin{array}{l} 10 \text{ cm}^3 \longrightarrow 1,050 \text{ g} \\ 100 \text{ cm}^3 \longrightarrow m_p \end{array} \iff m_p = \frac{100 \times 1,050}{10} = 10,50 \text{ g}$$

* Masse totale d'acide éthanoïque.

$$\text{D'après l'énoncé : } m_p = \frac{1}{10} m_T \Rightarrow m_T = 10m_p = 10 \times 10,50 = 105 \text{ g}$$

$$m_T = 105 \text{ g}$$

Soient x et y les masses respectives d'éthanal et d'éthanol dans le mélange primitif.

$$x + y = 80$$

Le nombre de moles total d'acide éthanoïque est :

$$n_T = \frac{x}{44} + \frac{y}{60} = \frac{105}{60}$$

D'où le système :

$$\begin{cases} x + y = 80 \\ \frac{x}{44} + \frac{y}{60} = \frac{105}{60} \end{cases}$$

Après résolution on trouve : $x = 11$ et $y = 69$

d'où

$$m_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 11 \text{ g}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 69 \text{ g}$$

Problème 6 : (Sujet du Bac C-E, Lile 1986.)

1°) Un alcène A subit une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools B et B' (B en quantité prépondérante). Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier. B et B' sont mis en présence d'un oxydant, B n'est pas oxydé alors que B' s'oxyde en un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff.

a) Préciser la classe des deux alcools B et B' ; en déduire la formule de l'alcène A sachant que celui-ci contient cinq carbones.

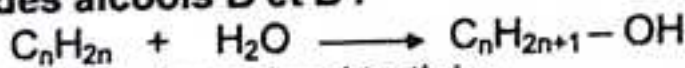
b) Le rendement global des opérations de passage de A à D est 8%. Calculer la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10 g de D.

2°) A côté de D, on note la présence d'un composé organique à fonction acide E. Préciser la formule et le nom de E.

3°) 2,04 g de E et 0,80 g d'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole. Cette expérience permet-elle de vérifier la formule brute de E.

Résolution

1°) a) Classe des alcools B et B'.



B n'est pas oxydé, c'est un alcool tertiaire.

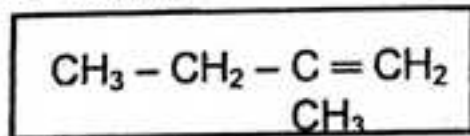
D, réagit avec le réactif de Schiff, c'est un aldéhyde, donc B' est un alcool primaire.

Formule de l'alcène A.

A contient 5 atomes de carbone ;

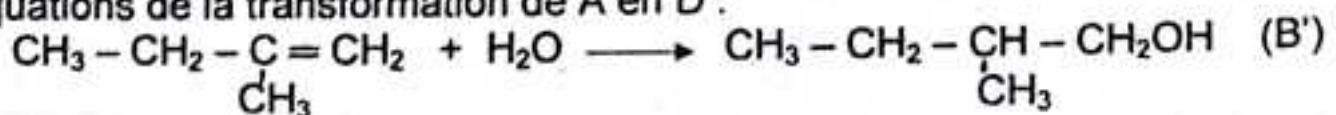
$$n = 5 \implies C_5H_{10}$$

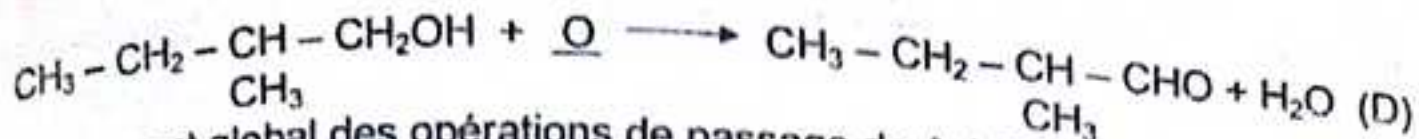
L'hydratation de A donne un alcool primaire et un alcool tertiaire, il ne peut s'agir que du méthyl-2 butène-1, de formule :



b) Calcul de la masse de l'alcène A.

Equations de la transformation de A en D :





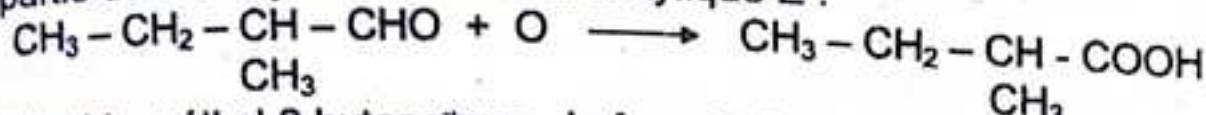
Le rendement global des opérations de passage de A à D est :

$$r = \frac{n_D}{n_A} = \frac{m_D}{n_A M_D} \implies n_A = \frac{m_D}{r \cdot M_D}$$

d'où $\boxed{m_A = \frac{M_A \cdot m_D}{r \cdot M_D}} \implies \boxed{m_A = 102 \text{ g}}$

2°) Formule et nom de E.

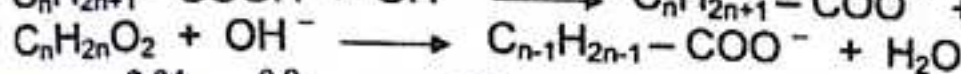
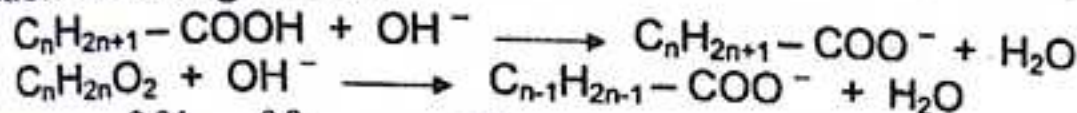
Une partie de D s'oxyde en acide carboxylique E :



E, est l'acide méthyl-2 butanoïque, de formule brute : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

3°) Vérification de la formule brute de E.

La réaction de dosage s'écrit :



On a : $\frac{2,04}{M_E} = \frac{0,8}{M_{\text{NaOH}}} \implies M_E = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'autre part : $M_E = 14n + 32 \implies n = \frac{M_E - 32}{14} = 5$

$n = 5 \implies \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

D'où la formule brute de E : $\boxed{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2}$

L'expérience permet bien de vérifier la formule brute de E.

Problème 7 :

5,4g d'un alcool primaire aromatique en solution dans du toluène, réagissent avec un excès de sodium. Le volume de dihydrogène dégagé, mesuré à 0°C, sous 1,013 bar est 0,56 litre.

1°) Ecrire l'équation générale de la réaction d'un alcool sur le sodium.

2°) Déterminer la masse molaire puis la formule brute de l'alcool utilisé. Préciser sa formule développée et son nom.

Résolution

1°) Equation de la réaction d'un alcool sur le sodium.



2°) Masse molaire et formule brute de l'alcool.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 0,56 \times 10^{-3}}{8,31 \times 273} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

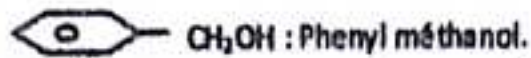
D'après l'équation :

$$n_A = 2n_{H_2} \implies M = \frac{m}{2.n_{H_2}} = \frac{5,4}{2 \times 2,5 \cdot 10^{-2}}$$

d'où $M = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

On en déduit la formule brute de l'alcool : C_7H_8O

Sa formule développée est :



ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES.

Problème 8 : (Sujet du Bac, SE, Guinée 1998).

1°) Un ester a été préparé en faisant réagir de l'alcool éthylique sur un acide organique A. L'oxydation totale de 0,66 g de cet ester donne 1,32 g de dioxyde de carbone et 0,54 g d'eau. La densité de vapeur de cet ester étant égale à 3, trouver sa formule moléculaire, sa formule développée ainsi que celle de l'acide organique correspondant.

2°) Quelle est la formule moléculaire générale d'un ester obtenu par action d'un acide organique, homologue de l'acide acétique, sur un alcool, homologue de l'alcool éthylique.

3°) L'un de ces esters a une densité de vapeur par rapport à l'air égale à 4,01 et il réagit sur la soude en donnant un sel dont la masse est les 24/29 de la sienne. Trouver les formules développées de cet ester ainsi que celles de l'acide organique et de l'alcool primaire qui lui correspondent.

Résolution

1°) Formule de l'ester.

La réaction d'esterification s'écrit :



1^{ère} méthode.

Soit $C_xH_yO_z$, la formule molaire de l'ester.

$$\text{On a : } \frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{M}{m_S}$$

Déterminons les masses.

- masse de carbone.

$$m_C = \frac{3}{11} m_{CO_2} = \frac{3}{11} \times 1,32 \implies m_C = 0,36 \text{ g}$$

- masse de l'hydrogène :

$$m_H = \frac{1}{9} m_{H_2O} = \frac{1}{9} \times 0,54 \implies m_H = 0,06 \text{ g}$$

- masse de l'oxygène :

$$m_O = m_S - (m_C + m_H) = 0,66 - (0,36 + 0,06) \implies m_O = 0,24 \text{ g}$$

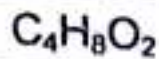
- La masse molaire de l'ester est :

$$M = 29d = 29 \times 3 = 87 \text{ g.mol}^{-1} \implies M = 87 \text{ g.mol}^{-1}$$

On en déduit :

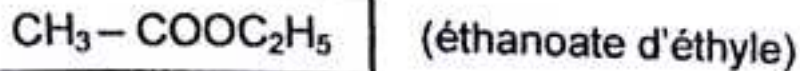
$$x = 4 \quad y = 8 \quad z = 2$$

D'où la formule molaire de l'ester :

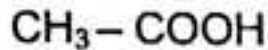


La formule semi-développée déduite de l'équation étant : $C_nH_{2n+1}-COOC_2H_5$;
on a donc : $n + 1 + 2 = 4 \Rightarrow n = 1$.

D'où la formule semi-développée de l'ester :



L'acide correspondant est l'acide éthanoïque, de formule :



2^{ème} méthode.

La masse molaire est :

$$M = 29d = 29 \times 3 = 87 \text{ g.mol.}^{-1} \Rightarrow M = 87 \text{ g.mol.}^{-1}$$

La formule semi-développée étant $C_nH_{2n+1}-COOC_2H_5$, sa masse molaire est

$$M = 14n + 74 \Rightarrow n = \frac{M - 74}{14} = 0,9 \approx 1 ;$$

d'où les formules : $CH_3-COOC_2H_5$ $C_4H_8O_2$

2°) Formule générale d'un ester.

La réaction d'estérification est :



La formule générale d'un ester est donc :

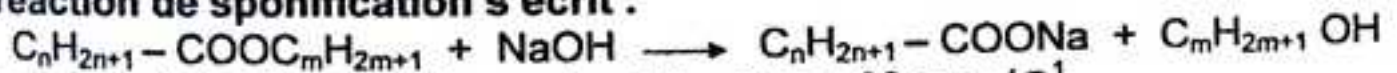


3°) Formules semi-développées de l'ester, de l'acide et de l'alcool primaire.

La masse molaire approchée de l'ester est :

$$M = 29d = 29 \times 4,01 \Rightarrow M = 116,29 \text{ g.mol.}^{-1}$$

La réaction de saponification s'écrit :



La masse molaire du sel obtenu est : $M' = 14n + 68 \text{ g.mol.}^{-1}$

D'après l'énoncé :

$$M' = \frac{24}{29} M \Rightarrow 14n + 68 = \frac{24}{29} \times 116,29 \Rightarrow n = 2$$

D'autre par, la masse molaire de l'ester est :

$$M = 14(n + m) + 46 \Rightarrow n + m = \frac{M - 46}{14} = 5$$

$$\text{Soit : } m = 5 - n = 5 - 2 = 3 \Rightarrow m = 3$$

D'où, on en déduit la formule de l'ester :



Comme $n + m = 5$, on a les formules semi-développées :

n	m	acide $C_nH_{2n+1}-COOH$	alcool $C_mH_{2m+1}OH$	ester $C_nH_{2n+1}-COOC_mH_{2m+1}$
0	5	HCOOH	$C_5H_{11}OH$	HCOOC ₅ H ₁₁
1	4	CH ₃ COOH	C_4H_9OH	CH ₃ COOC ₄ H ₉
2	3	C_2H_5COOH	C_3H_7OH	$C_2H_5COOC_3H_7$
3	2	C_3H_7COOH	C_2H_5OH	$C_3H_7COOC_2H_5$
4	1	C_4H_9COOH	CH ₃ OH	$C_4H_9COOCH_3$

Problème 9.

Soit un corps A, à chaîne carbonée saturée, ne possédant qu'une seule fonction organique, dont on désire déterminer la formule chimique.

1°) Sur 3,7 g de A, on fait réagir du chlorure d'éthanoyle en excès. Il se forme un ester et du chlorure d'hydrogène.

a) Quelle est la fonction portée par A ?

b) Ecrire l'équation de la réaction réalisée (on utilisera pour A une formule générale).

2°) Le chlorure d'hydrogène formé est recueilli en totalité dans 5 litres d'eau, le pH de la solution obtenue vaut 2.

a) Déterminer la masse molaire et la formule brute de A.

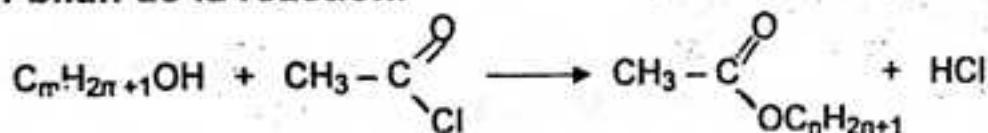
b) Quelles sont les formules semi-développées envisageables pour A ? Il n'y a-t-ils qui correspondent aux composés chiraux ? Justifier.

Résolution

1°) a) Fonction chimique du produit A.

La réaction est une estérification : A est un alcool.

b) Equation-bilan de la réaction.



2°) a) Masse molaire et formule brute de A.

$$\text{On a : } n_A = \frac{m_A}{M_A} \implies M_A = \frac{m}{n_A}$$

$$\text{Or : } n_A = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} V$$

$$\text{D'où } M_A = \frac{m}{10^{-pH} V}$$

$$M_A = 74 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{D'autre part : } M_A = 14n + 18 \implies n = \frac{M_A - 18}{14} = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

D'où la formule brute de A :



b) Formules semi-développées possibles pour A.

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

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

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$: méthyl-2 propanol-1 (alcool primaire)

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{COH}} - \text{CH}_2$: méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire)

Seul le butanol-2 est chiral, car il possède un carbone asymétrique.

Problème 10.

Un ester E est chauffé avec une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. Après refroidissement, le milieu réactionnel est acidifié, un solide blanc A précipite, que l'on soumet à l'analyse.

A ne contient que les éléments carbone, hydrogène et oxygène avec les pourcentage en masse suivants : %C = 68,85 ; %H = 4,92.

Une mesure de la masse molaire de A fournit $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.

1°) Déterminer la formule brute de A. Y a-t-il des données superflues ?

2°) La molécule de A comporte un cycle, en déduire sa formule développée et son nom.

3°) Quels sont la formule et le nom de l'ester E, sachant qu'il peut être obtenu par réaction entre A et l'éthanol.

Ecrire l'équation - bilan de sa réaction avec la solution de soude.

Résolution

1°) Formule brute de A.

Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, la formule brute de A.

$$\text{On a : } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

Déterminons le pourcentage d'oxygène.

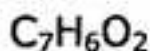
$$\%O = 100 - (\%C + \%H) \iff \%O = 26,23$$

A étant un acide carboxylique : $z = 2$.

$$\text{Alors on a : } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16 \times 2}{26,23}$$

On trouve $x = 7$ $y = 6$ $z = 2$

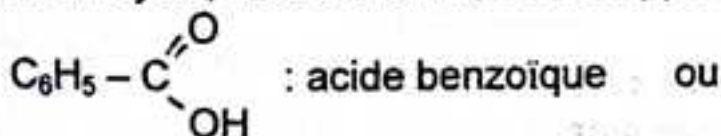
On en déduit la formule brute de A :



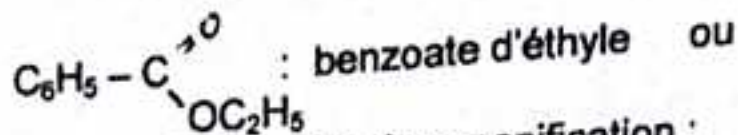
La donnée de la masse molaire n'était pas nécessaire, c'est une donnée superflue

2°) Formule développée et nom de A.

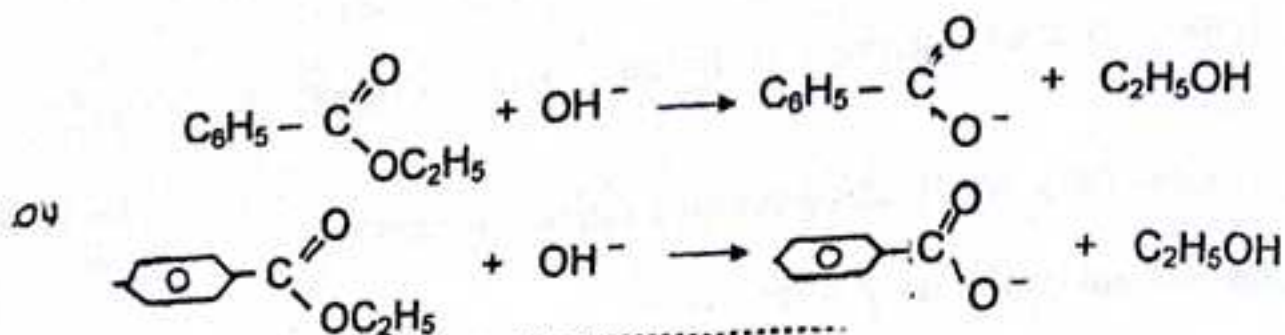
A comporte un cycle, d'où sa formule développée :



3°) Formule et nom de l'ester E.



Equation-bilan de la réaction de saponification :



Problème 11 : (Sujet du Bac, Reims 1992).

On fait réagir l'acide éthanoïque sur un alcool A, saturé non cyclique. L'ester B obtenu a une masse molaire $M = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1°) Déterminer la formule brute de l'ester B.

2°) Déterminer la formule brute de l'alcool A. Ecrire les formules semi-développées possibles et préciser les noms correspondants.

3°) On réalise par ailleurs l'oxydation ménagée de l'alcool A par une solution acidifiée de permanganate de potassium, le produit obtenu ne colore pas le réactif de schiff.

a) Quelle est la nature exacte de l'alcool A ?

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool A par l'ion permanganate en milieu acide.

Résolution

1°) **Formule brute de l'ester B.**

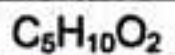
La formule générale d'un ester est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Sa masse molaire est :

$$M = 14n + 32 \iff n = \frac{M_r - 32}{14} = \frac{102 - 32}{14} = 5$$

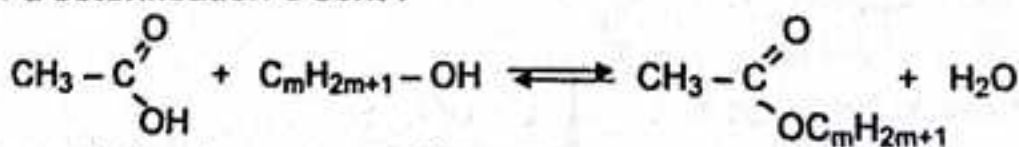
$n = 5$

La formule brute de l'ester B est donc :



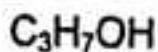
2°) **Formule brute de l'alcool A.**

La réaction d'estérification s'écrit :

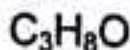


On a donc : $m + 2 = 5 \iff m = 3$

D'où la formule brute de l'alcool :



ou



Formule semi-développées possibles de A.

Deux alcools répondent à cette formule brute :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: propanol-1 (alcool primaire) ;

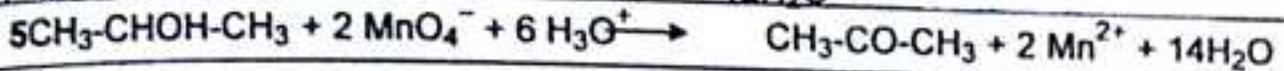
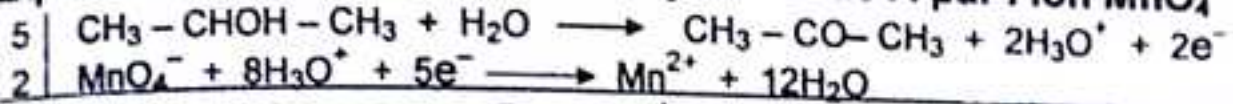
$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: propanol-2 (alcool secondaire).

3°) Nature exacte de A.

Le test négatif avec le réactif de Schiff, indique que le produit de l'oxydation est une cétone. Donc A est un alcool secondaire : le propanol-2 :



b) Equation-bilan de la réaction d'oxydation de A par l'ion MnO_4^- .



Problème 12 : (Extrait du Bac C-E, Lyon 1988).

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

1°) Calculer la concentration C_A de la solution acide.

2°) En déduire la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.

Résolution

1°) Concentration C_A de la solution acide.

La réaction acido-basique s'écrit :



$$\text{A l'équivalence : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 8,4}{10} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_A = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

2°) Formule et nom de l'acide A.

La masse molaire de A est donnée par :

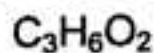
$$C_A = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow M = \frac{m}{C_A \cdot V} = \frac{3,11}{4,2 \cdot 10^{-2} \times 1} = 74,04 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M \approx 74 \text{ mol}^{-1}$$

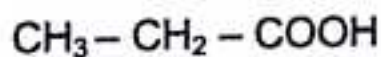
La formule brute de l'acide étant $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$, sa masse molaire est :

$$M = 14n + 46 \Rightarrow n = \frac{M - 46}{14} = \frac{74 - 46}{14} = 2 \Rightarrow n = 2$$

La formule brute de A est donc :



Sa formule semi-développée est :



(acide propanoïque).

1°) Un ester contient 36,4% en masse d'oxygène. Trouver la formule brute de cet ester. Indiquer les formules semi-développées possibles et les noms des esters correspondants.

2°) Une masse $m = 13,2$ g de cet ester est saponifié par une solution d'hydroxyde de sodium. On obtient une masse $m_1 = 9$ g d'un alcool A et un corps B. Déterminer la formule brute de cet alcool. Peut-on identifier l'alcool et l'ester ?

3°) On fait subir cet alcool une oxydation ménagée. On obtient un corps C qui donne un précipité avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, mais qui est sans action sur la liqueur de Fehling. En déduire le nom de l'alcool et le nom de l'ester qui a été saponifié. Ecrire l'équation de la réaction de saponification de l'ester. Donner le nom du corps B.

Réponses : 1°) $C_4H_8O_2$; 4 esters possibles ; 2°) A : $C_3H_7 - OH$; non

3°) alcool : $CH_3 - CHOH - CH_3$ (propanol-2) ; ester : $H - COOCH - C_2H_5$
 ester : $H - COOCH - C_2H_5$ CH_3

..... Résolution

1°) Formule brute de l'ester.

La formule générale d'un ester peut s'écrire : $C_nH_{2n}O_2$

Sa masse molaire est : $M = 14n + 32$.

Le pourcentage en masse d'oxygène est tel que :

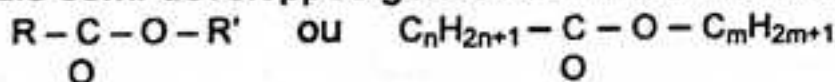
$$\frac{\% O}{M_O} = \frac{100}{M} \iff \frac{36,4}{32} = \frac{100}{14n + 32} \iff n = 4$$

La formule brute de l'ester est donc :



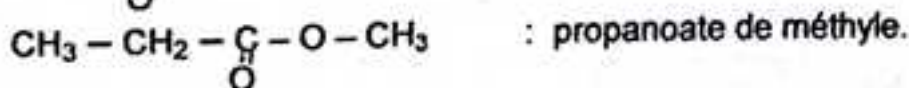
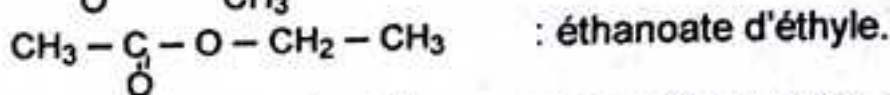
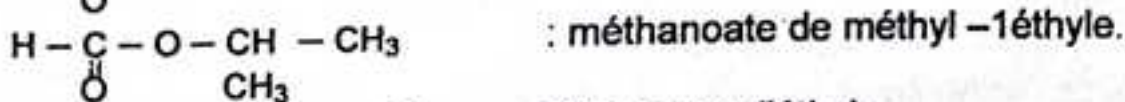
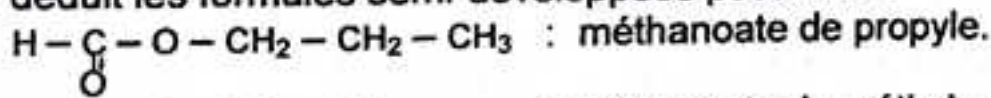
Formules semi-développées de l'ester.

La formule semi-développée générale d'un ester s'écrit :



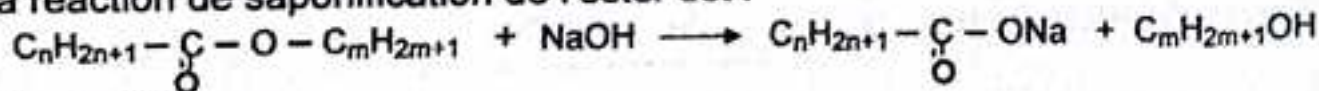
Ici on a : $n + m = 3$

On en déduit les formules semi-développées possibles :



2°) Détermination de la formule brute de l'alcool A.

La réaction de saponification de l'ester est :



D'après l'équation :

$$n_E = n_A \iff \frac{m}{M_E} = \frac{m_1}{14m + 18} \iff \frac{13,2}{88} = \frac{9}{14m + 18}$$

Soit : $14m + 18 = 60 \implies m = 3$

L'alcool cherché a pour formule brute : C_3H_7OH

Identification de l'alcool A et de l'ester.

On ne peut identifier ni l'alcool ni l'ester car deux alcools différents répondent à cette formule brute :

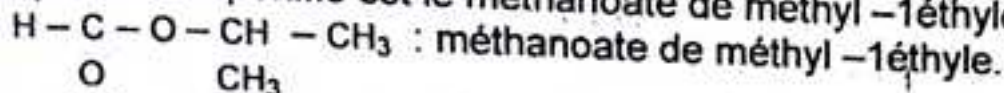
le propanol -1 : $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ (alcool primaire) ;

et le propanol -2 : $CH_3 - CHOH - CH_3$ (alcool secondaire).

3°) Identification de l'alcool A et de l'ester.

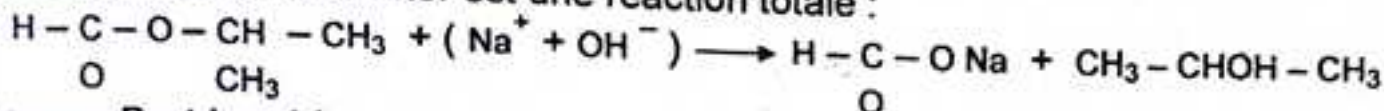
Le corps C (produit de l'oxydation de A) donne un précipité avec la D.N.P.H. , mais ne réagit pas sur la liqueur de Fehling, c'est donc une cétone. L'alcool A est un alcool secondaire. Il s'agit du propanol -2 : $CH_3 - CHOH - CH_3$.

L'ester qui a été saponifié est le méthanoate de méthyl -1éthyle :



Equation de la reaction de saponification.

La saponification de l'ester est une réaction totale :



Le corps B est le méthanoate de sodium de formule : $\begin{array}{c} H - C - ONa \\ | \\ O \end{array}$

Problème 14 : (Sujet du Bac, SE, Guinée 2002).

On traite 10 g d'un acide carboxylique A, de masse molaire $M_A = 60 \text{ g/mol}$, par du chlorure de thionyle $SOCl_2$. On obtient un composé liquide B.

1°) Ecrire l'équation de la réaction ; nommer les composés A et B.

Déterminer la masse de composé B obtenu

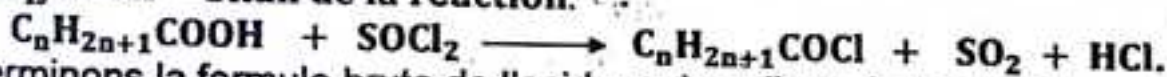
2°) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de B. Donner les caractéristiques de cette réaction et les précautions à prendre.

3°) Quel composé C obtient-on par action de B sur le propanol -1 ?

Est-il possible de fabriquer C directement à partir de A ? Si oui, comparer les deux procédés d'obtention de C.

Résolution

1°) Equation - bilan de la réaction.



Déterminons la formule brute de l'acide carboxylique A et celle B.

La masse molaire de A est :

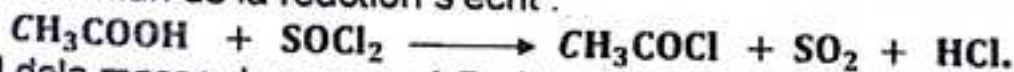
$$M = 14n + 46 \implies n = \frac{M-46}{14} = \frac{60-46}{14} \implies n = 1$$

On en déduit :

A : CH_3COOH acide éthanoïque.

B : CH_3COCl : chlorure d'éthanoyle.

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



Calcul de la masse du composé B obtenu

D'après l'équation-bilan de la réaction :

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

$$\text{AN: } m_B = 78,5 \times \frac{10}{60} = 13,08 \text{ g}$$

d' où

$$m_B \approx 13,1 \text{ g}$$

2°) Equation – bilan de la réaction d'hydrolyse de B.



Caractéristiques de la réaction.

Cette réaction est rapide, totale et exothermique.

Précautions à prendre : manipuler sous la hotte et avec les matériels secs, des gants et des lunettes.

3°) Composé C obtenu par action de B sur le propanol – 1.

L'action de B sur le propanol – 1, est une estérification indirecte, d'équation-bilan :



Le composé C obtenu est : éthanoate de propyle.

Obtention de C à partir de A.

La réaction est une estérification directe, d'équation-bilan :



Caractéristiques des deux réactions.

Estérification directe	lente	limitée	athermique
Estérification indirecte	rapide	totale	exothermique

Problème 15.

Un savon est constitué par 65 % de palmitate de sodium et le reste d'oléate de sodium.

1°) Ecrire les équations de la réaction de formation de ce savon.

2°) Quelle quantité de graisse sera nécessaire pour l'obtention de 8 kg de savon ?

3°) Quel volume d'une solution centinormale de soude faut-il pour la saponification ?

4°) On fait agir ce savon sur le sulfate de zinc. Formuler la réaction.

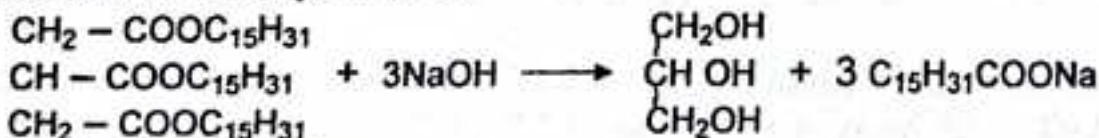
Réponses : 2°) 7,72 kg ; 3°) $v = 2,75 \text{ cm}^3$.

Résolution

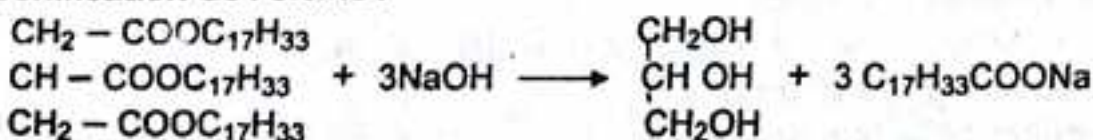
1°) Equations de la réaction de formation du savon.

La réaction est une saponification de deux triesters :

- Saponification de la palmitine :



- Saponification de l'oléine :



2°) Calcul de la quantité de graisse nécessaire.

La masse de palmitate de sodium est :

$$x = \frac{8 \times 65}{100} = 5,20 \text{ kg} \iff x = 5,20 \text{ kg}$$

La masse d'oléate de sodium est :

$$y = 8 - 5,20 = 2,80 \text{ kg} \iff y = 2,80 \text{ kg}$$

La masse de palmitine employée est :

$$m_1 = \frac{1}{3} \cdot M_1 \times \frac{x}{M_p} = \frac{1}{3} \times 806 \times \frac{5,20}{278} = 5,02 \text{ kg} \quad m_1 = 5,02 \text{ kg}$$

La masse d'oléine employée est :

$$m_2 = \frac{1}{3} \cdot M_2 \times \frac{y}{M_o} = \frac{1}{3} \times 884 \times \frac{2,80}{304} = 2,70 \text{ kg} \quad m_2 = 2,70 \text{ kg}$$

La quantité de graisse nécessaire pour la saponification est donc :

$$m = m_1 + m_2 = 5,02 + 2,70 = 7,72 \text{ kg}$$

$$m = 7,72 \text{ kg}$$

3°) Calcul du volume de soude employée.

La normalité de la solution de soude est :

$$N = \frac{m'}{Eq.V} \iff V = \frac{m'}{Eq.N}$$

Déterminons la masse de la soude employée.

- La masse de soude nécessaire pour la saponification de la palmitine est :

$$x_1 = \frac{5,20 \times 40}{278} = 0,74 \text{ kg} \iff x_1 = 0,74 \text{ kg}$$

- La masse de soude nécessaire pour la saponification de l'oléine est :

$$x_2 = \frac{2,80 \times 40}{304} = 0,36 \text{ kg} \iff x_2 = 0,36 \text{ kg}$$

La masse totale de soude employée est donc :

$$m' = 0,70 + 0,36 = 1,10 \text{ kg} \iff m' = 1,10 \text{ kg}$$

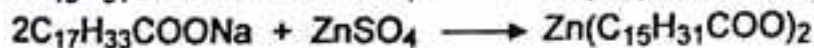
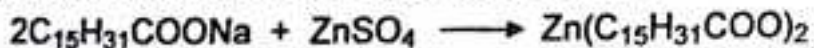
Le volume de soude employé est alors :

$$V = \frac{1,10 \times 10^3}{40 \times 10^{-2}} = 2,75 \cdot 10^3 \text{ l}$$

d' où

$$V = 2,75 \cdot 10^3 \text{ l}$$

4°) Réaction du savon sur le sulfate de zinc.



.....
Problème 16.

On traite par une lessive concentrée de soude en excès, à chaud, un corps gras contenant en masse 60 % de la stéarine et 40 % de l'oléine. Après plusieurs heures de cuisson, on ajoute au mélange de l'eau fortement salée (relargage) et l'on voit se former un solide blanc-jaunâtre qui surnage et que l'on recueille.

1°) Quelle est la nature de ce solide ? Que s'est-il passé dans la solution ?

2°) Quelle masse de savon peut-on produire à partir d'une tonne de ce corps gras ? Quelle est la masse de soude nécessaire ?

3°) Aurait-on pu repeter les opérations précédentes en utilisant de la potasse à la place de la soude ?

..... **Solution abrégée**

1°) **Action de la soude sur les corps gras.**

On obtient le stéarate et l'oléate de sodium qui forment le savon.

2°) **Masse de savon produit.**

$$m_{\text{savon}} = 1031 \text{ kg}$$

Masse de soude nécessaire.

$$m_{\text{NaOH}} = 135,2 \text{ kg}$$

3°) **Remplacement de la soude par la potasse.**

On obtient les savons de potasse : $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ et $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$;

mais le relargage par l'eau salée est impossible, car l'ion Na^+ apporté par l'eau salée déplacerait le potassium et l'on obtient des savons de soude.

.....
Problème 17.

On a traité 2 g d'un corps gras X chaud par 500 mg de soude (NaOH). L'opération achevée, on constate qu'il reste 229 mg de soude non entrée en réaction.

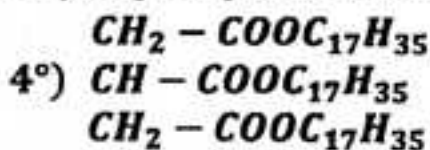
1°) Que s'est-il passé ?

2°) Quelle masse de glycérine pourra-t-on extraire par saponification d'une tonne de X ?

3°) Quelle masse d'acide gras pourra-t-on extraire par hydrolyse complète d'une tonne de X ?

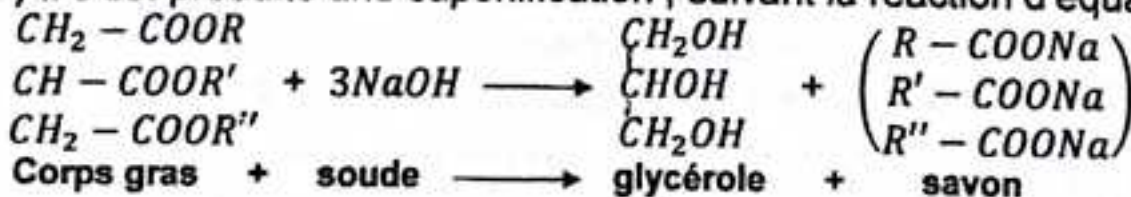
4°) En supposant que ce corps gras ne renferme qu'une seule espèce d'acide saturé, déterminer la formule semi-développée et le nom du corps gras X.

Réponses : 1°) *Saponification de X* ; 2°) $m_{\text{Gly}} = 103,8 \text{ kg}$; 3°) $m_{\text{Acide}} \approx 957 \text{ kg}$;



..... **Résolution**

1°) Il s'est produite une saponification, suivant la réaction d'équation-bilan :



2°) **Calcul de la masse de glycérine.**

Déterminons d'abord la masse molaire du corps gras X.

La masse de soude entrée en réaction est :

$$m_{\text{NaOH}} = 500 - 229 = 271 \text{ mg}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 271 \text{ mg}$$

D'après l'équation de la réaction :

$$n_X = \frac{1}{3} n_{NaOH} \iff \frac{m_X}{M} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m_{NaOH}}{40} \iff M = \frac{3 \times 40 \times m_X}{m_{NaOH}}$$

$$M = \frac{3 \times 40 \times 2}{0,271} = 885,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \iff M \approx 886 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Déterminons maintenant la masse de glycérine (ou glycérol) obtenu.

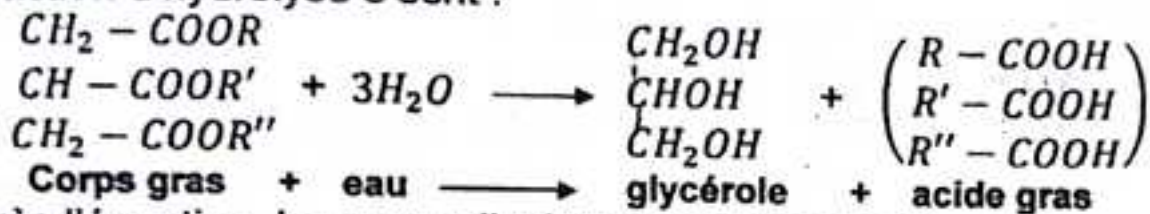
On a : $n_{Gly} = n_X \iff m_{Gly} = M_{Gly} \times \frac{m_X}{M_X} = 92 \times \frac{10^3}{886} = 103,8 \text{ kg}$

d' où

$$m_{Gly} = 103,8 \text{ kg}$$

3°) Calcul de la masse d'acide gras.

La réaction d'hydrolyse s'écrit :



D'après l'équation, la masse d'acide gras obtenu est :

$$m_A = M_A \times \frac{m_X}{M_X}$$

Déterminons la masse molaire de l'acide gras :

On a ; $M_A = R + R' + R'' + 135$

Or : $M = R + R' + R'' + 173$

$$R + R' + R'' = M - 173$$

Soit : $R + R' + R'' = 713 \text{ g}$

d' où $M_A = 848 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse d'acide gras obtenu est donc :

$$m_A = M_A \times \frac{m_X}{M_X} = 848 \times \frac{10^3}{886} = 957,1 \text{ kg}$$

d' où

$$m_A = 957,1 \text{ kg}$$

4°) Formule semi-développée et nom du corps gras X.

Le corps gras X ne renfermant qu'une seule espèce d'acide :

$$R = R' = R'' , \text{ donc : } 3R = 713 \iff R = \frac{713}{3} = 237,66 \text{ g}$$

Soit $R \approx 238 \text{ g}$

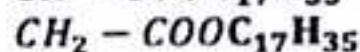
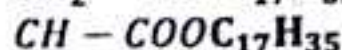
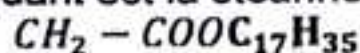
L'acide étant saturé R est radical alkyle : $-C_nH_{2n+1}$.

Donc : $14n + 1 = 238 \iff n = \frac{238-1}{14} = 16,9$

d' où $n = 17$

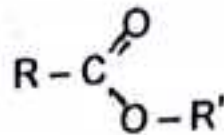
L'acide gras correspondant est l'acide stéarique : $C_{17}H_{35} - COOH$

Le corps gras correspondant est la stéarine de formule semi-développée :



Problème 18 : (Sujet du Bac D, La Réunion 1986).

Un ester A a pour formule :



R et R' étant des radicaux alkyles $-C_nH_{2n+1}$.

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

Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.

1°) Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2°) Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse $m = 1,5 \text{ g}$ que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 2 \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé $V = 12,5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium

a) Quelle est la masse molaire du composé B ?

b) Donner sa formule semi-développée et son nom.

3°) a) Le composé C a pour formule $C_4H_{10}O$. Donner ses différents isomères.

b) En déduire les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donner dans chaque cas le nom envisagé de l'ester.

4°) L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H. un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de schiff.

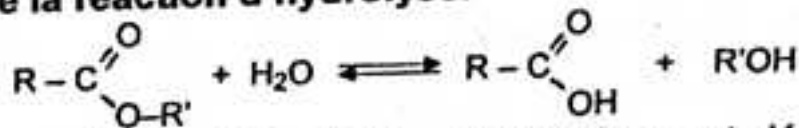
a) Quels sont la formule semi-développée et le nom de D ?

b) Quel est le composé C ?

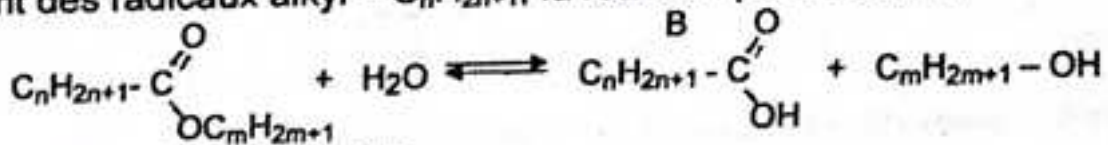
c) Donner maintenant la formule semi-développée de l'ester.

Résolution

1°) Equation de la réaction d'hydrolyse.

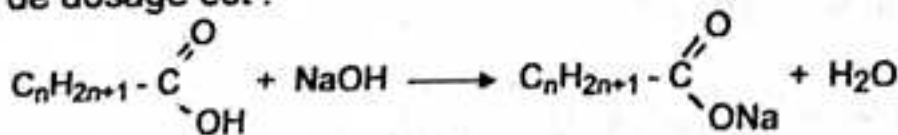


R et R' étant des radicaux alkyl $-C_nH_{2n+1}$, la réaction peut s'écrire :



2°) Masse molaire du composé B.

La réaction de dosage est :



A l'équivalence :

$$n_B = C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \implies n_B = C_b \cdot V_b = 2 \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'autre part :

$$n_B = \frac{m}{M_B} \implies M_B = \frac{m}{n_B} = \frac{1,5}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

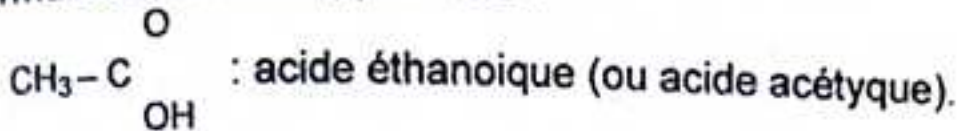
$M_B = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

b) Formule semi-developpée et nom de l'acide B.

La formule générale des acides carboxyliques étant $C_nH_{2n+1}-COOH$, sa masse molaire est :

$$M_B = 14n + 46 \implies n = \frac{M_B - 46}{14} = \frac{60 - 46}{14} = 1 \implies n = 1$$

D'où la formule semi-developpée de B :



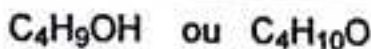
3°) a) Formule brute et isomères de C.

La masse molaire de l'ester est :

$$M_E = 14(n + m) + 46 \implies n + m = \frac{M_E - 46}{14} = \frac{116 - 46}{14} = 5$$

$$n + m = 5 \implies m = 5 - n = 5 - 1 = 4 \implies m = 4$$

D'où la formule brute de C :



Différents isomères de C.

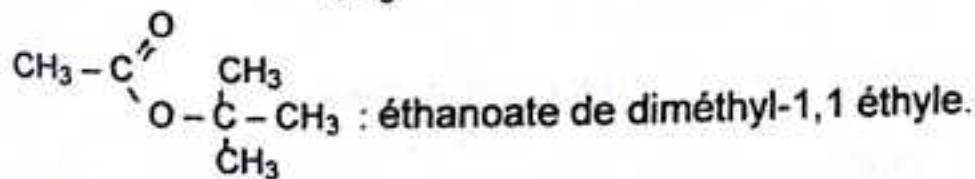
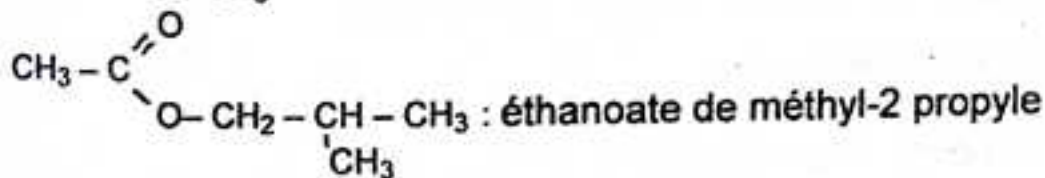
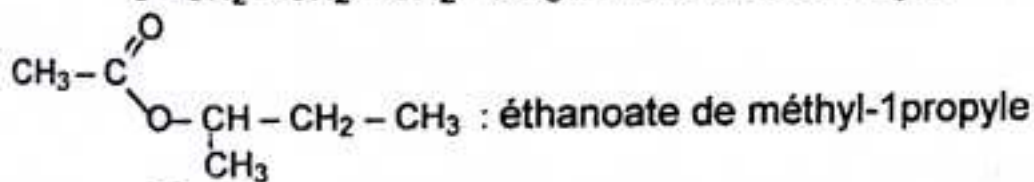
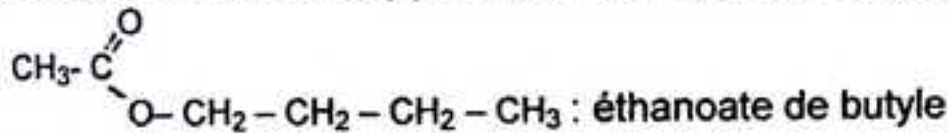
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$: butanol-1 (alcool primaire).

$CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$: butanol-2 (alcool secondaire)

$CH_3-CH_2-CH_2OH$: méthyl-2 propanol-1 (alcool primaire)

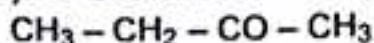
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C} - \text{CH}_3$: méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire)

b) Formules semi-developpées possibles pour l'ester.



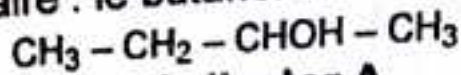
4°) a) Formule semi-developpée et nom de D.

Le composé D donne un précipité jaune avec la D.N.P.H. et est sans action sur le réactif de Sciff : c'est donc une cétone (produit de l'oxydation d'un alcool secondaire : le butano-2). D est la butanone, de formule semi-developpée :



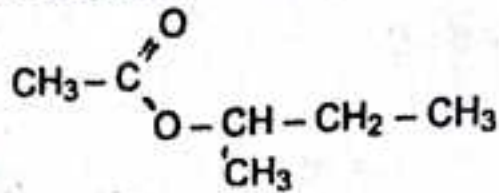
b°) Nature du composé C.

Seul un alcool secondaire peut donner une cétone par oxydation ménagée :
C est un alcool secondaire : le butanol-2 :



c) Formule semi-développée de l'ester A.

A est l'ester de l'acide éthanique et du butanol-2, d'où la formule semi-développée de A :



AMINES ET AMIDES.

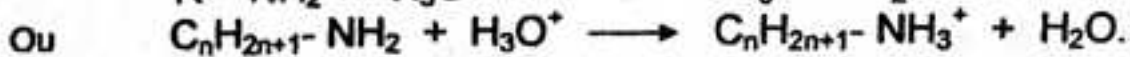
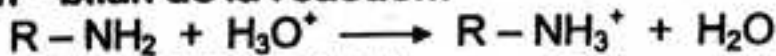
Problème 19.

Dans une solution contenant 0,59 g d'une monoamine primaire saturée, on verse 20 ml d'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol.l⁻¹ pour obtenir l'équivalence.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine et l'acide.
- Calculer la masse moléculaire de l'amine. En déduire sa formule molaire.
- Quels sont les formules semi-développées et les noms des composés compatibles avec cette formule moléculaire ?

Résolution

a) Equation - bilan de la réaction.



b) Masse molaire et formule moléculaire de l'amine.

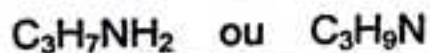
A l'équivalence :

$$n_A = n_B \implies C_A \cdot V_A = \frac{m}{M} ; \text{ d'où } \boxed{M = \frac{m}{C_A \cdot V_A}}$$

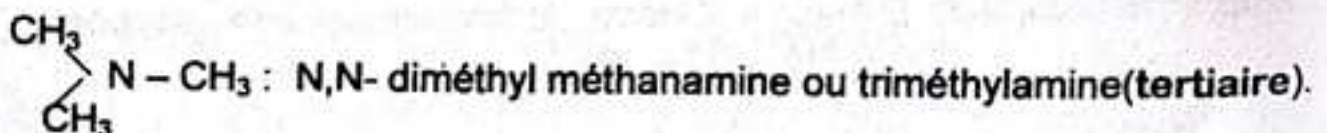
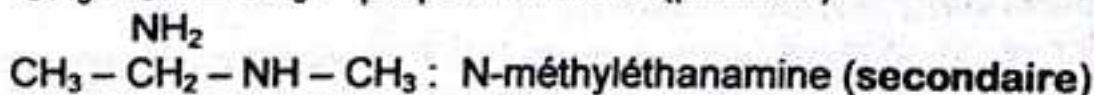
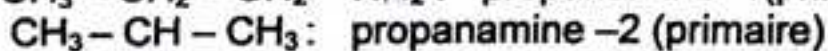
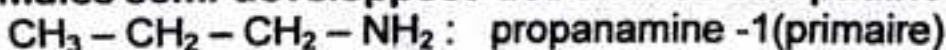
$$\text{AN : } M = \frac{0,59}{0,5 \times 20 \cdot 10^{-3}} = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \implies \boxed{M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{D'autre part : } M = 14n + 17 \implies n = \frac{M - 17}{14} = \frac{59 - 17}{14} = 3$$

D'où la formule moléculaire de l'amine :



c) Formules semi-développées des amines compatibles.



Problème 20.

Une amine aliphatique A, à chaîne carbonée saturée, contient en masse 19,2% d'azote.

1°) Quelle est sa formule brute ?

2°) Ecrire la formule développée et indiquer le nom des amines correspondant à cette formule brute.

Sachant que A est chirale, identifier A ; représenter ses stéréoisomères.

3°) On dissout 1,46 g de A dans de l'eau distillée pour préparer 250 ml de solution. Le pH de la solution alors obtenue est 11,8. En déduire la constante d'acidité du couple AH^+ / A .

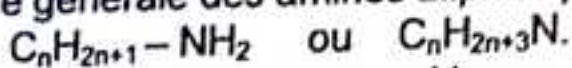
4°) Parmi les isomères de A, l'un d'eux B est sans réaction avec le chlorure de benzoyle ; identifier B.

5°) On dissout 1,46 g de B dans de l'eau distillée pour préparer 50 ml de solution. Le pH de la solution ainsi obtenue est 11,8. En déduire la constante d'acidité du couple BH^+ / B . Conclure.

Résolution

1°) Formule brute de l'amine A.

La formule générale des amines aliphatiques saturées est :

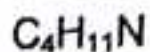


$$\text{On a : } \%N = \frac{14}{M} \times 100 \implies M = \frac{14}{N} \times 100 = \frac{14}{19,2} \times 100 = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

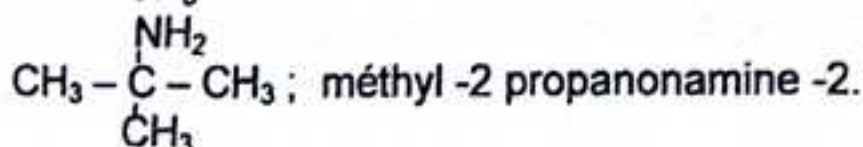
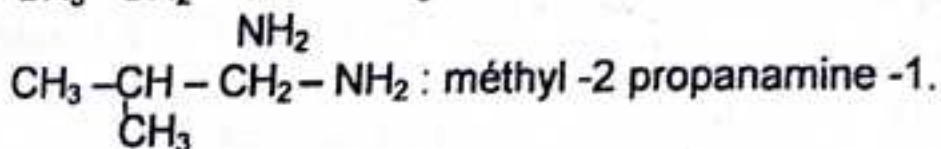
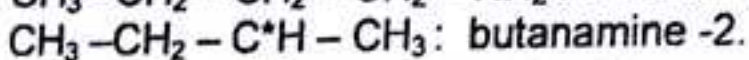
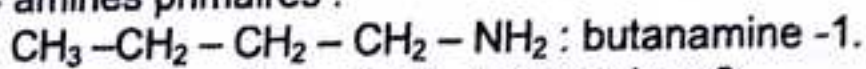
$$\text{D'autre part : } M = 14n + 17 \implies n = \frac{M-17}{14} = \frac{73-17}{14} = 4$$

D'où la formule brute de A :

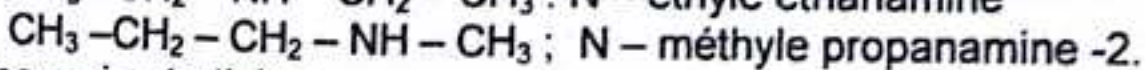
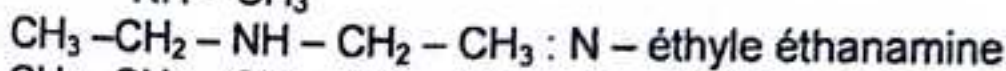
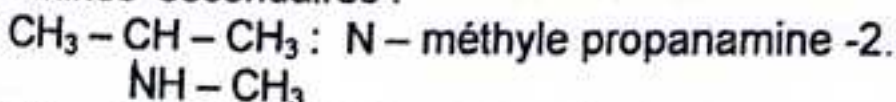


2°) Formules semi-développées et noms des amines isomères.

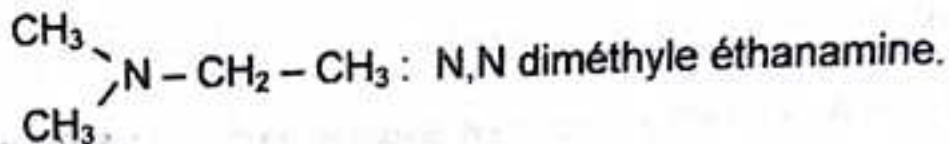
4 amines primaires :



3 amines secondaires :

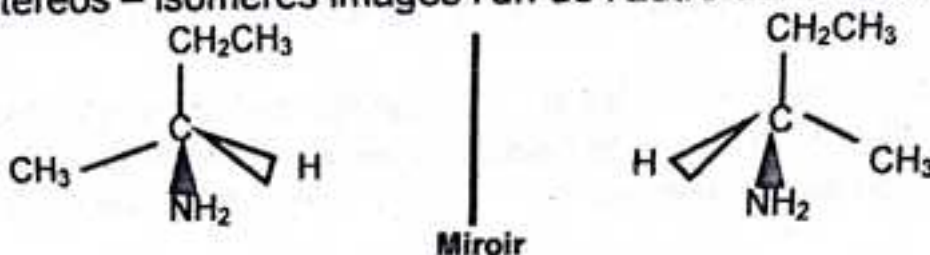


Une amine tertiaire :



Stereo-isomères de A.

La butanamine -2 contient un carbone asymétrique, elle est donc chirale. Elle admet deux stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir plan.



3°) Constante d'acidité du couple acide / base.

$$C = \frac{m}{M.V} \rightleftharpoons C = 8.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$k_A \approx 1,9.10^{-11}$$

$$pK_A = 10,7$$

4°) Identifications B.

L'amine B ne réagit pas avec le chlorure de benzoyle, il s'agit d'une amine tertiaire : la N,N-diméthyle éthanamine

5°) Constante d'acidité du couple BH^+ / B .

$$C = \frac{m}{M.V} \rightleftharpoons C = 0,4. \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$k_A = 9,9.10^{-11}$$

$$pK_A \approx 10$$

La base la plus forte est celle dont le pK_A est le plus grand.
A est une base plus forte que B.

.....
Problème 21 : (Sujet du Bac D, Bordeaux 1987).

On considère une mono-amine primaire saturée B contenant 23,7% en masse d'azote. On notera HB^+ son acide conjugué.

- 1°) a) Ecrire la formule générale d'une amine primaire saturée comportant x atomes de carbone, puis la mettre sous la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$. Exprimer y en fonction de x.
- b) Déterminer x pour l'amine B à partir du pourcentage d'azote et de la formule générale obtenue en a).
- c) Donner les formules semi-développées possibles de B et donner leur nom.
- d) Identifier B, sachant que l'atome de carbone relié à N est lié à deux autres atomes de carbone.

2°) On donne le pK_A des couples acide/base suivants :

$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $pK_1 = 9,2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: $pK_2 = 4,6$; HB^+ / B : $pK_3 = 10,7$.

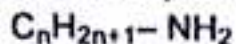
Classer les amines par force basique croissante.

Classer les acides conjugués par force acide croissante.

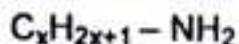
.....**Résolution**.....

1°) Formule générale des amines primaires.

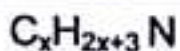
Une amine primaire saturée a pour formule générale :



En désignant par x le nombre d'atomes de carbone, on obtient :



D'où la formule brute C_xH_yN :



avec

$$y = 2x + 3$$

N.B : Cette formule brute est valable pour toutes les amines saturées aliphatiques (primaires, secondaires et tertiaires).

b) Déterminons x pour l'amine B.

Le pourcentage en masse d'azote est :

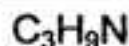
$$\%N = \frac{14}{M} \times 100 \quad \text{ou} \quad \frac{14}{\%N} = \frac{M}{100}$$

La masse molaire de l'amine est :

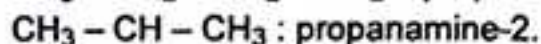
$$M = 14x + 3 + 14 \implies M = 14x + 17$$

alors : $\frac{14}{23,7} = \frac{14x + 17}{100} \implies x = 3$

D'où la formule brute de l'amine B :

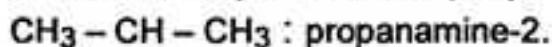


c) Formules semi-développées possibles de B leurs noms.



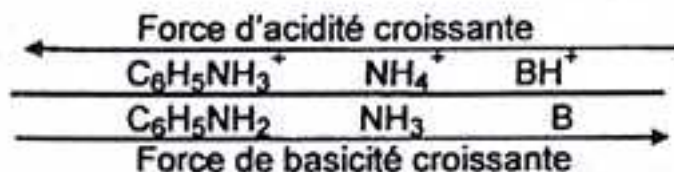
d) Formule exacte de l'amine B.

L'atome de carbone relié à N étant lié à deux autres atomes de carbone, il apparaît immédiatement que B est la propanamine-2 :



2°) Classement des amines et des acides conjugués.

La base la plus forte est celle dont le pK_A est le plus grand ; d'où le classement :



.....**Problème 22.**

1°) Quelle est la formule générale C_xH_yN d'une amine aromatique ne comportant qu'un seul cycle. Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atome de carbone qui ne font pas partie du cycle.

2°) La microanalyse d'une telle amine fournit pour l'azote un pourcentage en masse de 13,08 %.

a) Déterminer n.

b) Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms

3°) L'un de ces isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par le chlorure d'éthanoyle ?

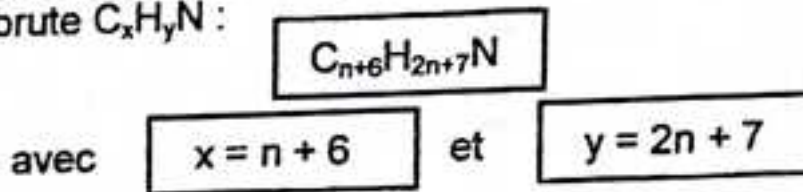
Quelle quantité minimale d'amine faut-il utiliser pour qu'elle réagisse totalement sur 0,1 mol de chlorure d'éthanoyle ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Résolution

1°) Formule générale des amines aromatique à un seul cycle.

Une telle amine a pour formule : $C_6H_5 - NH - C_nH_{2n+1}$

D'où la formule brute C_xH_yN :



2°) a) Déterminons n.

Le pourcentage en masse d'azote est :

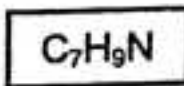
$$\%N = \frac{14}{M} \times 100 \quad \text{ou} \quad \frac{14}{\%N} = \frac{M}{100}$$

La masse molaire de l'amine est :

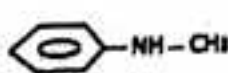
$$M = 14n + 6 \times 12 + 7 + 14 \implies M = 14n + 93$$

$$\text{Alors : } \frac{14}{13,08} = \frac{14n + 93}{100} \implies n = 1$$

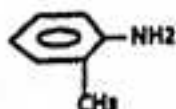
D'où la formule brute de l'amine :



b) Formules développées des divers isomères.



N-methyl aniline



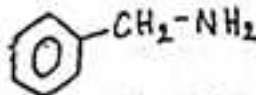
methyl-2 aniline



methyl-3 aniline



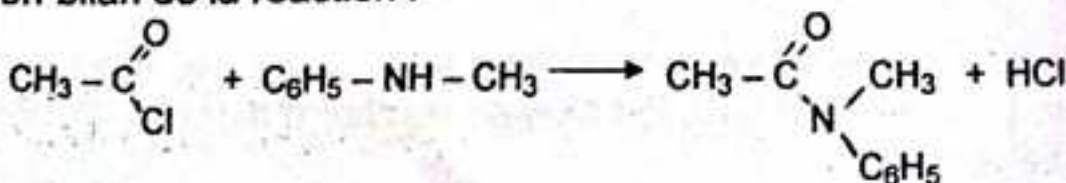
methyl-4 aniline



Phényl méthylamine.

3°) Action du chlorure d'éthanoyle sur l'amine.

Equation-bilan de la réaction :



Produits obtenus : N,N méthyl phényl éthanamide et acide chlorhydrique.

Quantité minimale d'amine utilisée.

D'après l'équation-bilan :

$$n_A = 0,1 \text{ mol}$$

Problème 23.

1°) Une solution commerciale d'ammoniac contient 250 g par litre de gaz anhydre. Calculer la masse d'acide acétique pur nécessaire qu'il faut faire réagir sur 0,5 litre de solution d'ammoniac pour préparer de l'acétate d'ammonium.

2°) La solution obtenue est évaporée de manière à obtenir l'acétate d'ammonium solide. Quelle masse en obtient-on ?

3°) L'acétate d'ammonium solide est chauffé à 210°C pendant une heure. Il se forme de l'acétamide et le rendement de la réaction est 90 %.

Ecrire l'équation de la réaction et calculer la masse d'acétamide produite.

4°) Montrer que l'on peut également préparer l'acétamide en faisant réagir sur l'ammoniac, soit l'anhydride, soit le chlorure d'acyle, soit l'acétate d'éthyle.

Résolution

1°) Masse d'acide acétique nécessaire.

L'équation-bilan de la réaction :



D'après l'équation : $n_A = n_{\text{NH}_3} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}$

D'où
$$m_A = M_A \times \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}$$

AN : $m_{\text{NH}_3} = 0,5 \times 250 = 125 \text{ g}$;

alors : $m_A = 60 \times \frac{125}{17} = 441,17 \text{ g} \Rightarrow m_A \approx 441 \text{ g}$

2°) Masse d'acétate d'ammonium.

D'où $m_{A'} = M_{A'} \times \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} \Rightarrow m_{A'} = 556 \text{ g}$

3°) Equation de la réaction de formation de l'acétamide.

L'acétate d'ammonium chauffé à 210 °C se décompose en acétamide et en eau qui s'évapore suivant la réaction :



Calcul de la masse de l'acétamide

Le rendement de l'opération étant $r = 90 \%$, on obtient :

$$m = M \times \frac{r \cdot m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} \Rightarrow m = 390 \text{ g}$$

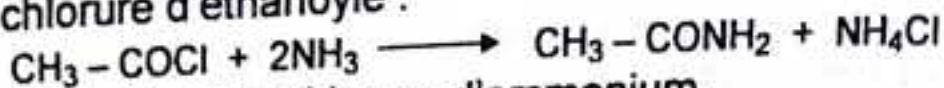
4°) Formation de l'acétamide.

- A partir de l'anhydride éthanique



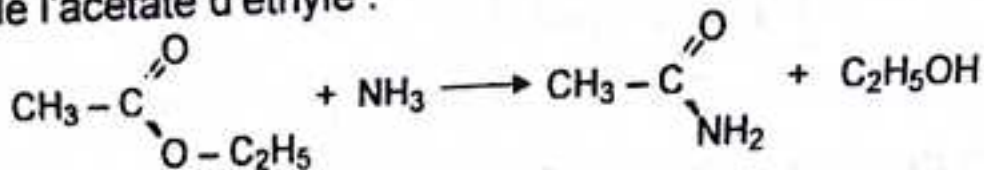
On obtient l'acétamide et l'acétate d'ammonium.

- A partir du chlorure d'éthanoyle :



On obtient l'acétamide et le chlorure d'ammonium.

- A partir de l'acétate d'éthyle :



On obtient de l'acétamide et de l'éthanol.

ACIDES α - AMINES ET PROTEINES.

Problème 24 ; (Extrait du Bac SM, Guinée 1998).

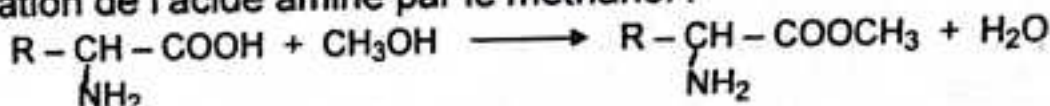
Une solution contient un acide α -aminé inconnu, dont la molécule contient un radical monovalent R ne comportant pas de liaisons multiples. On bloque sa fonction acide par action du méthanol. On prélève 20 ml de la solution que l'on dose jusqu'à l'équivalence par 5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,05 mol/l. On sait que, par ailleurs 100 ml de solution aminée contiennent 0,111 g de l'acide aminé inconnu. Déterminer la formule semi-développée et le nom de cet acide aminé.

Résolution

Formule semi-développée et nom de l'acide aminé.

Ecrivons les équations des réactions effectuées :

- Estérification de l'acide aminé par le méthanol :



- Dosage de l'acide par la soude :



Déterminons la masse molaire de l'acide aminé.

A l'équivalence :

$$n_A = n_B \implies n_A = C_B \cdot V_B = 5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3}$$

$$n_A = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{D'autre part : } n_A = \frac{m}{M} \implies M = \frac{m}{n_A}$$

On sait par ailleurs que :

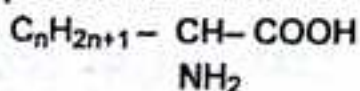
$$\begin{array}{l} 100 \text{ ml} \longrightarrow 0,111 \text{ g} \\ 20 \text{ ml} \longrightarrow m \end{array} \implies m = \frac{20 \times 0,111}{100} = 222 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$m = 222 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

La masse molaire de l'acide est donc :

$$M = \frac{m}{n_A} = \frac{222 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 88,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \implies M \approx 89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

R ne comportant pas de liaisons multiples, la formule de l'acide α -aminé est :

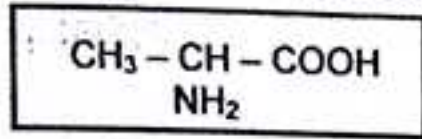


sa masse molaire est :

$$M = 14n + 74 \implies n = \frac{M - 74}{14} = \frac{89 - 74}{14} = 1$$

$$n = 1$$

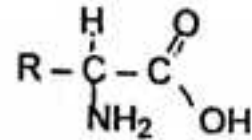
D'où la formule semi-développée de l'acide α -aminé :



Son nom est : acide amino - 2 propanoïque ou alanine.

Problème 25 : (sujet du Bac, D, Lile 1984.)

Soit un α -aminoacide A dont la formule générale est :



où R est un radical alkyle ramifiée saturée.

1°) On réalise une décarboxylation qui se solde par l'élimination d'une molécule de dioxyde de carbone et par la formation d'une amine B.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction et indiquer la classe de B.

2°) On dissout une masse $m = 131$ mg de B dans un peu d'eau.

Ecrire l'équation de la réaction entre B et l'eau.

3°) Sur la solution obtenue, on fait réagir une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration C_A est $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ jusqu'à l'équivalence, atteinte pour un volume $V_A = 12,0 \text{ cm}^3$. Déterminer le nombre de moles de B ayant réagi. En déduire la masse molaire de B, sa formuler brute et sa formule développée plane.

4°) Donner une formule développée plane ainsi que le nom l' α -aminoacide A.

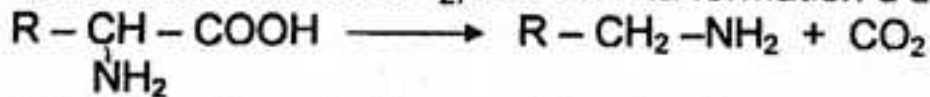
5°) Montrer que la molécule de A est chirale, dessiner ses configurations D et L selon la représentation de Fischer.

6°) Indiquer les trois espèces chimiques dérivées de A qui coexistent en solution dans l'eau.

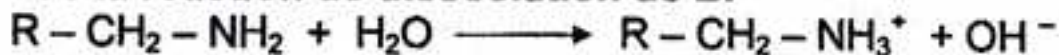
.....Résolution

1°) **Equation-bilan de la réaction de décarboxylation.**

L'élimination d'une molécule de CO_2 , conduit à la formation d'une amine primaire :

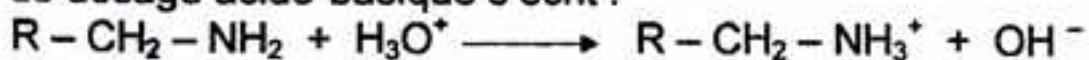


2°) **Equation de la réaction de dissociation de B.**



3°) **Calcul du nombre de moles de B ayant réagi.**

La réaction de dosage acido-basique s'écrit :



A l'équivalence :

$$n_B = n_A = C_A \cdot V_A \implies n_B = 1,5 \cdot 10^{-1} \times 12 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\boxed{n_B = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Calcul de la masse molaire de B.

EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSES.

Problème 1.

1°) L'analyse d'un composé organique A ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a fourni les résultats suivants : on a opéré sur 0,3726g de matière et on a obtenu 0,8859 g de gaz carbonique et 0,4527 g d'eau. D'autre part, la substance a pour densité de vapeur 2,55. Quelle est sa composition centésimale et sa formule moléculaire.

2°) Ecrire les formules semi-développées des divers isomères de A.

3°) Parmi les molécules précédentes, quelles sont celles qui présentent l'énantiométrie ?

Réponses : 1°) %C = 64,84 % ; %H = 13,50 % ; %O = 21,66 % ; $C_4H_{10}O$;

2°) Formules semi-développées et noms des isomères de $C_4H_{10}O$.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$: butanol -1 (alcool primaire)

$CH_3 - CH - CH_2OH$: méthyl -2 propanol -1 (alcool primaire)

CH_3

$CH_3 - CH_2 - C^*HOH - CH_3$: butanol -2 (alcool secondaire)

OH

$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_3$: méthyl -2 propanol -2 (alcool tertiaire)

CH_3

$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$: méthoxypropane (ether-oxyde)

$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$: éthoxyéthane (ether-oxyde).

3°) butanol - 2 (présence d'un carbone asymétrique).

Problème 2.

1°) Un composé organique de formule C_xH_yO contient en masse 64,86% de carbone et 21,6% d'oxygène.

a) Quelle est la masse molaire du composé ?

b) Quelles sont les valeurs de x et de y ?

c) Déterminer les noms et les formules semi-développées possibles de ce composé qui est un alcool.

2°) On considère deux produits isomères A et B de cet alcool.

Le composé A par chauffage sur l'alumine, donne un seul alcène C. Le composé B, par chauffage sur l'alumine donne un mélange de deux alcènes C et D.

L'oxydation de A par le bichromate de potassium en milieu sulfurique donne, entre autre, un produit qui réagit avec le réactif de Tollens. L'oxydation de B dans les memes conditions conduit à un produit ne réagissant ni avec le réactif de Tollens,

ni avec la liqueur de Fehling mais seulement avec la D.N.P.H.

Déterminer les formules semi-développées et les noms des composés A, B, C, D.

Réponses : 1°) $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$; b) $x = 4$; $y = 10$.

Problème 3.

On procède à l'oxydation ménagée d'une masse $m = 2,15 \text{ g}$ d'un alcool saturé A, à l'état d'acide carboxylique avec un rendement de 80%. Tout l'acide formé est dissout dans trois huitièmes de litre d'eau pure. On dose 10 ml de cette solution

par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable. Le virage de cet indicateur a lieu lorsque l'on a versé 18 ml de la solution de soude.

1°) Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'alcool A.

2°) Ecrire la formule semi-développée et donner le nom et la classe de tous les alcools à chaîne ramifiée isomères de l'alcool A.

3°) Sachant que tous les atomes d'hydrogène que contient le seul radical lié au carbone fonctionnel appartiennent à des groupes méthyles, écrire la formule semi-développée et le nom de l'alcool A.

4°) Quels sont la formule et le nom de l'acide formé ?

Réponses : 1°) $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$;

Problème 4.

On oxyde une masse $m = 13,2 \text{ g}$ d'un monoalcool saturé A par un oxydant en excès. La dissolution dans l'eau distillée du produit de cette oxydation donne une solution S de volume $V = 100 \text{ cm}^3$. On prélève un volume $V_A = 20 \text{ cm}^3$ de S que l'on dose par une solution molaire S' d'hydroxyde de sodium. L'équivalence acido-basique est obtenue par un volume $V_B = 30 \text{ cm}^3$ de S'. Déterminer :

a) la masse molaire de l'alcool A ;

b) la formule brute de A.

c) Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de tous les alcools isomères de A

Réponses : a) $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$; b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$.

Problème 5.

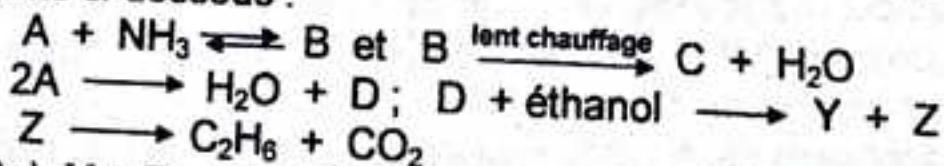
1°) On dissout 0,74 g d'un monoacide carboxylique saturé A dans de l'eau et on complète la solution à 100 cm^3 . $V_A = 10 \text{ cm}^3$ de cette solution sont exactement dosés par $V_B = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

a) Déterminer la masse molaire du composé A et sa formule brute.

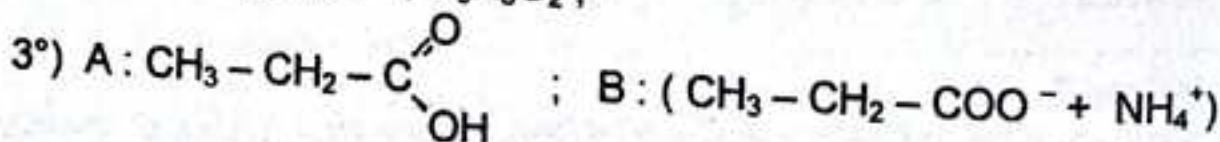
b) Ecrire trois formules semi-développées correspondant à cette formule brute. Indiquer celle qui correspond au composé A dont on précisera le nom.

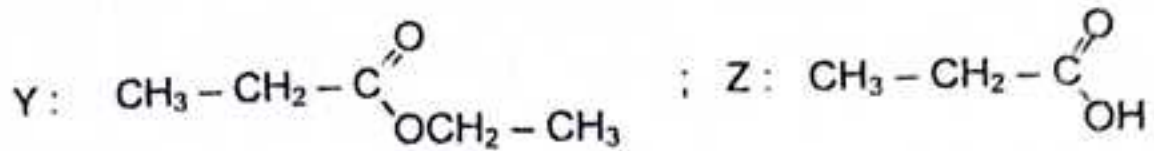
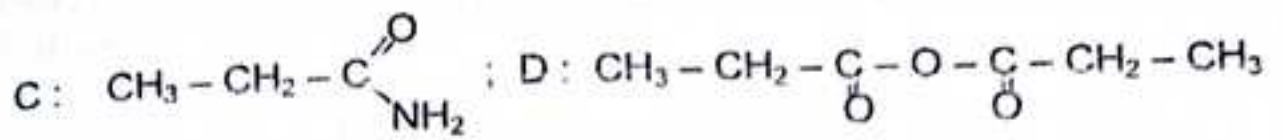
2°) Indiquer un procédé qui permet d'obtenir le composé A à partir d'un alcool X. Indiquer quel est cet alcool X ?

3°) Donner les formules semi-développées et les noms des composés qui figurent dans les équations ci-dessous :



Réponses : 1°) a) $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$;





Problème 6.

Dans une unité de synthèse industrielle d'éthanol à partir d'éthylène, on fait passer, sous 70 bars et à 300°C, un mélange gazeux dont la composition molaire est 62% d'éthylène et 32% de vapeur d'eau.

Sachant que, lors du passage sur le catalyseur, le rendement molaire r de la conversion de l'éthylène en éthanol est de 4%, calculer :

1°) La masse d'éthanol obtenu pour une tonne de mélange gazeux traversant le réacteur ;

2°) Le volume de gaz entrant dans le réacteur et en sortant, toujours pour une tonne de mélange et en supposant les gaz parfaits ;

3°) La masse de gaz recyclé après condensation de l'eau et de l'éthanol.

Réponses : 1°) $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 47\text{kg}$; 2°) $V_e \approx 28,1\text{m}^3$; $V_s \approx 27,4\text{m}^3$;

3°) $m_{\text{recyclé}} \approx 690\text{kg}$.

Problème 7.

On a traité 2 g d'un corps gras X chaud par 500 mg de soude (NaOH). L'opération achevée, on constate qu'il reste 229 mg de soude non entrée en réaction.

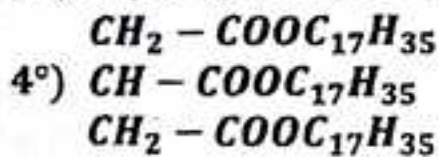
1°) Que s'est-il passé ?

2°) Quelle masse de glycérine pourra-t-on extraire par saponification d'une tonne de X ?

3°) Quelle masse d'acide gras pourra-t-on extraire par hydrolyse complète d'une tonne de X ?

4°) En supposant que ce corps gras ne renferme qu'une seule espèce d'acide saturé, déterminer la formule semi-développée et le nom du corps gras X.

Réponses : 1°) Saponification de X ; 2°) $m_{\text{Gly}} = 103,8\text{kg}$; 3°) $m_{\text{Acide}} \approx 957\text{kg}$;



Problème 8.

L'analyse élémentaire de 0,880 g d'une substance organique A ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, a donné 1,76 g de dioxyde de carbone et 0,72 g d'eau.

1°) Déterminer la composition centésimale de A.

2°) Montrer comment, à partir de ces résultats, on peut déterminer la formule brute de A et trouver cette formule brute.

3°) Le corps A ne possède qu'une seule fonction chimique. Il donne avec la soude un seul sel de sodium, dont la masse est les $\frac{5}{4}$ de la sienne, sans modification

de la chaîne carbonée. Déterminer la formule molaire de A.

4°) Ecrire les formules sem-développées de A et de ses isomères.

Réponses : 1°) $C\% = 54,55$; $H\% = 9,09$; $O\% = 36,36$;

2°) $C_xH_yO_z$; $x = 2z$ et $y = 4z \implies (C_2H_4O)_z$;

3°) $M = 88 \text{ g.mol}^{-1} \implies C_4H_8O_2$;

4°) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{OH}{\underset{O}{\parallel}}C$: acide butanoïque.

$CH_3 - CH_2 - \overset{OH}{\underset{O}{\parallel}}C$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$: acide méthyl-2 propanoïque..

$CH_3 - CH_2 - \overset{O}{\parallel}C$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad O - CH_3$: propanoate de méthyle

$CH_3 - \overset{O}{\parallel}C$
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad O - CH_2 - CH_3$: propanoate de méthyle.

Problème 9.

La masse molaire d'une amine saturée non cyclique est 73 g.mol^{-1} .

1°) Déterminer la formule brute de cette amine.

2°) Donner les formules semi-développées possibles, les noms et les classes des amines correspondantes.

2°) On dissout une masse m de cette amine dans de l'eau pure de façon à obtenir 1 litre de solution. On dose un volume $V_B = 40 \text{ cm}^3$ de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Le virage de l'indicateur approprié utilisé se produit quand on a versé un volume $V_A = 20,5 \text{ cm}^3$ d'acide. Déterminer la masse m .

Réponses : 1°) $C_4H_{11}N$; 2°) 8 amines isomères ; 3°) $m = 7,48 \text{ g}$.

Problème 10.

1°) Le dosage d'une masse $m = 0,236 \text{ g}$ d'une monoamine aliphatique saturée A, nécessite un volume $V = 40 \text{ cm}^3$ d'une solution chlorhydrique à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir l'équivalence.

a) Déterminer la masse molaire de cette amine et sa formule brute.

b) Quels sont les divers isomères possibles correspondant à cette formule brute. Préciser la classe d'amine à laquelle ils appartiennent.

2°) Une solution aqueuse à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de cette amine a un $\text{pH} = 11,4$. En déduire :

a) le pK_A du couple acide/base correspondant ;

b) le coefficient d'ionisation de l'amine dans cette solution.

Réponses : 1°) a) $M = 59 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$; b) 4 amines isomères ;
 2°) a) $\text{pK}_A = 7,8$; b) $\alpha = 2,5\%$

Problème 11.

Pour déterminer la formule brute d'une amine primaire saturée, on dissout une masse $m = 0,59 \text{ g}$ de cette amine dans un peu d'eau pure. Puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_A = 20 \text{ cm}^3$ de la solution acide.

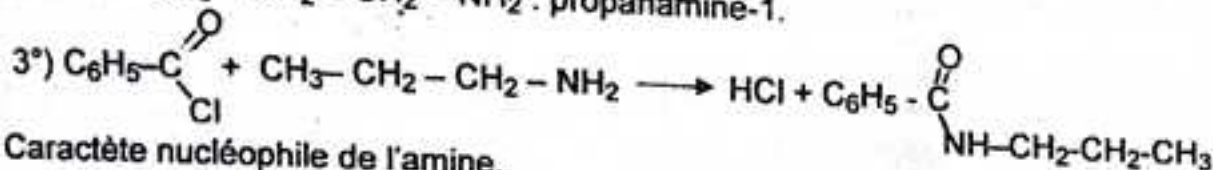
1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions d'amine et d'acide.
 2°) Calculer la masse molaire moléculaire de l'amine. En déduire sa formule brute. Sachant que la chaîne carbonée n'est pas ramifiée; écrire sa formule semi-développée. Donner son nom.

3°) On fait agir cette amine sur du chlorure de benzoyle. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. A quelle famille appartient le corps obtenu ? Quel est le caractère de l'amine mis en évidence dans cette réaction ?

Réponses : 1°) $\text{RNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$2^\circ) M = \frac{m}{C_A \cdot V_A} = 59 \text{ g.mol}^{-1}; \text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2;$$

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$: propanamine-1.



Caractère nucléophile de l'amine.

Problème 12.

Soit un composé organique A contenant du carbone, de l'hydrogène de l'oxygène et de l'azote. On soumet à l'analyse élémentaire 0,78 g de ce composé.

Sa combustion produit 1,47 g de dioxyde de carbone et 0,66 g d'eau. Le volume d'azote recueilli dans les conditions normales pour la même masse du composé est $74,7 \text{ cm}^3$.

- Quelle est la composition centésimale du composé ?
- Déterminer sa formule brute sachant qu'elle ne contient qu'un seul atome d'azote par molécule.
- Quelles sont les formules semi-développées possibles sachant que ce composé est un acide α -aminé. Donner leur nom en nomenclature officielle.

Réponses : a) $\%C = 51,39\%$; $\%H = 9,4\%$; $\%N = 11,9\%$; $\%O = 27,24\%$;

b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$;

c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$: acide amino-2 pentanoïque

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$: acide amino-2 méthyl-3 butanoïque

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{COOH}$: acide amino-2 méthyl-2 butanoïque.

^{le} **BAC**

^{en} **POCHE**

SUJETS DE TYPE BAC.

CORRIGES-TYPES DES SUJETS D'EXAMENS

PROPOSES EN GUINEE DE 2000 A 2019.

(BAC, SM/SE, DE 2000 A 2019).



I - Théorie.

1°) L'eau est-elle une base ou un acide ? Justifiez votre réponse.

2°) Faites le bilan de l'électrolyse d'une solution de soude.

II - Pratique.

On dissout 0,144 g de benzoate de sodium C_6H_5COONa dans 100 ml d'eau pure. La solution obtenue a un $pH = 8,1$.

1°) Calculer la concentration de chacune des espèces chimiques présentes en solution et le pourcentage des ions benzoate $C_6H_5COO^-$ qui ont capté un proton.

2°) On ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique à 1 mol.l^{-1} . Le pH de la solution est alors 4,2. En négligeant la variation de volume provoquée par l'ajout d'acide chlorhydrique, calculer la concentration de chacune des espèces présentes dans la solution et le pourcentage des ions benzoate $C_6H_5COO^-$ qui ont capté un proton. Conclure sur l'évolution de l'équilibre acido-basique lors de l'ajout sans dilution d'un acide fort.

Corrigé - type

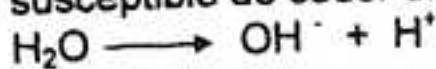
I - Théorie.

1°) Ecrivons l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau de la façon suivante :



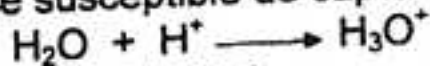
L'eau peut donc intervenir :

- Soit comme un acide susceptible de céder un proton (Brønsted) :



correspondant au couple H_2O / OH^- .

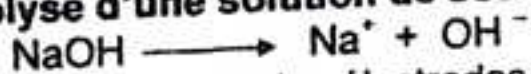
- Soit comme une base susceptible de capter un proton :



correspondant au couple H_3O^+ / H_2O .

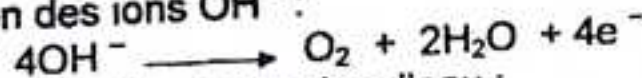
L'eau appartenant à deux couples acide/base en étant la forme acide de l'un et la forme basique de l'autre est dite ampholyte ou substance amphotère.

2°) Bilan de l'électrolyse d'une solution de soude $NaOH$.

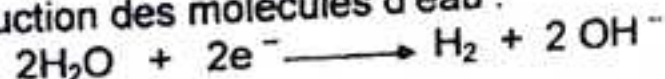


Les ions Na^+ et OH^- aux contacts des électrodes, on observe :

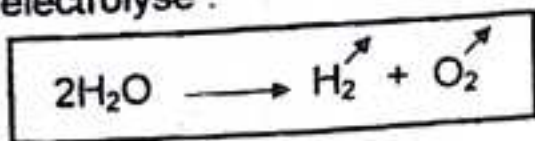
- à l'anode, l'oxydation des ions OH^- :



- à la cathode, la réduction des molécules d'eau :

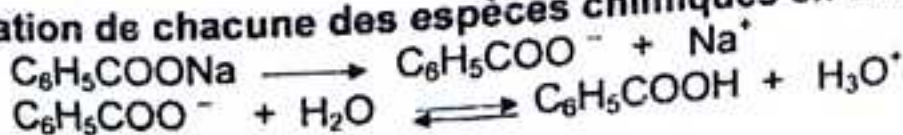


Equation bilan de l'électrolyse :



II - Pratique.

1°) Concentration de chacune des espèces chimiques en solution.



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $C_6H_5COO^-$; C_6H_5COOH .
 Appliquons les lois générales relatives aux solutions aqueuses:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8.1} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [H_3O^+] \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-9}} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [OH^-] \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Na^+] = C = \frac{m}{M.V} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [Na^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] \approx [Na^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH] = C \Rightarrow [C_6H_5COOH] \approx [OH^-] \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_6H_5COOH] \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

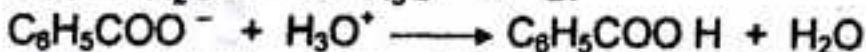
Pourcentage des ions benzoate ayant capté un proton.

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COOH]}{C} \times 100 = \frac{1,3 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} \times 100 = 1,3 \cdot 10^{-2} \%$$

d'où $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2} \%$

0,013 % d'ions benzoate ont capté un proton.

2°) Concentration de chacune des espèces chimiques en solution.



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; Cl^- ; $C_6H_5COO^-$; C_6H_5COOH .

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

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &\approx 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} ; [OH^-] \approx 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} \\ [C_6H_5COO^-] &= [Na^+] - [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [C_6H_5COOH] &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

Pourcentage des ions benzoate ayant capté un proton.

$$\alpha' = \frac{[C_6H_5COOH]}{C} \times 100 = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} = 50 \%$$

d'où $\alpha' = 50 \%$

50 % des ions benzoate ont capté un proton.

L'ajout d'acide favorise la dissociation des ions benzoate.

Sujet : Bac, SM. 2000.

I - Théorie.

- 1°) Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré ?
 2°) Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique ?
 Le zinc est-il l'un d'eux ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction.

II - Pratique.

L'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 donne avec de l'eau une réaction totale tant que la solution n'est pas saturée : la solution est souvent appelée eau de chaux.

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

- 1°) Ecrire l'équation de la réaction de Ca(OH)_2 avec de l'eau.
 2°) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue. En déduire $[\text{OH}^-]$ et le pH de la solution A.
 3°) On ajoute à A, 500 ml d'une solution B d'hydroxyde de sodium de pH inconnu. Le PH de la solution C obtenue est 12,2. En déduire le pH inconnu.

Corrigé - type

I - Théorie.

1°) Critère de choix d'un indicateur coloré.

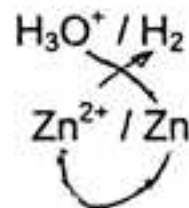
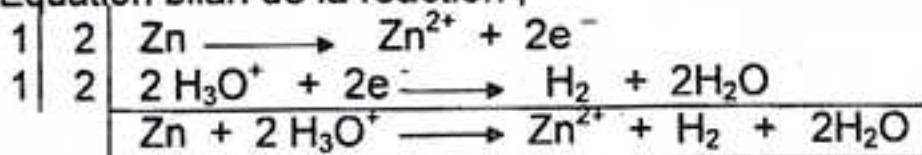
Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalent E.

2°) Métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique.

Seuls les métaux plus réducteurs que l'hydrogène c'est-à-dire de potentiel redox négatif peuvent être oxydés par l'acide chlorhydrique.

Oui, le zinc est un métal plus réducteur que l'hydrogène.

Equation bilan de la réaction :



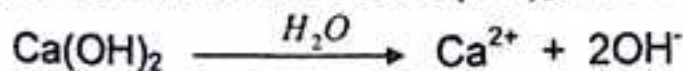
L'équation molaire s'écrit :



II - Pratique.

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

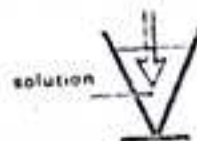
1°) Equation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.



2°) Concentration de la solution A.

$$C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m}{M \cdot V_A} \Rightarrow C_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

En déduisons $[\text{OH}^-]$.



D'après l'équation de la réaction :

$$n_{OH^-} = 2n_{Ca(OH)_2} \Rightarrow [OH^-] = 2C_A$$

$$[OH^-] = 2,7 \text{ mol.l}^{-1}$$

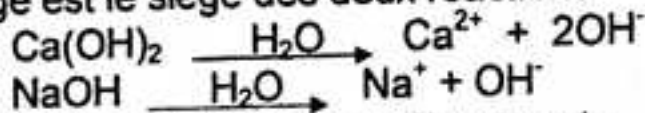
pH de la solution A.

$Ca(OH)_2$ étant une dibase forte, on a :

$$pH = 14 + \log 2C_A \Rightarrow pH = 12,2$$

3°) En déduisons le pH inconnu.

Le mélange est le siège des deux réactions :



La quantité d'ions OH^- dans le mélange est :

$$n_T = 2n_A + n_B \Rightarrow CV = 2C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B$$

$$C_B = \frac{CV - 2C_A \cdot V_A}{V_B}; \text{ avec } C = 10^{12,2-14} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$

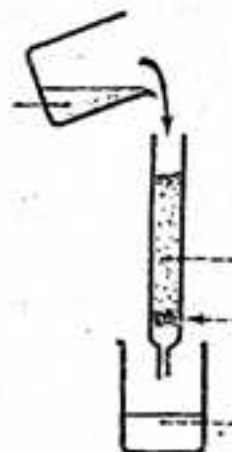
On trouve : $C_B = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH de la solution est donc :

$$pH = 14 + \log C_B \Rightarrow pH = 14 + \log 4,6 \cdot 10^{-3}$$

d'où

$$pH = 11,7$$



Sujet : Bac, SM. 2001.

I – Théorie.

1°) Expliquer le phénomène de dissociation de l'eau et donner la structure des ions formés.

2°) Quelle différence faites-vous entre une réaction instantanée et une réaction lente ? Donner deux exemples de chaque type.

3°) Expliquer le caractère réducteur des aldéhydes avec exemples à l'appui..

II – Pratique.

On fait réagir avec un excès de sodium 5,4 g d'un alcool primaire aromatique en solution dans du toluène. Le volume de dihydrogène dégagé est 0,56 l à 0°C sous la pression de 1,013 bar.

1°) Ecrire l'équation générale de la réaction de l'alcool primaire sur le sodium.

2°) Déterminer la masse molaire puis la formule brute de l'alcool utilisé. Préciser sa formule développer et son nom.

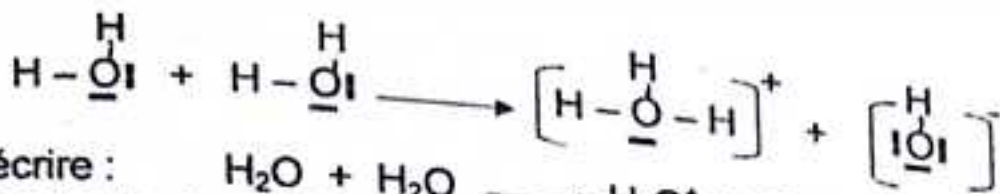
Corrigé – type

I – Théorie.

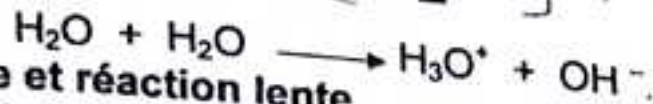
1°) Phénomène de dissociation de l'eau et structure des ions formés.

La dissociation de l'eau résulte de l'attraction électrostatique de l'atome d'oxygène O^{\ominus} d'une molécule d'eau et des atomes d'hydrogène H^{+} d'une molécule

voisine :



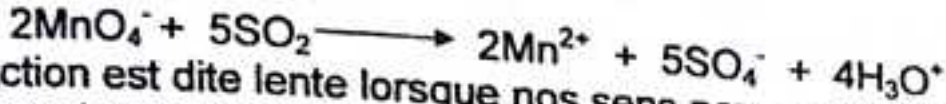
Ce qui peut s'écrire :



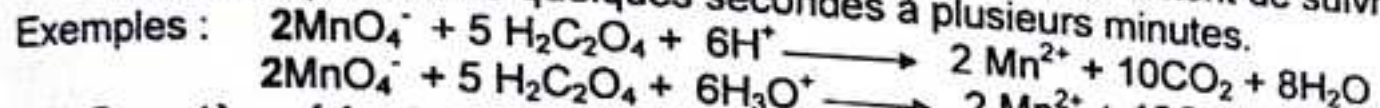
2°) Réaction instantanée et réaction lente.

- Une réaction est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact.

Exemples :

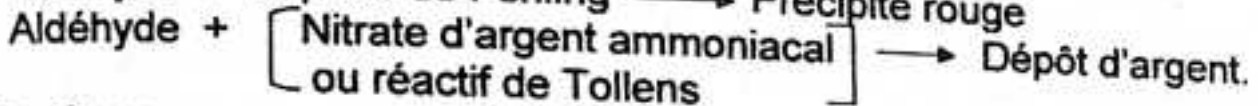
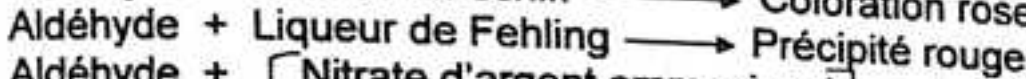
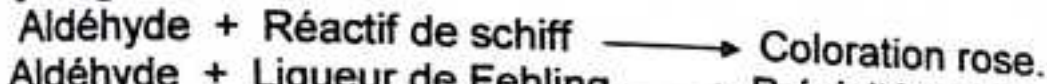


- Une réaction est dite lente lorsque nos sens nous permettent de suivre son évolution qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes.



3°) Caractère réducteur des aldéhydes.

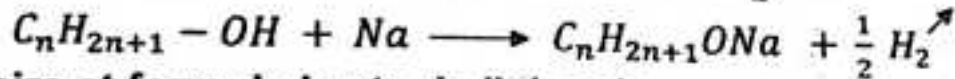
Le caractère réducteur des aldéhydes est dû à la présence dans leurs molécules de l'hydrogène mobile.



II - Pratique.

CIMIE ORGANIQUE.

1°) Equation générale de la réaction d'un alcool avec le sodium.



2°) Masse molaire et formule brute de l'alcool.

D'après l'équation de la réaction :

$$n_A = 2n_{\text{H}_2} \Rightarrow \frac{m}{M} = 2 \cdot \frac{PV_{\text{H}_2}}{RT} ; \quad \text{d'où} \quad M = \frac{m \cdot RT}{PV_{\text{H}_2}}$$

AN : $M = \frac{5,4 \times 0,082 \times 273}{1,013 \cdot 10^5 \times 0,56} = 108 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{M = 108 \text{ g.mpl}^{-1}}$

Formule brute de l'alcool est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$;

sa masse molaire est ; $M = 14n + 32 \Rightarrow n = \frac{M - 32}{14} = \frac{108 - 32}{14} = 6$

d'où la formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

Formule développée et nom de l'alcool.

..... phénylméthanol.

Remarque : les conditions étant normales :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \quad \text{et} \quad n_A = 2n_{\text{H}_2} \Rightarrow M = \frac{m \cdot V_m}{2 \cdot V_{\text{H}_2}} = \frac{5,4 \times 22,4}{2 \times 0,56} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = 108 \text{ g.mpl}^{-1}$$

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester R-COO-R' et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié. A l'instant $t = 0$, chaque réactif a pour concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Le mélange est maintenu dans un bain à la température θ et des prises d'essai de 10 cm^3 sont effectuées de temps en temps. On dose les ions OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/l ; l'indicateur coloré est la phénophtaléine. Préciser les couleurs observées.

2°) Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant :

Temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
$V_{\text{HCl}} (\text{cm}^3)$	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer pour chaque prélèvement, la concentration en ester restant. On expliquera les calculs pour le premier prélèvement, puis on présentera les autres valeurs calculées dans un tableau.

3°) Tracer la courbe [ester] = f(t).

Echelle : 1 cm pour 10 min ; 1cm pour $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

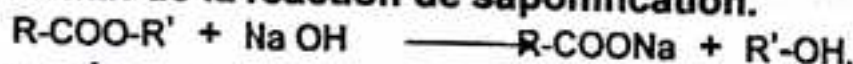
4°) On appelle temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$), le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifiée.

A l'aide du graphique, déterminer le temps de demi-réaction et le pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2t_{1/2}$.

Corrigé - type

CINETIQUE CHIMIQUE.

1°) Equation-bilan de la réaction de saponification.



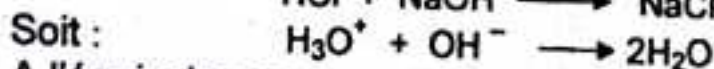
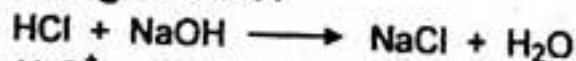
Couleurs observées.

L'indicateur coloré est la phénophtaléine.

Au début de dosage est rose (milieu basique) ; à la fin, la solution devient incolore (milieu acide).

2°) Concentration en ester restant pour chaque prélèvement.

La réaction de dosage s'écrit :



A l'équivalence :

$$n_A = n_B \Rightarrow C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-}$$

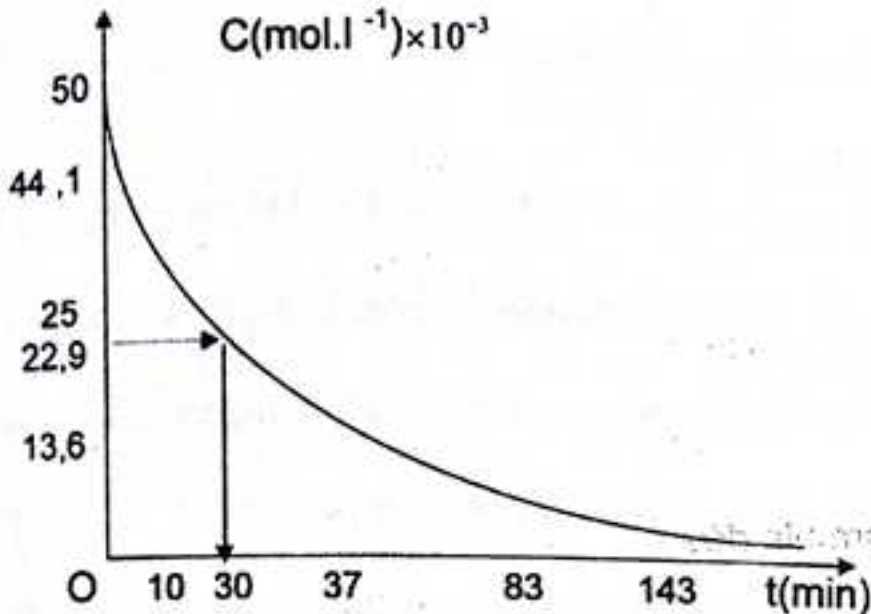
$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V} \Rightarrow [\text{R-COOR}'] = [\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V} = \frac{10^{-2} \times V_{\text{HCl}}}{10}$$

$$\text{D'où } [\text{R-COOR}'] = V_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

A l'instant $t = 0$, $[\text{R-COOR}']_0 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = 50 \text{ cm}^3$.

A l'instant $t = 4 \text{ min}$: $V_{\text{HCl}} = 44,1 \text{ cm}^3 \Rightarrow [\text{R-COOR}'] = 44,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
 Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t(min)	0	4	9	15	24	37	53	83	143
[R-COOR $\times 10^3$]	20	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,6



4°) Détermination graphique du temps de demi-réaction.

A l'instant $t = t_{1/2}$ la concentration en ester restant est :

$$[\text{R-COOR}'] = \frac{[\text{RCOOR}']_0}{2} = \frac{50 \times 10^{-3}}{2} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction est l'abscisse du point d'ordonnée $C = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.
 Graphiquement, on trouve : $t_{1/2} \approx 30 \text{ min.}$

Pourcentage d'ester saponifié à la date $t = t_{1/2}$

On a : $t = 2t_{1/2} = 2 \times 30 = 60 \text{ min.}$

Par une graphique ou par l'interpolation linéaire, on trouve :

$$[\text{R-COOR}']_{11/2} \approx 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le pourcentage d'ester saponifié à cet instant est :

$$\% [\text{R-COOR}'] = \frac{[\text{RCOOR}']_0 - [\text{RCOOR}']}{[\text{RCOOR}']_0} \times 100 = \frac{(50 - 17,3) \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} \times 100 \approx 65,4$$

$$\% [\text{R-COOR}'] \approx 65,4 \%$$

A – Théorie.

- 1 – Définir le produit ionique de l'eau et préciser l'influence de la température.
- 2 – Quelle différence faites-vous entre l'isomère de conformation et l'isomère de configuration ?
- 3 – Définir les alcools et donner deux exemples.

B - Pratique.

Soit un corps A de formule $C_nH_{2n}O$.

1°) L'oxydation complète de 1 g de A donne 2,45 g de dioxyde de carbone.

Déterminer n.

2°) Avec la dinitro -2,4 phénylhydrazine, A donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses sur la nature de A ?

3°) Le composé A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal.

Conclusion.

4°) En milieu acide A est oxydé par le permanganate de potassium et donne l'acide méthyl-2 propénoïque.

a) En déduire la nature et la formule développée du corps A ; quel est son nom ?

b) Ecrire la réaction d'oxydoréduction observée en milieu acide.

Corrigé – type

A – Théorie.

1°) Définition du produit ionique de l'eau.

On appelle produit ionique de l'eau, le produit des concentrations des ions H_3O^+ et OH^- .

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Influence de la température.

Le produit ionique de l'eau augmente avec la température.

2°) Différence entre l'isomérisation de conformation et l'isomérisation de configuration.

- On passe d'une conformation à l'autre par simple rotation autour des liaisons simples.

- Le passage d'une configuration à l'autre nécessite la rupture et la reconstitution des liaisons.

3°) Définition des alcools.

On appelle alcool tout composé organique dont la molécule contient un groupe hydroxyle – OH lié à un carbone tétraédrique.

Exemples : * éthanol : $CH_3 - CH_2OH$.

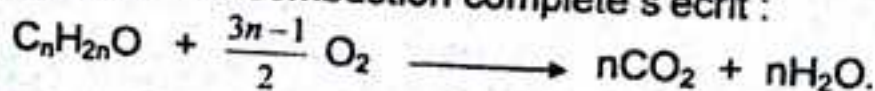
* Propanol -2 : $CH_3 - CHOH - CH_3$

B – Pratique.

CHIMIE ORGANIQUE.

1°) Détermination de n.

L'équation de la réaction de combustion complète s'écrit :



D'après cette équation :

$$n_A = \frac{n_{CO_2}}{2} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{CO_2}}{44n}$$

Or : $M_A = 14n + 16$;

Alors : $\frac{1}{14n+16} = \frac{2,45}{44n} \Rightarrow 44n = 2,45(14n + 16)$

D'où $n = 4$



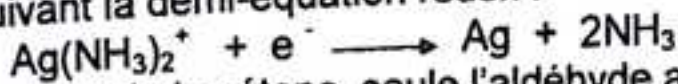
On en déduit la formule brute de A :

2°) Hypothèse sur la nature de A.

Le précipité jaune avec la D.N.P.H. indique la présence d'un groupe carbonyle : $C=O$. Le composé A est soit un aldéhyde soit une cétone.

3°) Conclusion sur la nature de A.

Le dépôt d'argent résulte de la réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le composé A suivant la demi-équation redox :

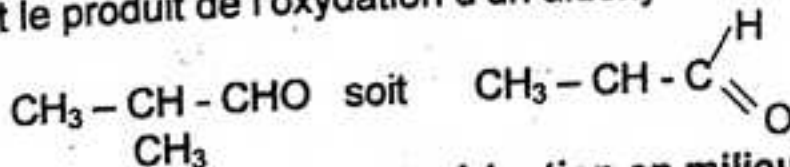


Or, de l'aldéhyde et de la cétone, seule l'aldéhyde a un pouvoir réducteur. Le composé A est donc un aldéhyde.

4°) a) Nature, formule développée et nom de A.

L'acide méthyl-2 propénoïque a pour formule : $CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - COOH$

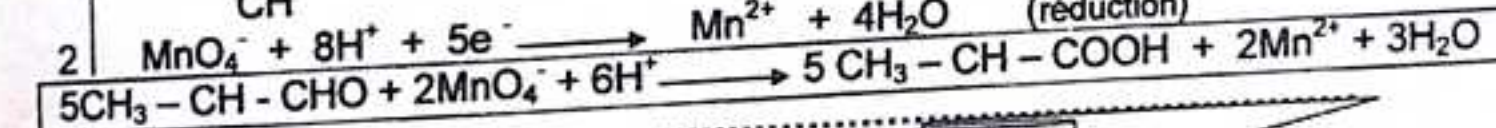
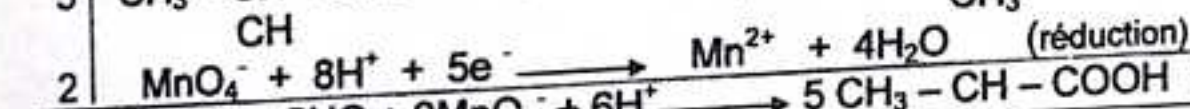
Cet acide est le produit de l'oxydation d'un aldéhyde : le méthyl-2 propanal, de formule :



b) Equation de la réaction d'oxydoréduction en milieu acide.

Couples redox : $CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - CHO / CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - COOH$ et MnO_4^- / Mn^{2+}

Demi-équation redox :



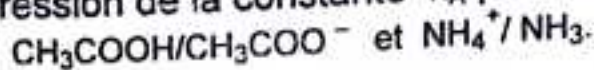
Sujet : Bac, SE. 2003.

A - Théorie.

1- Quelle est la différence entre une réaction instantanée et une réaction lente ?
Ecrire un exemple de réaction de chaque type.

Quelle est l'influence de la température sur la vitesse de réaction ?

2- Ecrire l'expression de la constante K_A pour les couples :



B - Pratique.

On fait agir l'acide éthanoïque sur un alcool A saturé non cyclique. L'ester B obtenu a une masse molaire $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$.

1°) Déterminer la formule brute de l'ester B.

2°) Déterminer la formule brute de l'alcool A.

Ecrire les formules semi-développées possibles et préciser les noms correspondants.

3°) On réalise par ailleurs l'oxydation ménagée de A. Le produit obtenu est sans action sur la liqueur de Fehling. Quelle est la nature exacte de A ?

Corrigé - type

A - Théorie.

2°) Réaction instantanée et réaction lente.

- Une réaction est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact.

Exemple : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+$

- Une réaction est dite lente lorsque nos sens nous permettent de suivre son évolution qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes.

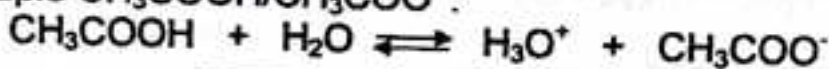
Exemples : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$

Influence de la température sur la vitesse de réaction.

La vitesse d'une réaction augmente quand la température augmente.

2°) Expression de la constante K_A .

- Pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:



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

- Pour le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:



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

B - Pratique.

CHIMIE ORGANIQUE.

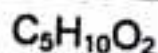
1°) Formule brute de l'ester B.

B étant un ester, sa formule brute générale est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Sa masse molaire est :

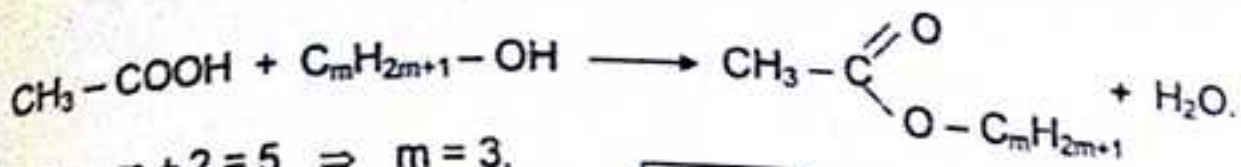
$$M = 14n + 32 \implies n = \frac{M - 32}{14} = \frac{102 - 32}{14} = 5 ; \quad n = 5$$

D'où la formule brute de l'ester B :



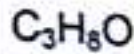
2°) Formule brute de l'alcool A.

La réaction d'estérification s'écrit :



Alors : $m + 2 = 5 \Rightarrow m = 3.$

D'où la formule brute de l'alcool :



Formules semi-développées possibles et noms de A.

Il existe deux alcools de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: propanol -1 (primaire) ;

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: propanol -2 (secondaire).

Nature exacte de A.

Le test négatif avec la liqueur de Fehling, indique que le produit de l'oxydation est une cétone. Seul un alcool secondaire peut conduire à une cétone par oxydation ménagée. A est donc un alcool secondaire :

le propanol -2 $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

Sujet : Bac, SM. 2003.

A - Théorie.

1- Comment peut-on reconnaître qu'une substance est dextrogyre ou lévogyre. Représenter dans l'espace les deux énantiomères de l'acide amino-2 propanoïque.

2- La densité de vapeur d'un alcool secondaire saturé est $d = 2,52$. Déterminer la formule et le nom de cet alcool.

B - Pratique.

1°) Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à un volume de 30 cm^3 de solution d'acide éthanoïque de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour avoir une solution de $\text{p}^{\text{H}} = 5,05$?

Le $\text{p}^{\text{K}_\text{A}}$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ est 4,75.

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

Corrigé - type

A - Théorie.

1°) On reconnaît qu'une substance est dextrogyre ou lévogyre par son action sur la lumière polarisée.

- Quand la rotation a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre, la substance est dite dextrogyre.

- Quand la rotation a lieu dans le sens inverse, la substance est dite lévogyre.

Représentation spatiale de l'acide amino -2 propanoïque.

L'acide amino -2 propanoïque a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$



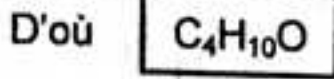
2°) Formule et nom de l'alcool secondaire.

Soit $C_nH_{2n+1}OH$, la formule brute de cet alcool.

Sa masse molaire approchée est :

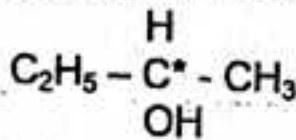
$$M = 29d = 29 \times 2,52 = 73,08 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow M \approx 73 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{D'autre part : } M = 14n + 18 \Rightarrow n = \frac{M-18}{14} = \frac{73-18}{14} = 4$$

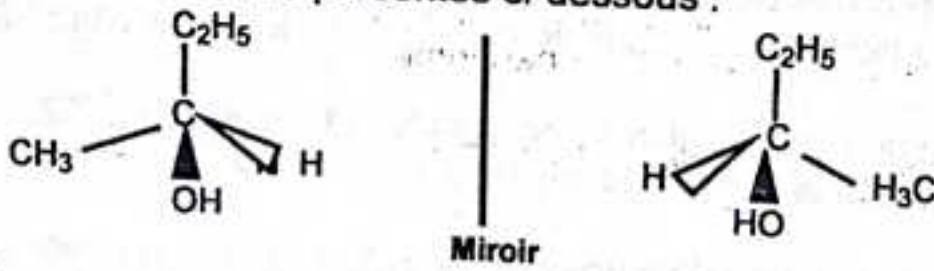


L'alcool secondaire correspondant à cette formule brute est le butanol -2, de formule semi-développée : $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$.

Remarque : le butanol -2 possède un carbone asymétrique noté C^* :



Les deux énantiomères sont représentés ci-dessous :

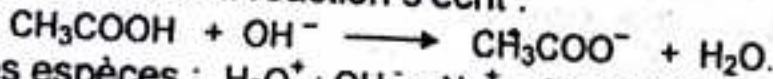


B - Pratique.

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1°) Volume d'hydroxyde de sodium.

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



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; CH_3COO^- ; CH_3CCOH .

D'après la relation d'Anderson :

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pH - pK_A$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH - pK_A} = 10^{5,05 - 4,75} \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{0,3} = 2$$

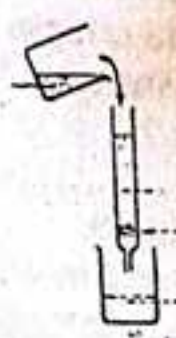
Soit : $[CH_3COO^-] = 2[CH_3COOH]$ (1).

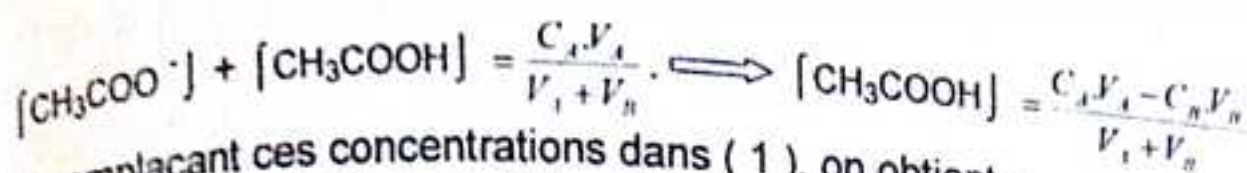
Déterminons $[CH_3COO^-]$ et $[CH_3COOH]$.

L'électroneutralité de la solution impose :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \Rightarrow [CH_3COO^-] \approx [Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

La conservation de la matière donne :





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

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

d'où

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

AN :

$$V_A = 20 \text{ cm}^3$$

2°) Concentrations des différentes espèces chimiques.

D'après ce qui précède :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5.05} =$$

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

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

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

Sujet : Bac, SE. 2004.

A - Théorie.

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

- Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution.
- Calculer la concentration de chacune des espèces présente en solution.

Donnée: $10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$.

B - Pratique.

Un monoalcool A a une masse molaire égale à 46 g.mol^{-1} .

- Quelle est sa formule brute ?
- L'oxydation de cet alcool par le permanganate de potassium en milieu acide donne un acide organique.

Écrire l'équation-bilan de la réaction. Quel est le nom du produit obtenu ?

- Une solution aqueuse de cet acide de concentration $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,6$.
Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution

Donnée : $10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

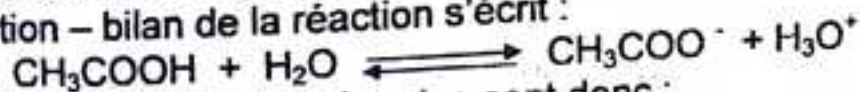
Corrigé - type

A - Théorie.

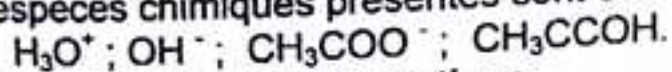
ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution.

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



Les espèces chimiques présentes sont donc :



- Calcul de leurs concentrations.

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

Le produit ionique de l'eau donne :

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

L'électroneutralité de la solution impose :

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

La conservation de la matière donne :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

B – Pratique.

CHIMIE ORGANIQUE.

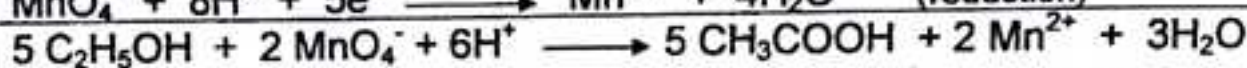
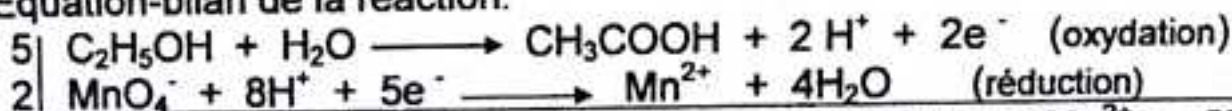
a) Formule brute de l'alcool A.

Soit $C_nH_{2n+1}OH$ la formule de cet alcool.

Sa masse molaire est : $M = 14n + 18 \Rightarrow n = \frac{M-18}{14} = \frac{46-18}{14} = 2$

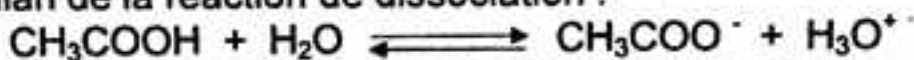
D'où la formule brute se A : C_2H_6O

b) Equation-bilan de la réaction.



c) Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution.

L'équation-bilan de la réaction de dissociation :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^- ; CH_3COOH .

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} ; \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Sujet : Bac, SM. 2004.

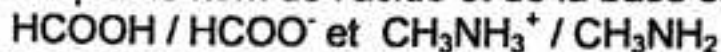
A – Théorie.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions persulfate.

Comment varie la vitesse de cette réaction si :

- on augmente la température du milieu ?
- on diminue la concentration des ions iodure ?

b) Pour chacun des couples ci-après, écrire l'expression de la constante K_A et indiquer le nom de l'acide et de la base conjugués. :



B – Pratique.

Une solution de méthanoate de sodium de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ a un $\text{pH} = 8,3$.

a) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans cette solution ?

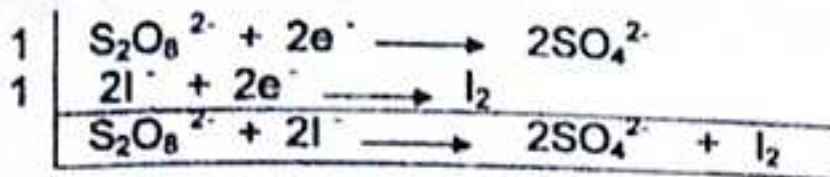
b) Calculer la concentration de chacune de ces espèces chimiques.

Donnée : $10^{-8,3} = 5 \cdot 10^{-9}$

Corrigé - type

A - Théorie.

a) Equation-bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$
Couples redox : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^-
Demi-équations électroniques:



Facteurs cinétiques.

- Si la température augmente, la vitesse V, augmente.
- Si la concentration des ions iodure diminue, la vitesse V diminue.

b) Expression des constantes d'acidité.

- Pour le couple $HCOOH / HCOO^-$:



$$K_A = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

- Pour le couple $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$



$$K_A = \frac{[H_3O^+][CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$$

Nom de l'acide et de la base conjugués.

couple acide - base	acide conjugué	base conjuguée
$HCOOH/COO^-$	acide méthanoïque	ion méthanoate
$CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$	ion méthylammonium	méthylamine.

B - Pratique.

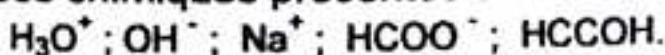
ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Bilan des espèces chimiques.

L'équation-bilan de la réaction :



Les espèces chimiques présentes sont donc :



Appliquer les lois générales relatives aux solutions aqueuses :

$$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} ; [OH^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[HCOO^-] \approx [Na^+] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} ; [HCOOH] \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.$$

A – Théorie.

La masse molaire d'une amine aliphatique est 59 g.mol^{-1} .

- Quelle est sa formule brute ?
- Ecrire sa formule semi-développée et son nom dans chacun des cas suivants :
 - si elle est primaire ;
 - si elle est secondaire ;
 - si elle est tertiaire.

B – Pratique.

Un ester E provient de l'action d'un acide carboxylique A sur un monoalcool saturé B. L'hydratation de 8,4 g d'un alcène donne 11,1 g d'un monoalcool B.

- Quelle est la formule brute de B ? En déduire les formules semi-développées de tous les isomères possibles de B.
- L'oxydation ménagée de B donne une cétone. Quelle est la formule semi-développée de B ?
- Sur 50 cm^3 d'une solution aqueuse de A contenant 0,40 g de A, on verse $17,5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir l'équivalence.

Quels sont les formules semi-développées et le nom de A ?

- Ecrire l'équation de la réaction d'estérification entre A et B.

Quel est le nom de l'ester E formé ?

Corrigé – type

A - Théorie.

- Formule brute de l'amine.**

La formule générale des amines aliphatique est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-NH}_2$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$.

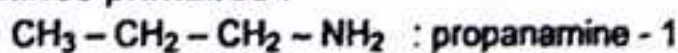
La masse molaire correspondante est :

$$M = 14n + 17 \iff n = \frac{M-17}{14} = \frac{59-17}{14} \iff n = 3$$

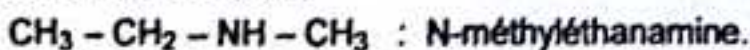
D'où la formule brute de l'amine : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ou $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

- Formules semi-développées et noms des amines.**

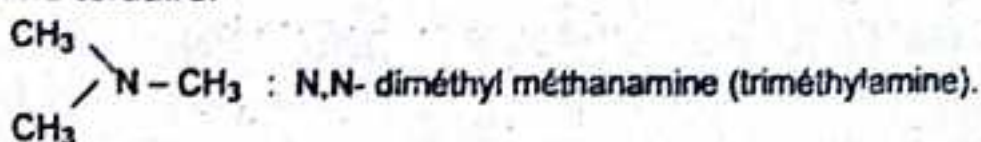
1°) Amines primaires :



2°) Amine secondaire.



3°) Amine tertiaire.



B - Pratique.
CHIMIE ORGANIQUE.

a) Formule brute de B.

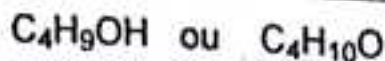
La réaction d'hydratation d'un alcène s'écrit :



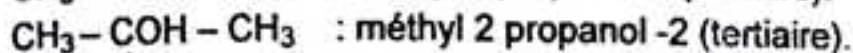
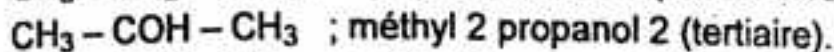
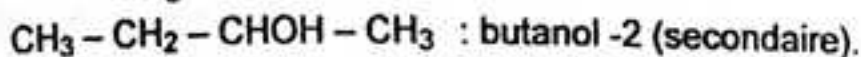
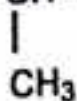
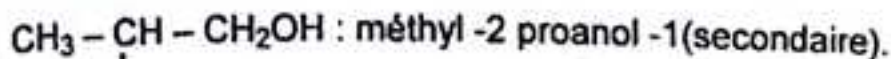
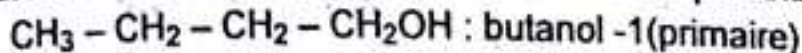
D'après cette équation :

$$\frac{8,4}{14n} = \frac{11,1}{14n+18} \Rightarrow n = 4.$$

D'où la formule brute de B :



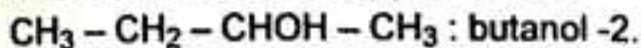
Formules semi-développées des isomères possibles de B.



b) Formule semi - développée de B.

L'oxydation ménagée de B donne une cétone, donc B est un alcool secondaire.

D'où la formule semi-développée de B :



c) Formule semi - développée et nom de A.

La réaction de dosage de A par la soude s'écrit :



A l'équivalence :

$$\frac{m}{M_A} = C_b V_b \Rightarrow M_A = \frac{m}{C_b V_b} = \frac{0,40}{50 \cdot 10^{-2} \times 17,5 \cdot 10^{-3}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

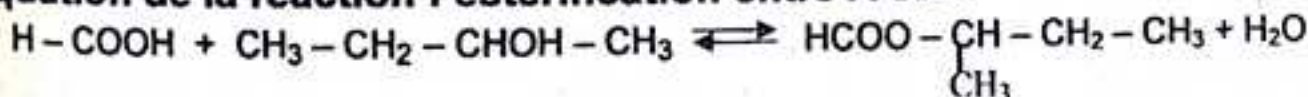
$$M_A = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{D'autre part : } M_A = 14n + 46 \Rightarrow n = \frac{M_A - 46}{14} = \frac{46 - 46}{14} = 0 ;$$

On en déduit la formule semi-développée de A :



d) Equation de la réaction l'estérification entre A et B.



L'ester E formé est le méthanoate de butyle.

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

1°) Ecrire l'équation de la réaction entre l'eau et l'ammoniac.

2°) Calculer le volume d'ammoniac nécessaire pour préparer 200 ml de cette solution.

3°) Sachant que la solution d'ammoniac a un $\text{pH} = 11$, calculer la concentration de chacune des espèces chimiques en solution.

II – Dans une solution contenant 0,59 g d'une monoamine primaire saturée, on verse 20 ml d'acide chlorhydrique de concentration $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir l'équivalence.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine et l'acide.

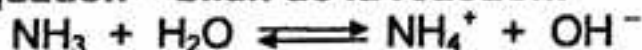
b) Calculer la masse molaire de l'ammoniac. En déduire sa formule molaire

c) Quels sont les formules semi-développées et les noms des composés compatibles avec cette formule moléculaire.

Corrigé – type

I – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1°) Equation – bilan de la réaction.



2°) Volume d'ammoniac nécessaire.

Soit v le volume d'ammoniac dissout.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{v}{V_m \cdot V} \implies \boxed{v = V_m \cdot C \cdot V}$$

AN : $v = 22,4 \times 10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-1} = 44,8 \cdot 10^{-2} \text{ l} \implies \boxed{v = 448 \text{ ml}}$

3°) Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution.

L'application des lois générales relatives aux solutions aqueuses donne :

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

$$[\text{NH}_3] \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

II – CHIMIE ORGANIQUE.

a) Equation – bilan de la réaction.



b) Masse molaire et formule moléculaire de l'amine.

A l'équivalence :

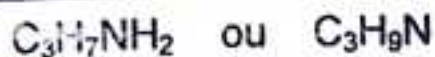
$$n_A = n_B \implies C_A \cdot V_A = \frac{m}{M}; \quad \text{d'où}$$

$$\boxed{M = \frac{m}{C_A \cdot V_A}}$$

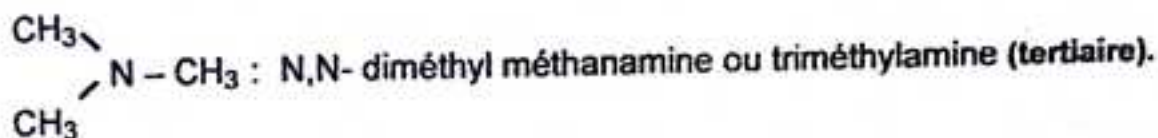
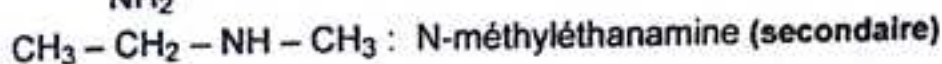
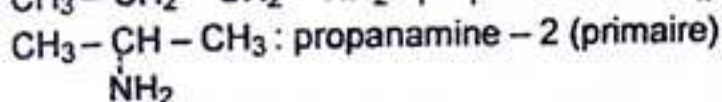
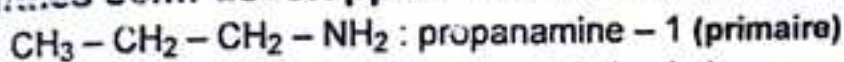
AN : $M = \frac{0,59}{0,5 \times 20 \cdot 10^{-3}} = 59 \text{ g.mol}^{-1} \implies \boxed{M = 59 \text{ g.mol}^{-1}}$

D'autre part : $M = 14n + 17 \implies n = \frac{M-17}{14} = \frac{59-17}{14} = 3$

D'où la formule moléculaire de l'amine :



c) Formules semi-développées et des amines compatibles.



Sujet : Bac, SM/ SE. 2007.

I - a) Quels volumes de solution d'ammoniac de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et de chlorure d'ammonium de même concentration faut-il mélanger pour avoir 100 ml de solution de pH = 9,4 ? Le pK_A du couple NH_4^+ / NH_3 est de 9,2 ?

b) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution.
Données : $10^{-9,4} = 4 \cdot 10^{-10}$; $10^{0,15} = 1,41$.

II - Un acide carboxylique A réagit avec un alcool B pour donner un produit C de masse molaire $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$ et de l'eau.

a) Ecrire l'équation de la réaction à l'aide des formules générales des acides carboxyliques et des alcools.

b) Sachant que la masse molaire de B est $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ et que l'oxydation de B par le bichromate de potassium en milieu acide donne un produit qui réagit avec la liqueur Fehling, déterminer les formules semi-développées exactes de B et C.

c) On désigne par D l'anhydride d'acide correspondant à A.

Expliquer comment on obtient D à partir de A. Ecrire l'équation de la réaction correspondante à l'aide des formules semi-développées.

d) Quelles différences y a-t-il entre l'action de A sur B et celle de D sur B ?

e) Calculer la masse de chacun des produits obtenus par action de 15 g de D sur 6 g de B si le rendement de la réaction est de 70 %.

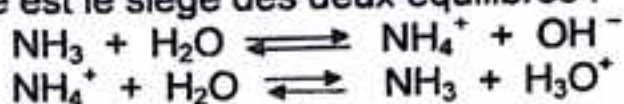
f) Y a-t-il un réactif en excès ? Si oui quel est cet excès ?

Corrigé - type

I - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Volumes d'ammoniac et de chlorure d'ammonium.

Le mélange est le siège des deux équilibres :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_3 ; NH_4^+ .

Le volume du mélange obtenu est :

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

Exprimons les concentrations des diverses espèces chimiques.

$$pH = 9,4 \implies [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,4} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1};$$

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

La neutralité électrique de la solution impose :

$$[NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [H_3O^+] \approx [Cl^-] = 0,1V_A \text{ mol.l}^{-1}$$

La conservation de la matière donne :

$$[NH_3] + [NH_4^+] = \frac{C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \implies [NH_3] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

$$\text{Soit : } [NH_3] = \frac{10^{-2} \cdot V_B}{10^{-1}} \implies [NH_3] = 0,1V_B \text{ mol.l}^{-1}.$$

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

$$pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \implies \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pH - pK_A$$

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

$$\text{d'où } V_B = 1,41V_A \quad (2)$$

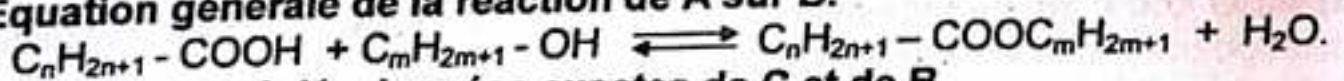
D'où le système :

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

$$\text{d'où } \boxed{V_A = 41 \text{ ml}} \quad \boxed{V_B = 59 \text{ ml}}$$

II - CHIMIE ORGANIQUE.

a) Equation générale de la réaction de A sur B.



b) Formules semi-développées exactes de C et de B.

La masse molaire de B est :

$$M_B = 14n + 18 \implies m = \frac{M_B - 18}{14} = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

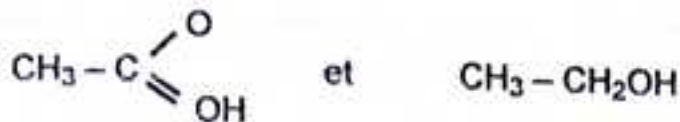
$$m = 2$$

La masse molaire de C est :

$$M_C = 14(n + m) + 46 \implies n + m = \frac{M_C - 46}{14} = \frac{88 - 46}{14} = 3$$

$$n + m = 3 \implies n = 3 - 2 = 1; \text{ soit } n = 1$$

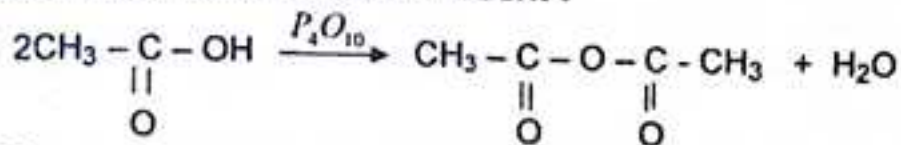
d'où les formules semi-développées respectives de C et de B :



c) Obtention de l'anhydride D à partir de l'acide A.

On obtient l'anhydride à partir de A par déshydratation entre deux molécules d'acide carboxylique en présence de P_4O_{10} (déshydratant) :

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



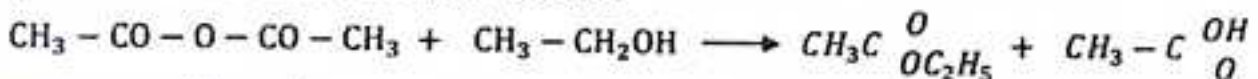
d) Différence entre l'action de A sur B et celle de D sur B.

L'estérification de A par B est une réaction lente, limitée et athermique.

L'estérification de D sur B est une réaction rapide, totale et exothermique.

e) Calcul de la masse de chacun des produits obtenus par action de D sur B.

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



On a : $n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{6}{46} = 0,13 \text{ mol} \implies n_A = 0,13 \text{ mol}.$

$n_D = \frac{m_D}{M_D} = \frac{15}{102} = 0,147 \text{ mol} \implies n_D = 0,147 \text{ mol}.$

Comme $n_D > n_A$, le composé D est en excès.

La masse de chacun des produits obtenus est donc :

* masse de l'ester C :

$m_C = M_C \times \frac{r \cdot m_B}{M_B} = \frac{88 \times 70 \times 6}{100 \times 46} = 8,03 \text{ g} \implies \boxed{m_C \approx 8 \text{ g}}$

* masse de l'acide A :

$m_A = M_C \times \frac{r \cdot m_B}{M_B} = \frac{60 \times 70 \times 6}{100 \times 46} = 5,47 \text{ g} \implies \boxed{m_A \approx 5,5 \text{ g}}$

f) Calcul de l'excès de D.

La masse de D ayant réagi est :

$m'_D = M_D \times \frac{r \cdot m_B}{M_B} = 102 \times \frac{70 \times 6}{100 \times 46} = 9,3 \text{ g} \implies m'_D = 9,3 \text{ g}$

L'excès de D est alors :

$m = m_D - m'_D = 15 - 9,3 = 5,7 \text{ g}$

d'où $\boxed{m = 5,7 \text{ g}}$

I – Un carbure d'hydrogène à liaison multiple est saturé par addition d'un volume égal d'hydrogènes mesurés dans les mêmes conditions de température et pression.

a) A quelle série homologue appartient ce carbure d'hydrogène ? Quelle est la formule générale des carbures de cette série homologue ?

b) L'action de 0,85 g d'ammoniac sur 2,1 g du carbure d'hydrogène ci-dessus donne un composé saturé A.

Déterminer la formule brute, la masse moléculaire exacte et le nom de A.

c) Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.

d) Quelle masse A obtient-on par action de 3,4 g d'ammoniac sur le carbure ci-dessus ? Dans une solution contenant 1,18 g/l de A on verse 20 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2.10⁻² mol.l⁻¹ pour obtenir l'équivalence. Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'acide.

f) Quel est le volume de la solution A qui a réagi ?

II – On mélange 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 3.10⁻¹ mol.l⁻¹ et 15 ml d'une solution d'ammoniac de concentration 2.10⁻¹ mol.l⁻¹. Le pH de la solution obtenue est 5,1.

a) Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution.

Calculer la concentration de chacune de ces espèces chimiques

b) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide/ base.

c) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol.l⁻¹ faut-il verser dans 10 ml d'une solution d'ammoniac de concentration 5.10⁻² mol.l⁻¹ pour obtenir la demi-équivalence ?

Corrigé – type

I – CHIMIE ORGANIQUE.

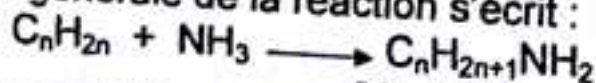
a) **Série homologue et formule générale des carbures de cette série.**

Le carbure d'hydrogène étant saturé à volume égal d'hydrogène, il appartient à la série des alcènes ; de formule générale :



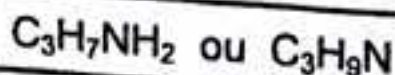
b) **Formule brute, masse molaire et nom de A.**

L'équation générale de la réaction s'écrit :



$$\text{On a : } n_{C_nH_{2n}} = n_{NH_3} \implies \frac{2,1}{14n} = \frac{0,85}{17} \implies n = 3$$

D'où la formule brute de A :



La masse molaire exacte de A est :

$$M = 3 \times 12 + 9 + 14 = 59 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$M = 59 \text{ g.mol}^{-1}$$

c) Formules semi - développées et noms des isomères de A.
(Voir corrigé - type Bac 2006).

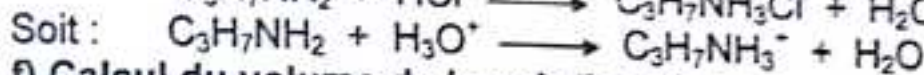
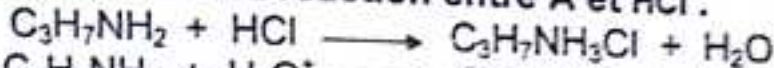
d) Calcul de la masse de A.

$$\text{On a : } n_A = n_{\text{NH}_3} \Rightarrow m_A = M_A \times \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} = 59 \times \frac{3,4}{17} = 11,8 \text{ g}$$

d'où

$$m_A = 11,8 \text{ g}$$

e) Equation-bilan de la réaction entre A et HCl.



f) Calcul du volume de la solution de A.

La concentration de la solution de A est :

$$C_A = \frac{m}{MV} = \frac{1,18}{59 \times 1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'équivalence se traduit par la relation :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \Rightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 20}{2 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ cm}^3$$

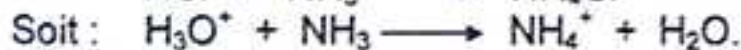
d'où

$$V_A = 20 \text{ cm}^3$$

II - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Inventaire des espèces chimique en solution.

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



D'où le bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Calcul de leurs concentrations.

$$\text{pH} = 5,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,1} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

Le produit ionique de l'eau donne :

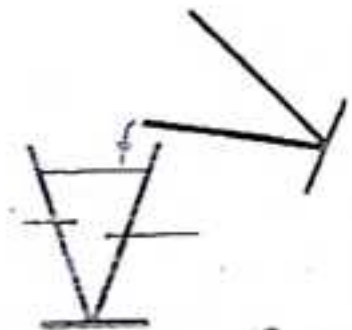
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-6}} = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ion fort Cl^- :

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

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



L'électroneutralité de la solution impose :

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

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

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_b \cdot Z_b}{V_a + V_b} - [\text{NH}_4^+] = \frac{C_b \cdot Z_b}{V_a + V_b} - [\text{Cl}^-] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_3] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

D'après la relation d'Anderson :

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

$$\text{soit : } \text{p}K_A = 5,1 - \log \frac{8 \cdot 10^{-6}}{12 \cdot 10^{-2}} = 9,2 \implies \text{p}K_A = 9,2$$

c) Calcul du volume de la solution de HCl..

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

$$C_a \cdot V_a = \frac{1}{2} C_b \cdot V_b \implies V_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_b \cdot V_b}{C} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,05 \times 10}{10^{-1}} = 2,5 \text{ cm}^3$$

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

Autre méthode :

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

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

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

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

$$\text{Soit : } V_a = \frac{0,5}{0,2} = 2,5 \text{ cm}^3; \quad \text{d'où } V_a = 2,5 \text{ cm}^3$$

A – Théorie.

1 - 1°) Quelle différence y a-t-il entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène ? Ecrire les équations de deux réactions avec catalyse homogène et deux réactions avec catalyse hétérogène en précisant le catalyseur correspondant à chacune d'elle.

2°) La synthèse de chlorure d'hydrogène et la monochloration du méthane s'effectuent sous l'action de la lumière. Etudier le mécanisme de chacune de ces réactions en précisant les étapes élémentaires de chacune d'elle.

B - Pratique.

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

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

2°) Le pH de la solution obtenue étant 3,1, en déduire que l'acide propénoïque est un acide faible. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau.

3°) On verse dans 20 ml de la solution S, 25 ml d'une solution de soude à 0,02 mol.l⁻¹. Le P^H du mélange est 4,9. En déduire le pK_A du couple acide propénoïque / ion propanoate. On donne : 10^{-3,1} = 8.10⁻⁴; 10^{0,1} = 1,25.

III – Un acide carboxylique saturé A réagit avec un alcool saturé B de masse molaire M = 46 g.l⁻¹.

1°) Préciser la formule semi-développée, la classe et le nom de B.

2°) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification de A par B.

3°) Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est 88 g.mol⁻¹, trouver sa formule exacte et son nom.

4°) Ecrire les formules semi-développée et les noms de tous les isomères possibles de l'ester formé.

5°) Soit C le chlorure d'acyle correspondant à A. comparer l'action de A sur B et celle de A sur C.

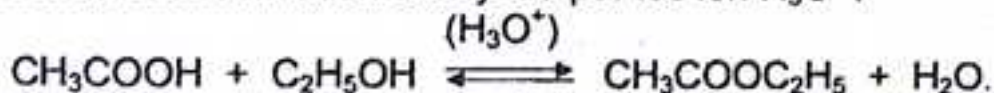
Corrigé – type

I – Théorie.

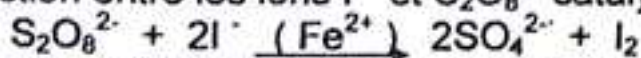
1°) **Différence entre catalyse homogène et catalyse hétérogène.**

- Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une même phase.

Exemples : - Réaction d'estérification catalysée par les ion H₃O⁺ :

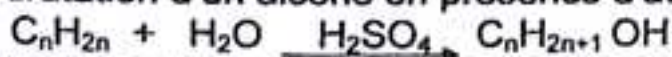


- Réaction entre les ions I⁻ et S₂O₈²⁻ catalysée par les ions Fe²⁺ :



- Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases différentes.

Exemples : - Hydratation d'un alcène en présence d'acide sulfurique :



- Synthèse de l'eau en présence de la mousse de platine Pt :



2) Mécanismes réactionnels.

- Réaction photochimique du chlore sur le dihydrogène.

* Équation bilan de la réaction :



* Mécanisme de la réaction :



e) Mécanisme de la monochloration du méthane.

* Équation bilan de la réaction :



* Mécanisme de la réaction :



Pratique.

II - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1*) Concentration molaire de la solution S.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,27}{74 \times 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

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



2*) Soit à en déduire que l'acide propénoïque est un acide faible.

Si l'acide propénoïque était un acide fort on aurait :

$$pH = -\log C = -\log 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow pH = 2 - \log 5 = 1,3$$

soit : $pH = 1,3$.

Comme $pH = 3,1 > 1,3$, alors l'acide propénoïque est un acide faible.

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



3*) En déduisons le pK_A du couple $CH_2=CH_2-COOH / CH_2=CH_2-COO^-$.

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



D'après la relation d'Anderson :

$$pK_A = pH - \log \frac{[CH_2=CH_2-COO^-]}{[CH_2=CH_2-COOH]}$$

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

$$[CH_2=CH_2-COO^-] = [H_3O^+] = \frac{C \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

Alors : $\text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \Rightarrow \text{pK}_A = 3,1 - \log \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \times 25 \cdot 10^{-3}}$

d'où $\text{pK}_A = 4,9$

III - CHIMIE ORGANIQUE.

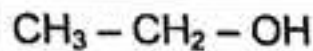
1°) Formule semi-développée, classe et nom de B.

La formule générale d'un alcool étant $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; sa masse molaire est :

$$M_B = 14n + 18 \Rightarrow n = \frac{M_B - 18}{14} = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

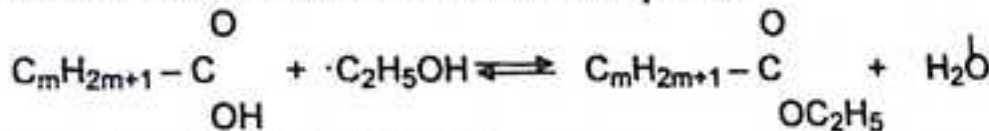
$$n = 2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

D'où la formule semi-développée de l'alcool B :



B, est l'éthanol, un alcool primaire.

2°) Equation de la réaction d'estérification de A par B.

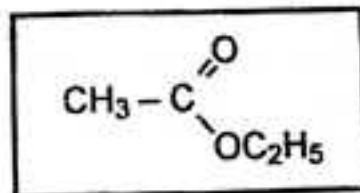


3°) Formule exacte et nom de l'ester E.

La masse molaire de l'ester est :

$$M = 14m + 74 \Rightarrow m = \frac{M - 74}{14} = \frac{88 - 74}{14} \Rightarrow m = 1$$

On en déduit la formule de l'ester :



(éthanoate d'éthyle).

4°) Formule semi-développées et noms des isomères possibles de l'ester.

Formule générale des acides : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Formule générale des alcools : $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{OH}$.

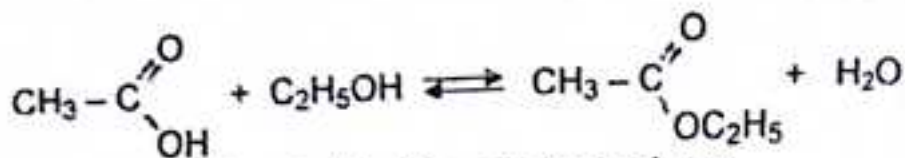
Formule des esters correspondants : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO C}_m\text{H}_{2m+1}$.

On doit avoir : $n + m + 1 = 4 \Rightarrow n + m = 3$.

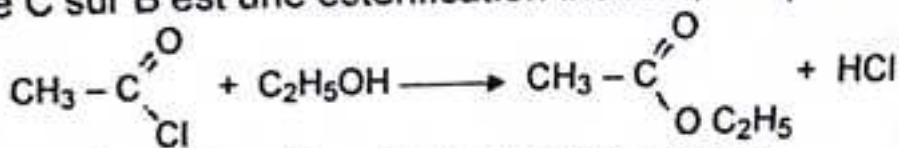
n	m	acide	alcool	ester	nom
2	1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO CH}_3$	propanoate de méthyle
1	2	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5$	éthanoate d'éthyle
0	3	HCOOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{HCOO C}_3\text{H}_7$	méthanoate de propyle

Comparaison des réactions.

L'action de A sur B est une estérification directe d'équation-bilan :



Cette estérification est lente, limitée et athermique.
L'action de C sur B est une estérification indirecte, d'équation-bilan :



Cette estérification est rapide, totale et exothermique.

Sujet : Bac, SM/ SE. 2010.

I – Une amine aliphatique à chaire saturée A, contient 19,2% d'azote.

- Quelle est sa formule brute ?
- Ecrire la formule semi-développée et le nom de chacune des amines correspondant à cette formule brute.
- Sachant que A est chirale, représenter ses stéréo-isomères.
- Une solution de A de concentration $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a $\text{pH} = 11,8$.
En déduire la constante d'acidité du couple acide / base.

II – On mélange 20 cm^3 d'une solution de permanganate de potassium à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et 30 cm^3 d'une solution d'acide éthanedioïque à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Calculer la quantité de matière d'ion permanganate initialement présent dans le mélange.
- En déduire la quantité de matière d'acide éthanedioïque qui n'a pas pu être oxydé au cours de la réaction.

III – On mélange 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ et 15 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est 5,1.

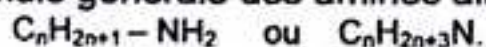
- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.
- Quelle est la valeur du pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$?
- Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il verser dans 10 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ pour que le pH soit égal au pK_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Corrigé – type

I – CHIMIE ORGANIQUE.

a) Formule brute de l'amine A.

La formule générale des amines aliphatiques saturées est :

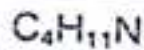


$$\text{On a : } \%N = \frac{14}{M} \times 100 \implies M = \frac{14}{N} \times 100 = \frac{14}{19,2} \times 100 = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

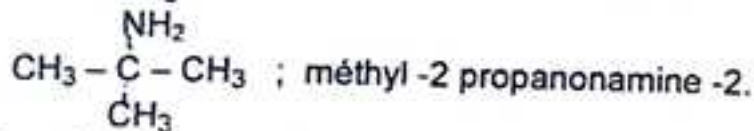
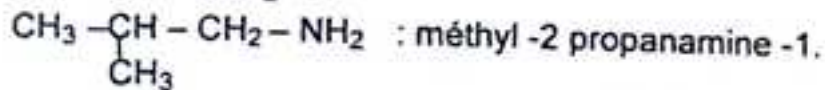
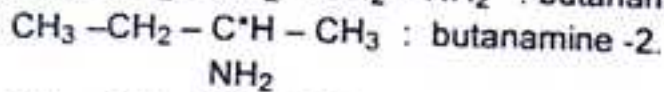
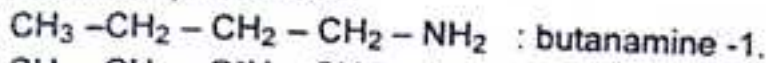
$$\text{D'autre part : } M = 14n + 17 \implies n = \frac{M-17}{14} = \frac{73-17}{14} = 4$$

D'où la formule brute de A :

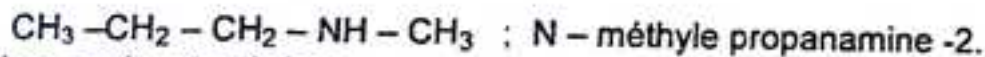
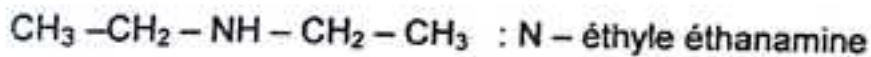
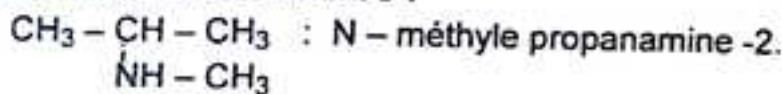


b) Formule semi-développées et noms des amines isomères.

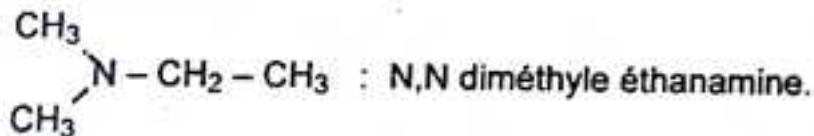
4 amines primaires :



3 amines secondaires :

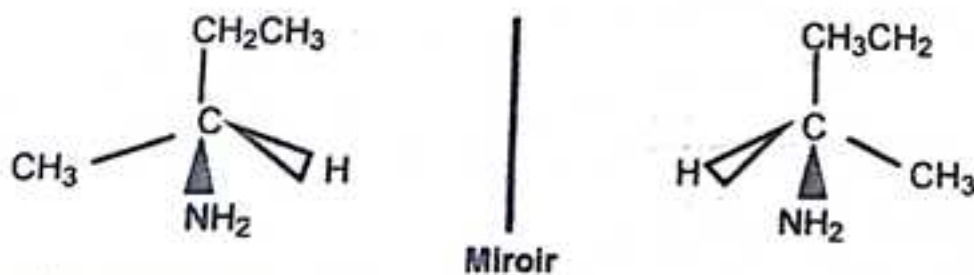


Une amine tertiaire :



c) Stéréo-isomères de A.

La butanamine -2 contient un carbone asymétrique, elle est donc chirale. Elle admet deux stéréo-isomères images l'un de l'autre dans un miroir.



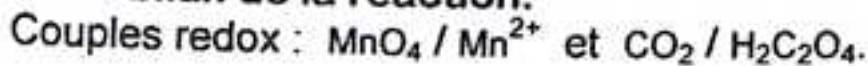
d) Constante d'acidité du couple acide / base.

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

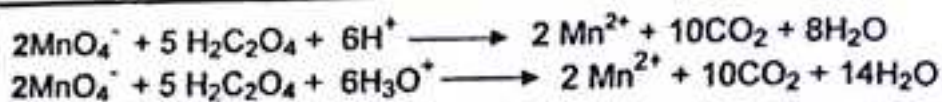
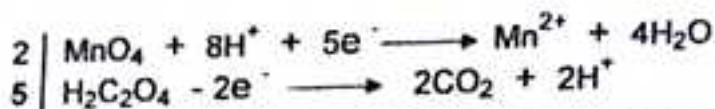
$$\boxed{k_A \approx 1,9 \cdot 10^{-11}}$$

II - CINÉTIQUE CHIMIQUE.

a) Equation-bilan de la réaction.



Demi-équations redox :



b) Quantité initiale d'ion permanganate MnO_4^- :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{ox}} = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} \iff n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2} = 10^{-4} \text{ mol.}$$

d'où

$$n_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-4} \text{ mol.}$$

c) Quantité d'acide éthanedioïque non oxydé.

$$\text{On a : } n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{red}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ} - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{ox}}$$

Déterminons $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ}$ et $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{ox}}$.

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ} = n_{\text{red}} = C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} = 5 \cdot 10^{-2} \times 3 \cdot 10^{-2} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

D'autre part, d'après l'équation de la réaction :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{ox}}}{5} \iff n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{ox}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{5}{2} \times 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

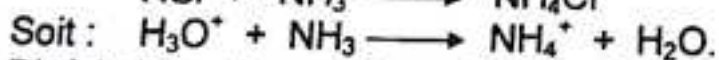
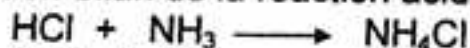
$$\text{Ainsi : } n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{red}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ} - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{ox}} = 15 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4} = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol ;}$$

$$\text{d'où } n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{red}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

III – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Inventaire des espèces chimiques en solution.

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



D'où le bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 .

Calcul de leurs concentrations.

$$\text{pH} = 5,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,1} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \cdot 10^{-6}} = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation en ion fort Cl^- :

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

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

L'électroneutralité de la solution impose :

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

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

Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_B \cdot Z_B}{V_A + V_B} - [\text{NH}_4^+] = \frac{C_B \cdot Z_B}{V_A + V_B} - [\text{Cl}^-] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_3] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

D'après la relation d'Anderson :

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

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

c) Calcul du volume de la solution de HCl..

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

$$C_a \cdot V_a = \frac{1}{2} C_b \cdot V_b \implies V_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_b \cdot V_b}{C_a} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,05 \times 10}{10^{-1}} = 2,5 \text{ cm}^3$$

d'où $V_a = 2,5 \text{ cm}^3$.

Sujet : Bac, SM/ SE. 2011.

I – A 10 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute 10 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2°) Peut-on ainsi atteindre l'équivalence acido-basique ? Préciser si la solution obtenue est acide, basique ou neutre.
- 3°) Déterminer le pH de la solution.
- 4°) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. On donne : $\log 5 = 0,7$.

II – A la date $t = 0$, on laisse tomber 1 g de magnésium dans 30 cm^3 d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Le tableau – ci-dessous présente l'évolution de la concentration des ions H_3O^+ au cours du temps.

t(min)	0	1	2	3	4	5
$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^{-1}$	1,0	0,50	0,355	0,25	0,16	0,10

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2°) Déterminer l'expression de la concentration des ions magnésium à la date t en fonction de la concentration des ions H_3O^+ à cet instant. Calculer la valeur de la concentration des ions magnésium aux dates $t_1 = 2 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$.

3°) Définir la vitesse moyenne de formation des ions magnésium entre 2 et 4 min. Calculer sa valeur.

III – Une oxydation ménagée à l'aide du permanganate de potassium en milieu acide d'un produit A conduit à un produit B dont la solution aqueuse à un pH < 7 à 25°C. B permet d'obtenir un chlorure d'acyle C de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ par un procédé à préciser.

C réagit avec l'ammoniac pour donner du chlorure d'hydrogène et un produit D. C réagit avec A pour donner du chlorure d'hydrogène et un produit E.

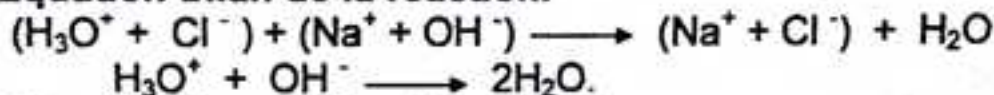
1°) Ecrire les équations des réactions successives.

2°) Ecrire la formule semi-développée et le nom de chacun des composés A, B, D et E.

Corrigé – type

I - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1°) Equation-bilan de la réaction.



2°) Nature de la solution obtenue.

Les quantités initiales de l'acide et de la base mises en solution sont :

$$n_A = C_A \cdot V_A = 2 \cdot 10^{-2} \times 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \implies n_A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

$$n_B = C_B \cdot V_B = 10^{-2} \times 10^{-2} = 10^{-4} \text{ mol} \implies n_B = 10^{-4} \text{ mol}.$$

$n_A > n_B$: l'acide est en excès, à cet effet on ne peut atteindre l'équivalence et la solution obtenue est acide.

3°) Déterminons le pH de la solution.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_A - n_B \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_T} = \frac{n_A - n_B}{V_T};$$

$$\text{alors : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \implies \text{pH} = -\log \frac{n_A - n_B}{V_T} = -\log \frac{2 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}}$$

d'où pH = 2,3

4°) Concentration des espèces chimiques présentes dans la solution.

Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; Na^+ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 10^{0,7} \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \implies [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \implies [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \implies [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

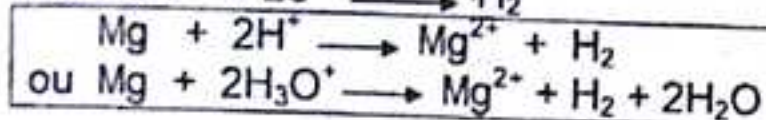
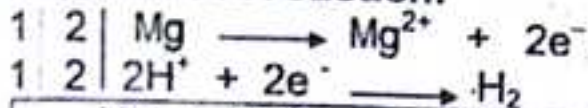
d'où

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

II - CINÉTIQUE CHIMIQUE.

1°) Equation-bilan de la réaction.



L'équation molaire s'écrit :



2°) Concentration des ions magnésium en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

D'après l'équation de la réaction :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}}$$

$$\text{Or : } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}} \implies [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{disp}} = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}}$$

d'où

$$\boxed{[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}})} \quad (\text{mol.l}^{-1}).$$

Valeur de la concentration des ions magnésium aux dates $t_1 = 2$ min et $t_2 = 4$ min.

- A la date $t_1 = 2$ min : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}} = 0,355 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (0,1 - 0,355 \cdot 10^{-1}) = 0,03225 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$\text{d'où } \boxed{[\text{Mg}^{2+}] = 3,225 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

- A la date $t = 4$ min : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rest}} = 0,16 \text{ mol.l}^{-1};$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} (0,1 - 0,16 \cdot 10^{-1}) = 0,042 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$\text{d'où } \boxed{[\text{Mg}^{2+}] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

3°) Vitesse moyenne de formation des ions magnésium.

Par définition :

$$\boxed{V_{\text{mf}} = \frac{\Delta[\text{Mg}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t}}$$

La vitesse moyenne de formation des ions magnésium entre $t_1 = 2$ min et $t_2 = 4$ min est :

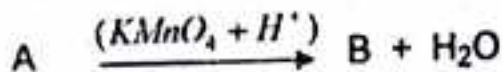
$$V_{\text{mf}} = \frac{\Delta[\text{Mg}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{8,4 \cdot 10^{-2} - 6,45 \cdot 10^{-2}}{4 - 2} = 0,975 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{d'où } \boxed{V_{\text{mf}} = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

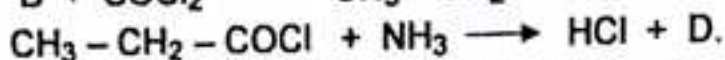
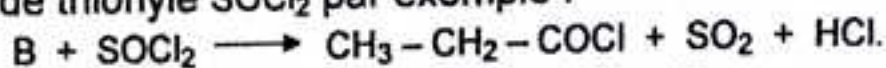
NB : La donnée de la masse est inutile (donnée superflue).

III - CHIMIE ORGANIQUE.

1°) Equations des réactions successives.



Le chlorure d'acyle C, résulte de l'action de l'acide sur un agent chlorurant : le chlorure de thionyle $SOCl_2$ par exemple :



2°) Formule semi-développée et nom des composés A, B, D, E.

A : est un alcool primaire : $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$.

B : est un acide carboxylique : $CH_3 - CH_2 - COOH$.

D : est une amide : $CH_3 - CH_2 - CONH_2$.

E : est un ester : $CH_3 - CH_2 - COOC_3H_7$.

Sujet : Bac, SM/ SE. 2012.

I – On mélange 20 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et un volume V d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. La solution obtenue a un $\text{pH} < 7$.

- Exprimer la concentration des différentes espèces chimiques en solution en fonction de V .
- Déterminer le volume V lorsque le $\text{pH} = 2,5$.
- Quel est le volume de solution de soude nécessaire pour obtenir l'équivalence ? Quel est alors le pH de la solution ? Justifiez votre réponse.

II – Au cours de la réaction chimique entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, la concentration du diode formé augmente de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en 130 s.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Calculer la vitesse moyenne de formation du diode et celle des ions sulfate correspondant.

III – La masse molaire d'un alcool saturé A est 74 g.mol^{-1} .

L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais réagit avec la D.N.P.H.

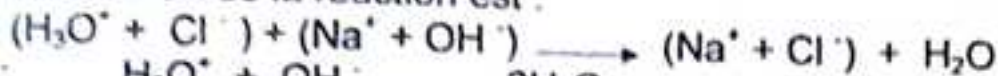
- Trouver la formule brute de A. Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.
- Quel est le produit B obtenu par oxydation ménagée de A. Ecrire sa formule semi-développée et son nom.
- Une oxydation énergique de B coupe la molécule.

Ecrire la formule semi-développée et le nom de l'alcool qui se forme.

- Cet acide subit à 200°C en présence du nickel, une décarboxylation conduisant à un alcane D. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- L'alcane D, donne avec le chlore une réaction de substitution photochimique. Décrire le mécanisme de cette réaction.

I - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Concentration des différentes espèces chimiques en fonction de V.
L'équation-bilan de la réaction est :



Soit : $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$.

Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; Na^+ .

$$[H_3O^+] = \frac{C_A V_A - C_B V}{20 + V} \iff [H_3O^+] = \frac{10^{-2} \cdot (20 - 1,5V)}{20 + V} ; (\text{mol.l}^{-1})$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \iff [OH^-] = \frac{10^{-12} \cdot (20 + V)}{20 - 1,5V} ; (\text{mol.l}^{-1})$$

Conservation en ions forts (ions spectateurs ou passifs).

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{20 + V} \iff [Cl^-] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{20 + V} ; (\text{mol.l}^{-1})$$

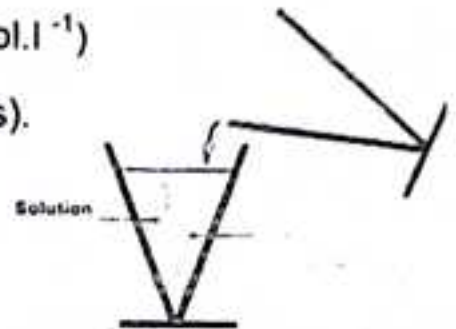
$$[Na^+] = \frac{C_B V}{20 + V} \iff [Na^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} V}{20 + V} ; (\text{mol.l}^{-1})$$

b) Déterminons V lorsque $\text{pH} = 2,5$.

$$\text{pH} = 2,5 \iff [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

donc : $[H_3O^+] = \frac{10^{-2} \cdot (20 - 1,5V)}{20 + V} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où $V \approx 7,53 \text{ cm}^3$



c) Volume de la solution de soude pour atteindre l'équivalence.

A l'équivalence : $n_A = n_B \iff C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$

d'où

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

AN :

$$V_B \approx 13,3 \text{ cm}^3$$

pH de la solution à l'équivalence.

Lorsque l'équivalence est atteinte, la solution est neutre :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

Le pH de la solution est donc :

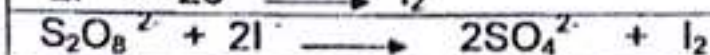
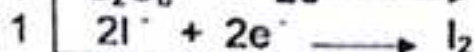
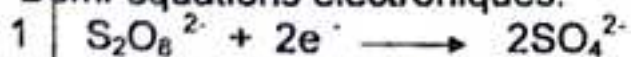
$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} ; \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = 7$$

II - CINETIQUE CHIMIQUE.

a) Equation-bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$.

Couples redox : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^- .

Demi-équations électroniques:



b) Vitesse moyenne de formation de diiode I_2

$$V_f(I_2) = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{6 \cdot 10^{-1}}{130} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{d'où } V_f(I_2) = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Vitesse moyenne de formation des ions SO_4^{2-}

D'après l'équation de la réaction ;

$$\frac{V_f(I_2)}{1} = \frac{V_f(\text{SO}_4)}{2} \implies V_f(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \cdot V_f(I_2) = 2 \times 4,6 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{d'où } V_f(\text{SO}_4^{2-}) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

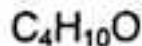
III – CHIMIE ORGANIQUE.

a) Formule brute de A.

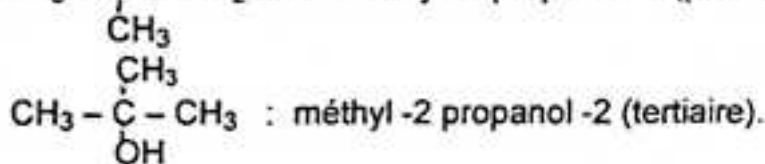
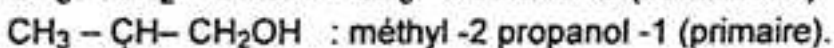
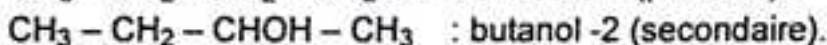
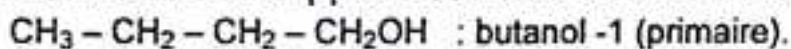
La formule des alcools saturés étant $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; sa masse molaire est :

$$M = 14n + 18 \implies n = \frac{M - 18}{14} = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

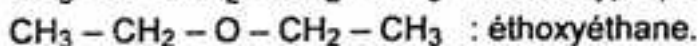
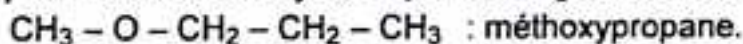
d'où la formule brute de A :



Formules semi-développées et noms des isomères de A.



Remarque : Deux éther oxydes répondent également à cette formule brute :



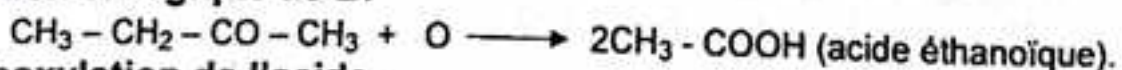
b) Produit B obtenu par oxydation ménagée de A.

B ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais réagit avec la D.N.P.H. ce qui indique que B est une cétone, produit de l'oxydation d'un alcool secondaire. le butanol -2 :



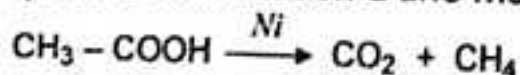
$$\text{d'où } \text{B} : \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 : \text{butanone.}$$

c) Oxydation énergique de B.



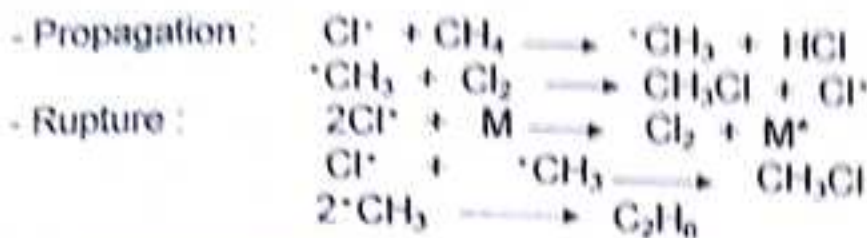
d) Décarboxylation de l'acide.

Elle correspond à l'élimination d'une molécule de dioxyde de carbone CO_2 :



e) Mécanisme de la monochloration du méthane.

- Initiale photochimique : $\text{Cl}_2 + \text{photon} \longrightarrow 2\text{Cl}^\cdot$



Sujet : Bac, SM/ SE. 2013.

I – On réalise une solution tampon en mélangeant 20cm^3 d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ et 10 cm^3 de solution de soude de concentration $0,1\text{ mol.l}^{-1}$. La constante K_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égale à $1,6 \cdot 10^{-4}$.

- Quel est pH de la solution tampon ?
- Quel volume de solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter au mélange pour que le pH soit égal 3,5 ?

II – On verse 5 cm^3 d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ sur une solution d'acide oxalique pour avoir un mélange de 30 cm^3 . La solution obtenue se décolore en 2 min15 s.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate.
- En déduire la vitesse moyenne de formation de dioxyde de carbone. Exprimer les vitesses en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

III – Un alcène A réagit avec l'eau pour donner un composé oxygéné B. Le composé B réagit avec l'acide éthanoïque pour donner les corps C et D.

Le corps C est un composé organique de masse molaire $M = 116\text{ g.mol}^{-1}$.

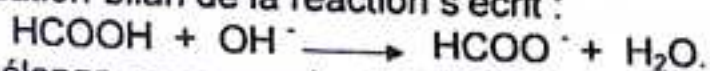
- Déterminer la formule brute de B et les formules semi-développées des composés A, B et C.
- Entre les molécules A et B laquelle est chirale ? Pourquoi ?
- Représenter les énantiomères de la molécule chirale.
- Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les composés ayant la même formule brute que B.

Corrigé – type

I – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Calcul du pH du tampon.

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



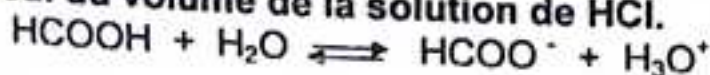
Le mélange correspondant à la demi-équivalence, le $\text{pH} = \text{p}K_A$:

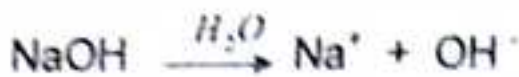
$$\text{pH} = \text{p}K_A = -\log K_A \iff \text{pH} = -\log 1,6 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 1,6$$

d'où

pH = 3,8

b) Calcul du volume de la solution de HCl.





Bilan des espèces ; H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; Cl^- ; HCOO^- ; HCOOH .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_a V_a}{30 + V_a} = \frac{1}{30 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} ;$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_b V_b}{30 + V_a} = \frac{0,1 V_b}{30 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} .$$

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{1 - 0,1 V_b}{30 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} .$$

Conservation de la matière donne :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{C_1 V_1}{30 + V_a} - \frac{1 - 0,1 V_b}{30 + V_a} \implies [\text{HCOOH}] = \frac{1 + 0,1 V_b}{30 + V_a} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} .$$

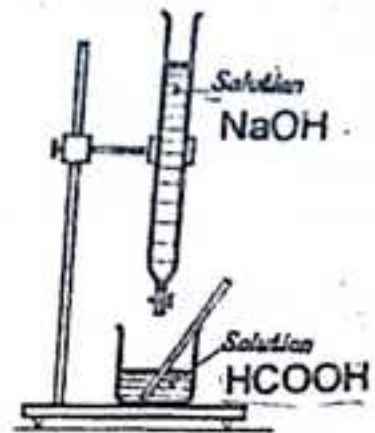
D'après la relation D'Anderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \implies \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \text{pH} - \text{pK}_A = 3,5 - 3,8$$

$$[\text{HCOOH}] = 2 [\text{HCOO}^-] \implies 0,3 \cdot V_a = 1$$

D'où

$$V_a \approx 3,33 \text{ cm}^3$$

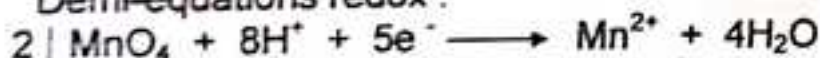


II – CINÉTIQUE CHIMIQUE

a) Equation-bilan de la réaction.

Couples redox : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Demi-équations redox :



b) Calcul de la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate.

$$V_d(\text{MnO}_4^-) = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{\Delta t} ;$$

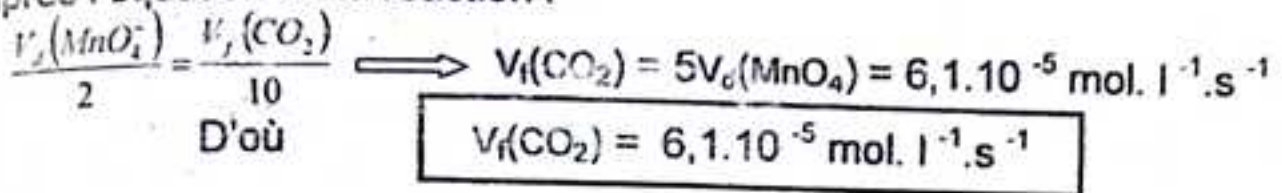
$$C_1 = \frac{C V}{V_1} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; \Delta t = 2 \text{ min } 15 \text{ s} = 135 \text{ s} ; C_2 = 0 ;$$

d'où

$$V_d(\text{MnO}_4^-) = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

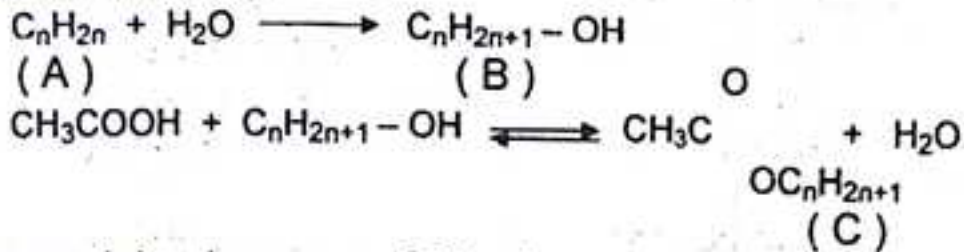
c) Déduisons en la vitesse de formation du dioxyde de carbone.

D'après l'équation de la réaction :



III - CHIMIE ORGANIQUE.

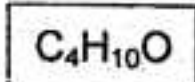
a) Formule brute de B.



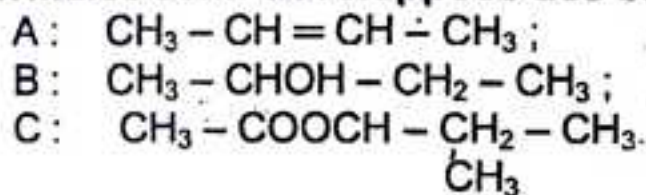
La masse molaire du composé C est :

$$M = 14n + 60 \implies n = \frac{M - 60}{14} = \frac{116 - 60}{14} = 4$$

D'où la formule brute de B :



b) Formules semi-développées des composés A ; B ; C.



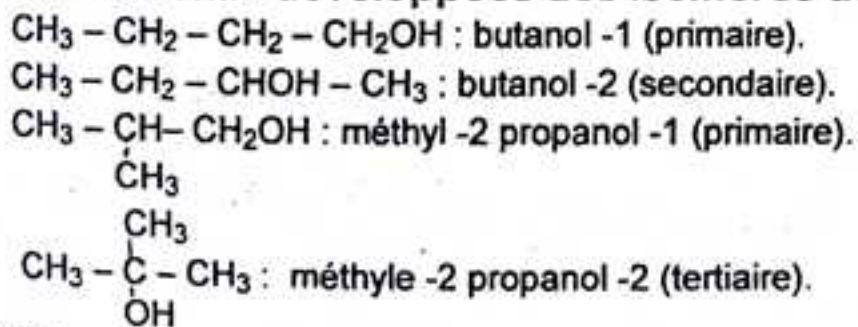
b) Molécule chirale.

La molécule B est chirale car, elle possède un atome de carbone asymétrique.

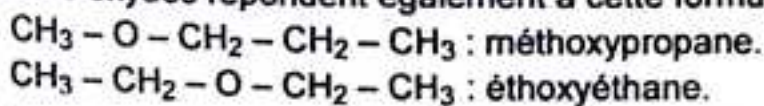
c) Enantiomères de B.



d) formules semi-développées des isomères de B.



Deux éthers oxydes répondent également à cette formule brute :



Sujet : Bac, SM/ SE. 2014.

I – a) On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et d'une solution de soude de même concentration. Quel volume de chacune de ces deux solutions faut-il mélanger pour obtenir 15 cm^3 d'une solution de $\text{pH} = 4,1$?

b) Sachant que le pK_A du couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ est 3,8, calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en solution.

c) Quel volume de solution de formiate de sodium à 0,2 N faut-il ajouter à 5 ml de solution d'acide méthanoïque de concentration 0,1 N pour obtenir un mélange de $\text{pH} = 3,6$? On donne : $10^{-4,1} = 8 \cdot 10^{-5}$; $10^{0,3} = 2$; $10^{0,2} = 1,58$.

II – Dans un bécher on mélange 3 mol d'acide méthanoïque et 2 mol d'éthanol. 45 min après le mélange, un dosage montre qu'il reste encore 1,6 mol d'acide. 1h40 min après le mélange, un nouveau dosage montre qu'il reste 1,30 mol d'acide.

a) Déterminer la composition du mélange à chacun de ces deux instants.

b) Calculer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre ces deux instants.

III - On mélange 10 cm^3 d'une solution d'éthylamine de concentration $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ avec un volume V d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH du mélange est égal à 10.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu.

b) Calculer la valeur de V .

c) Pour quelle valeur de V le pH du mélange serait égal au pK_A du couple acide - base qui est de 10,8.

IV – A la température ambiante, on fait réagir le chlorure d'acétyle en excès avec 1,85 g d'un alcool saturé A ; il se forme un ester et un gaz dont la solution est acide.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

b) La masse molaire de l'alcool A est $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$. Trouver sa formule brute. Donner toutes les formules semi-développées correspondant à cette formule brute.

c) Le composé A soumis à une oxydation ménagée conduit à un composé qui réagit avec la 2,4- dinitrophénylhydrazine, mais est sans action sur la liqueur de Fehling. Ecrire la formule semi-développée et le nom de A.

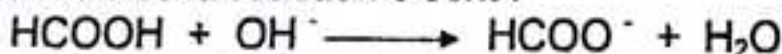
d) Ecrire l'équation de la première réaction. Quelle est la masse de l'ester formé ?

Corrigé – type

I – ACIDES BASES EN SOLUTION AQUEUS. LE PH.

a) Calcul du volume de chacune des solutions.

L'équation bilan de la réaction s'écrit :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; HCOO^- ; HCOOH .

On doit avoir : $V_A + V_B = 15 \text{ cm}^3$ (1)

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

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \implies \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \text{pH} - \text{pK}_A = 4,1 - 3,8$$

$$\log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 0,3 \implies [\text{HCOO}^-] = 10^{0,3} \cdot [\text{HCOOH}]$$

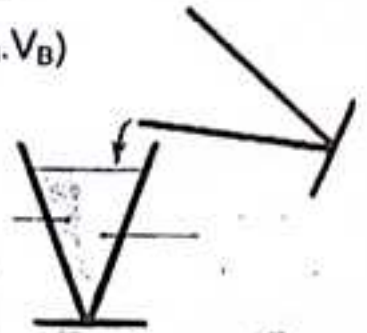
$$[\text{HCOO}^-] = 2 [\text{HCOOH}] \implies C_B \cdot V_B = 2 (C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B)$$

$$\text{Soit : } 2V_A = 3V_B \quad (2)$$

$$\text{D'où le système : } \begin{cases} V_A + V_B = 15 \\ 2V_A = 3V_B \end{cases}$$

Après résolution, on trouve :

$$V_A = 9 \text{ cm}^3 \text{ et } V_B = 6 \text{ cm}^3$$



b) Concentration molaire des différentes espèces chimiques en solution.

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

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

Conservation en ions passifs (Na^+) :

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)};$$

L'électroneutralité de la solution donne :

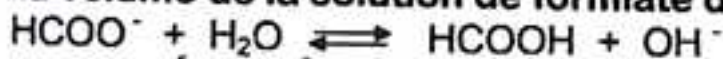
$$[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière donne :

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \implies [\text{HCOOH}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

$$\text{D'où } \begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}; & [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \\ [\text{HCOOH}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

c) Calcul du volume de la solution de formiate de sodium HCOONa .



$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \implies \log \frac{C_A \cdot V_A}{C_B \cdot V_B} = \text{pK}_A - \text{pH} = 3,8 - 3,6 = 0,2$$

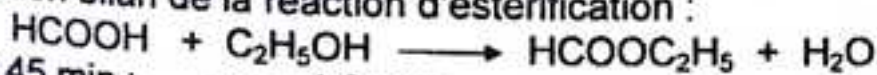
$$\text{soit : } C_A \cdot V_A = 10^{0,2} C_B \cdot V_B \implies C_A \cdot V_A = 1,58 C_B \cdot V_B$$

$$V_B = \frac{1}{1,58} \cdot \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{0,1 \times 5}{1,58 \times 0,2} = 1,58 \text{ ml} \implies V_B = 1,58 \text{ ml}$$

II - CINÉTIQUE CHIMIQUE.

a) Composition du mélange.

L'équation bilan de la réaction d'estérification :



Après 45 min : $n_{(A)r} = 1,6 \text{ mol.}$

$$n_{(A)d} = n_{(A)i} - n_{(A)r} = 3 - 1,6 = 1,4 \text{ mol}$$

$$n_{(al)r} = n_{(al)i} - n_{(al)d} = 2 - 1,4 = 0,6 \text{ mol}$$

$$n_{(est)f} = n_{(eau)f} = n_{(A)d} = 1,4 \text{ mol.}$$

Après 1h40 min : $n_{(A)r} = 1,3 \text{ mol.}$

$$n_{(A)d} = n_{(A)i} - n_{(A)r} = 3 - 1,30 = 1,7 \text{ mol}$$

$$n_{(al)r} = n_{(al)i} - n_{(al)d} = 2 - 1,7 = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_{(est)f} = n_{(eau)f} = n_{(A)d} = 1,7 \text{ mol.}$$

Les résultats sont consignés dans le tableau ci – dessous :

t(min)	HCOOH	C ₂ H ₅ OH	HCOOC ₂ H ₅	H ₂ O
45	1,6 mol	0,6 mol	1,4 mol	1,4 mol
1h40	1,30 mol	0,3 mol	1,7 mol	1,7 mol

b) Vitesse moyenne de formation de l'ester.

$$V_{f(\text{ester})} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \implies V_{f(\text{ester})} = \frac{1,7 - 1,4}{100 - 45} = \frac{0,3}{55} = 5,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où

$$V_{f(\text{ester})} = 5,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

III – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Equation bilan de la réaction.



b) Calcul de la valeur de V.

$$\text{On a : } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V}{C_A \cdot V} \implies \log \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V}{C_A \cdot V} = \text{pH} - \text{pK}_A = 10 - 10,8$$

$$\frac{C_A \cdot V}{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V} = 10^{0,8} \implies \frac{2 \cdot 10^{-1} \cdot V}{3 \cdot 10^{-1} \cdot 10 - 2 \cdot 10^{-1} \cdot V} = 6,3 ;$$

d'où

$$V \approx 12,95 \text{ ml}$$

c) Calcul de V pour que $\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple acide / base.

Le mélange est alors une solution tampon obtenue à la demi-équivalence :

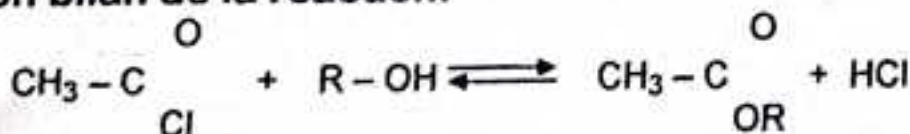
$$C_A \cdot V = \frac{1}{2} C_B \cdot V_B \implies V = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_B \cdot V_B}{C_A} = \frac{1}{2} \times \frac{3 \cdot 10^{-1} \times 10}{2 \cdot 10^{-1}} = \frac{30}{4} ;$$

d'où

$$V = 7,5 \text{ ml}$$

IV – CHIMIE ORGANIQUE.

a) Equation bilan de la réaction.



b) Formule brute de A.

Soit $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, la formule de cet alcool de masse molaire :

$$M = 14n + 18 \implies n = \frac{M - 18}{14} = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

d'où



Formules semi - développées des isomères de B.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: butanol -1 (primaire).

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: butanol -2 (secondaire).

$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$: méthyl -2 propanol -1 (primaire).

CH_3

CH_3

$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$: méthyle -2 propanol -2 (tertiaire).

Deux éthers oxydes répondent également à cette formule brute :

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: méthoxypropane.

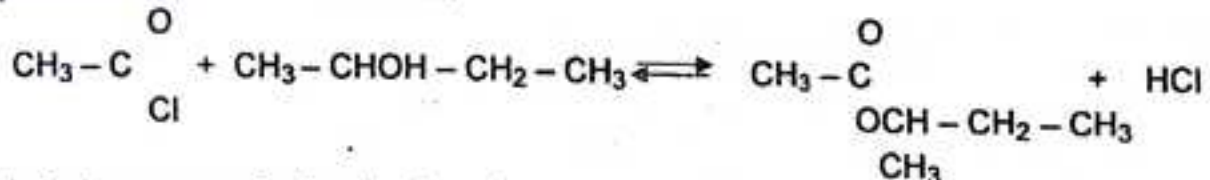
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: éthoxyéthane.

c) Formule semi-développée et nom de A.

Le test négatif avec la liqueur de Fehling du produit de l'oxydation ménagée de A, indique que A est un alcool secondaire : le butanol -2 :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

d) Equation de la 1^{ère} réaction.



Calcul de la masse de l'ester formé.

On a : $n_A = n_E \Rightarrow$

$$m_E = M_E \times \frac{m_A}{M_A}$$

AN :

$$m_E = 2,9 \text{ g}$$

Sujet : Bac, SM/ SE. 2015.

I - Une solution d'un acide carboxylique AH de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 2,9 à 25°C .

a) Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution.

b) Calculer le pK_A du couple acide/base.

c) Sachant que pour préparer 100 cm^3 de cette solution, il a fallu dissoudre dans l'eau $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ d'acide pur, calculer la masse molaire de cet acide carboxylique. Trouver sa formule et son nom.

d) 10 cm^3 de la solution acide précédente sont dosés par une solution de soude de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Quel volume de solution de soude faut-il verser pour atteindre l'équivalence ?

On donne : $10^{-2,9} = 1,25 \cdot 10^{-3}$; $\log 7 = 0,84$.

II - Au cours de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, la vitesse moyenne de formation du diiode entre 0 et 120 secondes est $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Calculer la concentration du diiode formé 120 s après le mélange des solutions.

c) Quelle est la vitesse moyenne de formation des ions sulfate ?

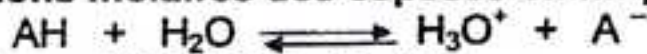
III – Une solution aqueuse d'un acide carboxylique à chaîne saturée A est obtenue par dissolution de 0,44 g d'acide pur dans 100 cm³ d'eau. On prélève 10 cm³ de cette solution que l'on dose par une solution de soude de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du dosage.
- Sachant que pour obtenir l'équivalence on verse 5 cm³ de solution basique, calculer la masse molaire M de l'acide carboxylique.
- En déduire la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'acide.
- On fait réagir l'acide précédent avec un alcool saturé B. Ecrire l'équation de la réaction entre l'alcool et l'acide. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- Le produit obtenu contient en masse 27,6% d'oxygène. Calculer sa masse molaire. En déduire les formules semi-développées de l'alcool utilisé et de l'ester formé.

Corrigé – type

I – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Concentrations molaires des espèces chimiques en solution.



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; A^- ; AH .

$$\text{pH} = 2,9 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \implies [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'électroneutralité de la solution donne:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \implies [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{A}^-] \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière donne :

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C \implies [\text{AH}] = C - [\text{A}^-] = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{AH}] = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

b) Calcul de la constante pK_A du couple acide/base.

Appliquons la relation d'Anderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \implies \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{pK}_A = 2,9 - \log \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{8,75 \cdot 10^{-3}} \implies \text{pK}_A \approx 3,7$$

c) Masse molaire de l'acide.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} \implies M = \frac{m}{C.V} = \frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \times 10^{-1}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formule et nom de l'acide.

La formule générale d'un acide carboxylique étant $C_nH_{2n+1}COOH$, sa masse molaire est :

$$M = 14n + 46 \implies n = \frac{M - 46}{14} = \frac{46 - 46}{14} = 0$$

D'où la formule de l'acide :



Son nom est : acide méthanoïque ou formique

d) Volume de soude versée pour atteindre l'équivalence.

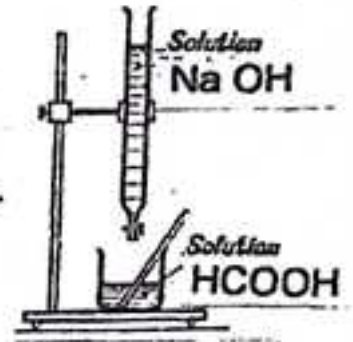
Equation de la réaction s'écrit :



A l'équivalence :

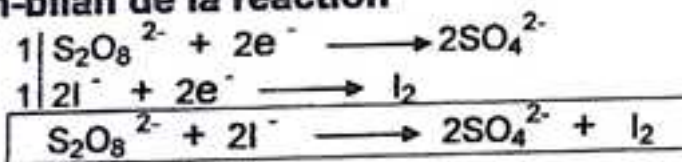
$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \implies V_B = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$V_B = 5 \text{ cm}^3$$



II - CINETIQUE CHIMIQUE.

a) Equation-bilan de la réaction



b) Concentration de diiode formé.

$$V_f(I_2) = \frac{[I_2] - [I_2]_0}{t - t_0} = \frac{[I_2] - 0}{120 - 0} \implies [I_2] = 120 \cdot V_f(I_2)$$

$$\text{D'où } [I_2] = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

c) Vitesse moyenne de formation des ions sulfate SO_4^{2-} .

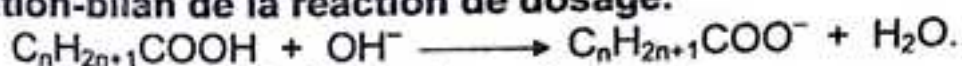
D'après l'équation de la réaction :

$$n(SO_4^{2-}) = 2n(I_2) \implies V_f(SO_4^{2-}) = 2V_f(I_2) = 2 \times 5 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{d'où } V_f(SO_4^{2-}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III - CHIMIE ORGANIQUE.

a) Equation-bilan de la réaction de dosage.



b) Masse molaire de l'acide carboxylique.

$$M_A = \frac{m_i}{n_i}$$

A l'équivalence : $n'_A = n_B = C_B \cdot V_B \iff n'_A = 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 Le nombre de moles contenues dans $V = 100 \text{ cm}^3$ est :

$$n_A = n'_A \times \frac{V}{V'} = 5 \cdot 10^{-4} \times \frac{100}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

ainsi : $M = \frac{m_i}{n_A} = \frac{0,44}{5 \cdot 10^{-3}} = 88 \text{ g.mol}^{-1}$

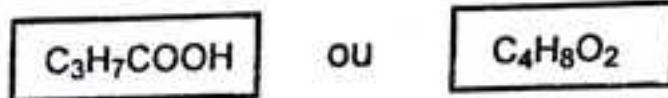
d'où $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$

c) Formule brute, formule semi-développée et nom de l'acide.

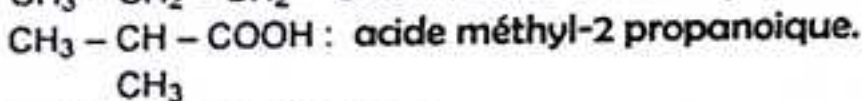
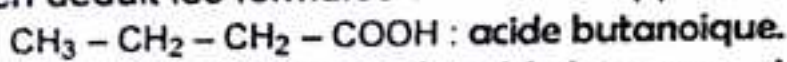
La masse molaire est :

$$M = 14n + 44 \iff n = \frac{M_i - 44}{14} = \frac{88 - 44}{14} \Rightarrow n = 3$$

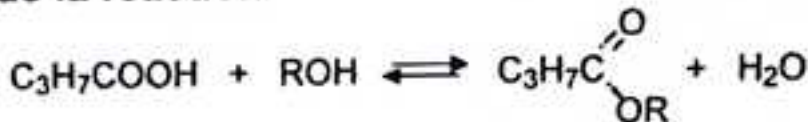
D'où la formule brute :



On en déduit les formules semi-développées :



d) Equation de la réaction



Caractéristiques.

Cette réaction est une estérification : elle est réversible, lente, athermique et limitée.

e) Masse molaire du produit obtenu.

$$\frac{32}{\%O} = \frac{M_E}{100} \iff M_E = \frac{32 \times 100}{\%O} = \frac{3200}{27,6} = 115,9 \text{ g.mol}^{-1}$$

D'où $M_E \approx 116 \text{ g.mol}^{-1}$

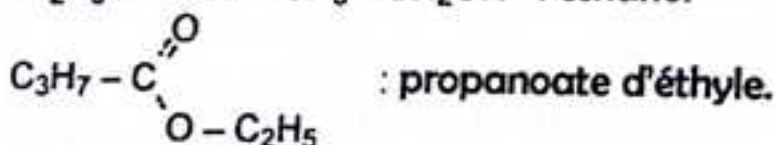
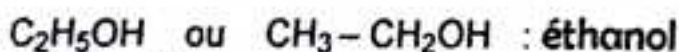
Formules semi-développées de l'alcool et de l'ester.

$$M_E = R + 87 \iff R = M_E - 87 = 116 - 87 = 29$$

Or, R est un radical alkyle : $C_mH_{2m+1} = 14m + 1$

Alors : $14m + 1 = 29 \iff m = 2$

D'où les formules semi-développées de l'alcool et de l'ester :



I – On mélange un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ avec un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Le volume total du mélange est $V = 40 \text{ cm}^3$. Le PH du mélange est de 3,9.

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Trouver les volumes V_A et V_B des solutions acide et basique.
- Quel volume de solution acide ou basique faut-il réajouter au mélange pour avoir un pH égal à 7 ? On donne : $10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

II – Dans un recipient, on introduit 15 cm^3 d'une solution de perosulfate de sodium de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et 20 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium de même concentration. En dosant le diiode formé au cours du temps, on a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	120
$[\text{I}_2] \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$	0	1,25	2,2	3	3,6	4	4,5	5,2

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Déterminer la vitesse de formation du diiode à la date $t = 40 \text{ s}$.
- En déduire la vitesse de disparition des ions iodure et celle de formation des ions sulfate.

d) Lequel des réactifs est en excès ? Quel est cet excès ?

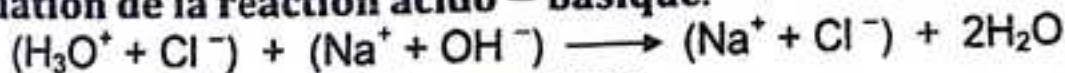
III – L'hydrolyse d'un ester de masse molaire $M = 116 \text{ g.mol}^{-1}$ donne l'acide éthanoïque et un alcool saturé A. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine, mais ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal.

- Trouver la formule brute de l'ester et la formule semi-développée de A.
- Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.
- La molécule de A est-elle chirale ? Si oui, représenter ses énantiomères.
- Ecrire l'équation de la réaction d'estérification de l'alcool A par l'acide éthanoïque.
- Comment peut-on obtenir l'anhydride éthanoïque et le chlorure d'éthanoyle à partir de l'acide éthanoïque ? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

Corrigé – type

I – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

a) Equation de la réaction acido – basique.



Soit : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

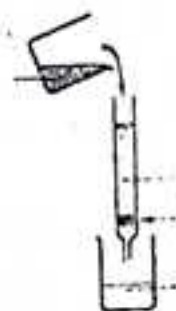
b) Calcul des volumes V_A et V_B .

Le volume total du mélange est :

$$V_A + V_B = 40 \quad (1)$$

$\text{pH} = 3,9 < 7$: la solution est acide, alors :

$$\text{pH} = -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \implies \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = 10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$



soit : $3V_A - 7V_B = 52$ (2).

D'où le système :

$$\begin{cases} V_A + V_B = 40 \\ 3V_A - 7V_B = 52 \end{cases} \implies \begin{cases} 10V_A = 332 \\ 10V_B = 68 \end{cases}$$

On en déduit :

$$\boxed{V_A = 33,2 \text{ cm}^3} \quad \boxed{V_B = 6,8 \text{ cm}^3}$$

L'acide étant en excès, il faut rajouter un volume V_b de la solution basique pour atteindre l'équivalence (pH = 7).

L'équivalence se traduit par la relation :

$$C_A V_A = C_B (V_B + V_b) \implies V_b = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{C_B}$$

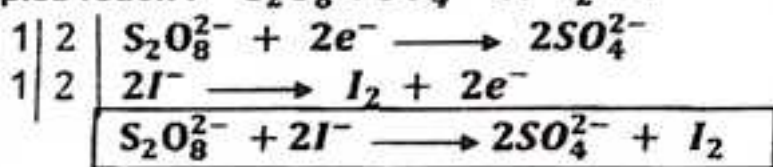
d'où

$$\boxed{V_b = \frac{C_A V_A}{C_B} - V_B} \quad \text{AN:} \quad \boxed{V_b \approx 7,43 \text{ cm}^3}$$

II - CINETIQUE CHIMIQUE.

a) Equation - bilan de la réaction.

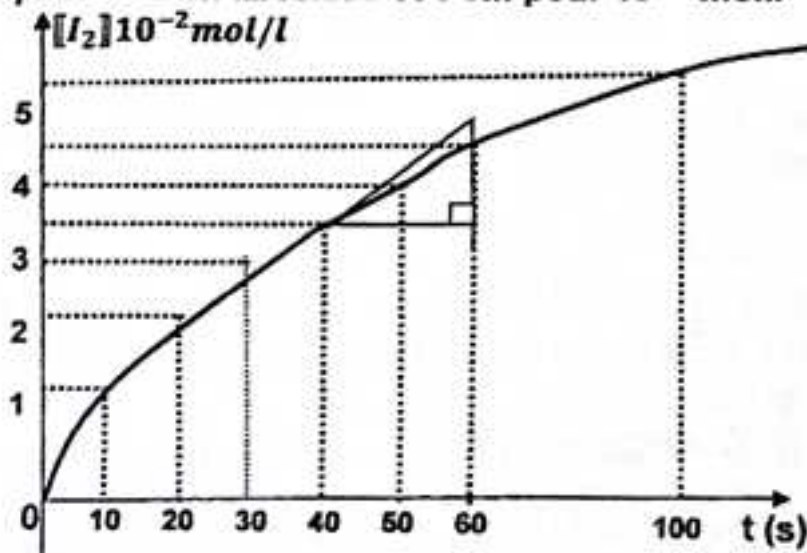
Couples redox : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et $I_2 / 2I^-$



b) Vitesse de formation du diiode à la date $t = 40$ s.

Traçons la courbe de formation de I_2 .

Echelles : 1 cm pour 10 s en abscisse et 1 cm pour $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ en ordonnée.



$$V_f(I_2) = \tan \alpha = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \implies V_f(I_2) = \frac{4,7 - 3,6}{60 - 40} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

d'où

$$\boxed{V_f(I_2) \approx 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

c) Vitesse de disparition des ions iodure et celle des ions sulfate.

D'après l'équation-bilan de la réaction:

$$V_d(I^-) = 2V_f(I_2) = 2 \times 5,5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

et $V_d(SO_4^{2-}) = V_f(I_2) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

d'où $V_d(I^-) \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$V_d(SO_4^{2-}) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

d) Réactif en excès.

La quantité de matière initiale de chacun des réactifs est :

$$n_i(S_2O_8^{2-}) = C_{ox} \cdot V_{ox} = 2 \cdot 10^{-1} \times 15 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_i(I^-) = C_{red} \cdot V_{red} = 2 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

La quantité de matière de $S_2O_8^{2-}$ disparue est :

$$n_d(S_2O_8^{2-}) = \frac{1}{2} n_i(I^-) = \frac{1}{2} \times 4 \cdot 10^{-3} \implies n_d(S_2O_8^{2-}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Comme $n_d(S_2O_8^{2-}) < n_i(S_2O_8^{2-})$, alors $S_2O_8^{2-}$ est en excès.

Calculons cet excès.

$$\Delta n = n_i(S_2O_8^{2-}) - n_d(S_2O_8^{2-}) = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

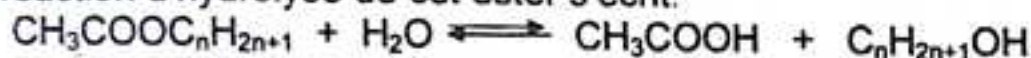
d'où $\Delta n = 10^{-3} \text{ mol.}$

II- CHIMIE ORGANIQUE

a) Formule brute de l'ester.

Soit $CH_3COOC_nH_{2n+1}$ la formule de l'ester.

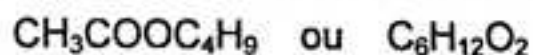
La réaction d'hydrolyse de cet ester s'écrit:



La masse molaire de l'ester est :

$$M = 14n + 59 \quad n = \frac{M - 59}{14} = \frac{116 - 59}{14} = 4$$

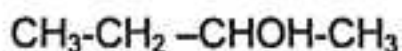
D'où la formule brute de l'ester :



Formule semi - développée de l'alcool A

La formule brute de A est : C_4H_9OH .

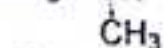
Le produit de l'oxydation ménagée de A ne réagissant pas avec le nitrate d'argent ammoniacal, A est un alcool secondaire de formule semi-développée :



b) Formules semi - développées et noms des isomères de A.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$: butanol -1 (alcool primaire)

$CH_3-CH-CH_2OH$: méthyl -2 propanol -1 (alcool primaire).



butanol -2 (alcool secondaire).

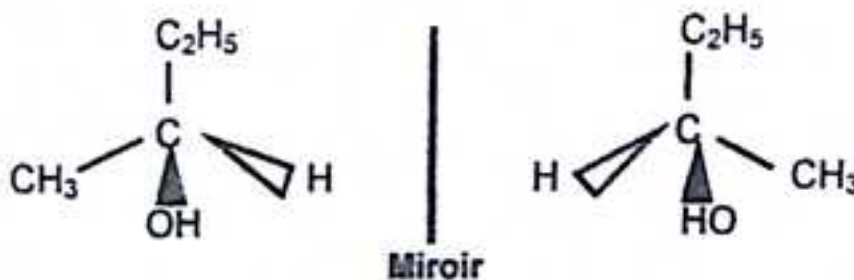


méthyl -2 propanol -2 (alcool tertiaire).

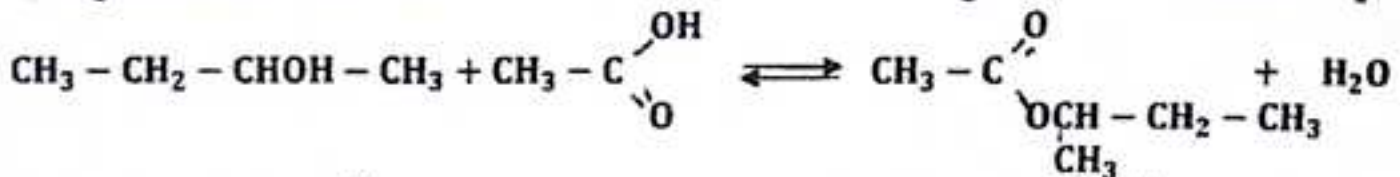
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: méthoxypropane (ether-oxyde).
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: éthoxyéthane (éther-oxyde).

c) Chiralité de A.

La molécule de A est chirale, car elle possède un atome de carbone asymétrique
 Représentons les énantiomères de A.

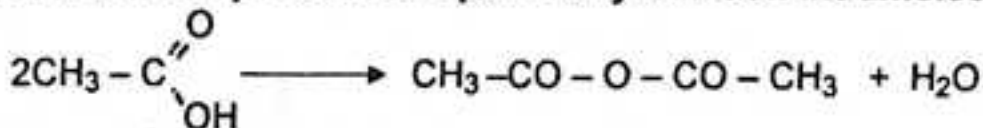


d) Equation de la réaction d'estérification de A par l'acide éthanoïque.

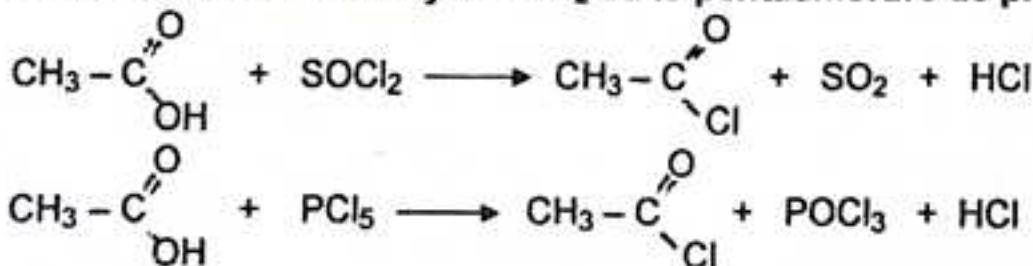


e) Obtention de l'anhydride éthanoïque et de chlorure d'éthanoyle à partir de l'acide éthanoïque.

- L'anhydride éthanoïque s'obtient par déshydratation intramoléculaire :



- Le chlorure d'éthanoyle s'obtient en faisant agir l'acide anhydre sur un agent chlorurant : le chlorure de thionyle SOCl_2 ou le pentachlorure de phosphore PCl_5 :



Sujet : Bac, SM/ SE. 2017.

I – Soit S une solution aqueuse d'acide faible AH de $\text{pH} = 2$.

1°) On dose un volume $V = 10 \text{ ml}$ de S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C' = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé un volume $V' = 5,5 \text{ ml}$ de solution d'hydroxyde de sodium.

a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b) Calculer la concentration C de S.

2°) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans S, calculer leur concentration. En déduire le pK_A du couple acide / base.

3°) Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque : deux atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un acide carboxylique ont été remplacés par deux atomes de chlore.

a) Sachant que 700 ml de S contiennent 11 g de cet acide, déterminer la formule brute de AH.

b) Quels sont les isomères possibles. Donner pour chacun la formule semi-développée et le nom.

II – On mélange une mole d'acide propanoïque et une mole d'éthanol.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique qui a lieu. Nommer le composé organique E obtenu.

b) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

2°) Définir la vitesse V de formation du composé E

3°) Parmi les possibilités suivantes, choisir les actions qui permettront d'augmenter V, justifier le choix :

- abaisser la température du mélange ;
- élever la température du mélange ;
- ajouter de l'eau.

4°) En utilisant un autre réactif que l'acide propanoïque, on peut obtenir le même composé E à partir de l'éthanol, bien plus rapidement.

a) Citer un réactif possible.

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

c) Citer les caractéristiques de cette réaction.

III – Dans un bécher contenant 100 ml d'une solution d'acide oxalique, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis à l'aide d'une burette graduée, on laisse tomber un volume V_p d'une solution de permanganate de potassium de concentration molaire $C_p = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. L'acide oxalique est en large excès par rapport aux ions permanganate.

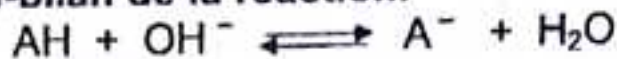
a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.

b) Pour $V_p = 1 \text{ ml}$, on observe la décoloration au bout de 40 secondes.

Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'ion permanganate exprimée en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (on considérera que le volume total dans le bécher reste sensiblement constant).

I - ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1°) a) Equation-bilan de la réaction.



b) Concentration C de S.

A l'équivalence : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \implies C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{2 \cdot 10^{-1} \times 5,5}{10} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où

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

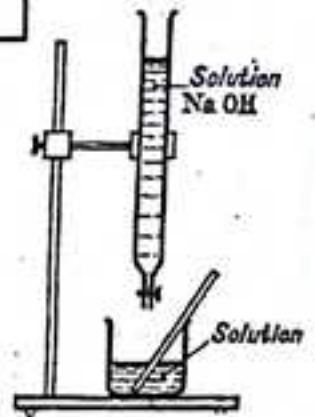
2°) Bilan et concentrations des espèces chimiques.

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{A}^-] &\approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{AH}] \approx 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit le pK_A du couple acide/base :

$$pK_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \implies pK_A = 3$$



3°) a) Formule brute de AH.

Soit $C_nH_{2n-1}Cl_2COOH$, la formule de AH.

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \implies M = \frac{m}{C \cdot V} = \frac{11}{1,1 \cdot 10^{-1} \times 7 \cdot 10^{-1}} \approx 143 \text{ g.mol}^{-1}$$

D'autre part : $M = 14n + 115 \implies n = \frac{M - 115}{14} = \frac{143 - 115}{14} = 2$

D'où la formule brute de AH :



ou



b) Isomères possibles.

$CH_3 - CCl_2 - COOH$: acide dichloro-2,2 propanoïque.

$CHCl_2 - CH_2 - COOH$: acide dichloro-3,3 propanoïque.

$CH_2Cl - CHCl - COOH$: acide dichloro-2,3 propanoïque.

II - CHIMIE ORGANIQUE.

1°) a) Equation-bilan de la réaction



Nom du composé E obtenu.

E est propanoate d'éthyle.

b) Caractéristiques de la réaction.

La réaction est une estérification, elle est lente, athermique et limitée.

2°) Définition de la vitesse de formation du composé E.

La vitesse de formation de E est la dérivée de sa quantité de matière ou de sa concentration par rapport au temps.

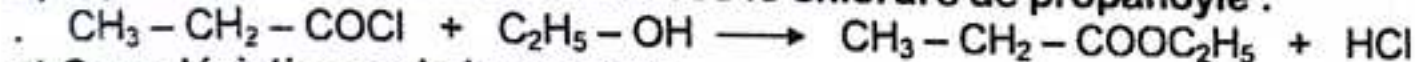
$$V_f(E) = \frac{d[E]}{dt}$$

$$V_f(E) = \frac{dn_f}{dt}$$

3°) La vitesse de la réaction augmente par élévation de la température du mélange, car elle entraîne l'agitation thermique des molécules.

4°) a) On peut obtenir rapidement le composé E, en remplaçant l'acide propanoïque par le chlorure de propanoyle $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ ou par l'anhydride propanoïque $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ou $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$.

b) Equation-bilan de la réaction avec le chlorure de propanoyle :



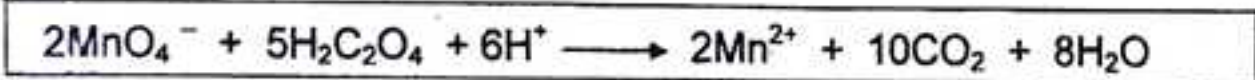
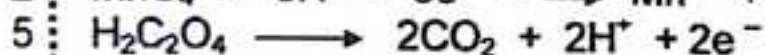
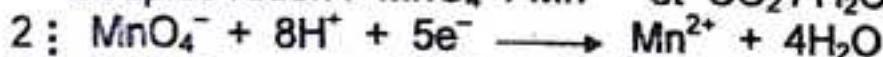
c) Caractéristiques de la réaction.

Cette réaction est rapide, totale et exothermique.

III – CINÉTIQUE CHIMIQUE.

a) Oxydation de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par l'ion MnO_4^- en milieu sulfurique.

Couples redox : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



b) Calcul de la vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- .

On a :
$$V_n = -\frac{[\text{MnO}_4^-]_a - [\text{MnO}_4^-]_b}{t - t_0}$$

La concentration de l'ion MnO_4^- à l'instant $t = 0$ est :

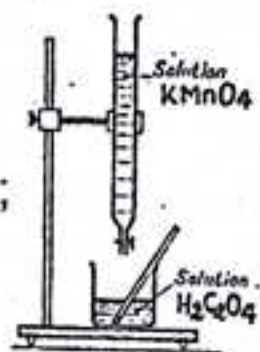
$$[\text{MnO}_4^-]_b = \frac{n_p}{V_T} = \frac{C_p \cdot V_p}{V_T} \implies [\text{MnO}_4^-]_b = \frac{10^{-2} \times 10^{-3}}{101 \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1};$$

$(V_T \approx 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l})$

A la date $t = 40 \text{ s}$, la solution est décolorée, alors : $[\text{MnO}_4^-] = 0$.

La vitesse moyenne de disparition de l'ion MnO_4^- est donc :

$$V_n = -\frac{[\text{MnO}_4^-]_a - [\text{MnO}_4^-]_b}{t - t_0} = -\frac{0 - 10^{-4}}{40 - 0} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



d'où

$$V_m = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sujet : Bac, SM/ SE. 2018.

I – On dissout 0,5 g d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 dans 500 ml d'eau.

1°) Ecrire l'équation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.

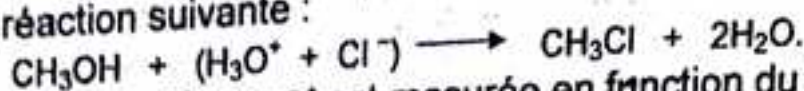
2°) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue ; en déduire $[\text{OH}^-]$ et le pH de la solution A.

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

4°) Quel volume de solution de HCl à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à 100 ml de la solution C pour obtenir une solution de pH = 7 ?

On donne : $\log 2,7 = 0,4$; $\log 4,6 = 0,7$; $10^{0,57} = 3,71$; $10^{0,8} = 6,3$.

II – Soit la réaction suivante :



La concentration de l'ion H_3O^+ est mesurée en fonction du temps.

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	79	158	316	632
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol/l	1,85	1,67	1,52	1,30	1,00

Calculer la vitesse moyenne de la réaction pour chaque intervalle de temps. Conclure.

III – On traite 10 g d'un acide carboxylique A, de masse molaire $M_A = 60 \text{ g/mol}$, par du chlorure de thionyle SOCl_2 . On obtient un composé liquide B.

1°) Ecrire l'équation de la réaction ; nommer les composés A et B.

Déterminer la masse de composé B obtenu

2°) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de B. Donner les caractéristiques de cette réaction et les précautions à prendre.

3°) Quel composé C obtient-on par action de B sur le propanol -1 ?

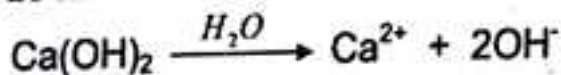
Est-il possible de fabriquer C directement à partir de A ? Si oui, comparer les deux procédés d'obtention de C.

..... **Corrigé – type**

B – Pratique.

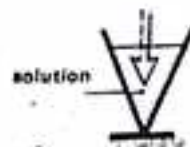
I – ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1°) Equation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.



2°) Concentration de la solution A.

$$C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m}{M \cdot V_A} \implies \boxed{C_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$



En déduisons $[\text{OH}^-]$.

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Ca(OH)}_2} \implies [\text{OH}^-] = 2C_A$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = 2,7 \text{ mol.l}^{-1}}$$

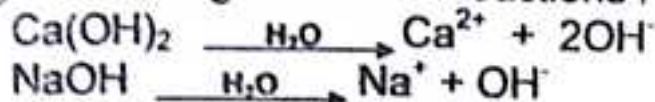
pH de la solution A.

Ca(OH)₂ étant une dibase forte, on a :

$$pH = 14 + \log 2C_A \implies \boxed{pH = 12,2}$$

3°) En déduisons le pH inconnu.

Le mélange est le siège des deux réactions :



La quantité d'ions OH⁻ dans le mélange est :

$$n_T = 2n_A + n_B \implies CV = 2C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B$$

$$C_B = \frac{CV - 2C_A \cdot V_A}{V_B} ; \text{ avec } C = 10^{12,2-14} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$

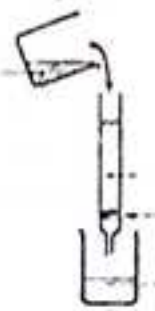
On trouve : $C_B = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH de la solution est donc :

$$pH = 14 + \log C_B \implies pH = 14 + \log 4,6 \cdot 10^{-3}$$

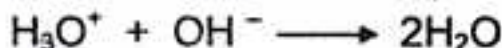
d'où

$$\boxed{pH = 11,7}$$



4°) Calcul du volume de la solution de HCl pour obtenir un pH = 7.

Equation de la réaction s'écrit :



Lorsque le pH = 7, nous sommes à l'équivalence :

$$C_a V_a = C_c V_c \implies V_a = \frac{C_c \cdot V_c}{C_a} = \frac{1,58 \cdot 10^{-2} \times 10^2}{5 \cdot 10^{-2}} = 31,6 \text{ cm}^3$$

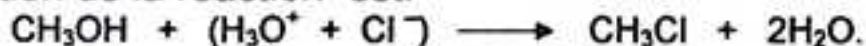
d'où

$$\boxed{V_a = 31,6 \text{ cm}^3}$$

II – CINETIQUE CHIMIQUE.

1°) Vitesse moyenne de disparition pour chaque intervalle de temps.

L'équation de la réaction est :



Par définition : $V_{md}(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{\Delta t}$

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

$\Delta t(\text{min})$	[0 ; 79]	[79 ; 158]	[158 ; 316]	[316 ; 632]
$\Delta[\text{H}_3\text{O}^+](\text{mol/l})$	0,18	0,15	0,22	0,30
$V_{md}(\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$

III – CHIMIE ORGANIQUE.

1°) Equation – bilan de la réaction.



Déterminons la formule brute de l'acide carboxylique A et celle B.

La masse molaire de A est :

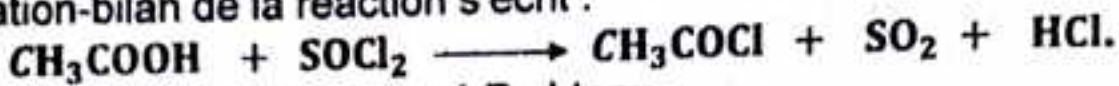
$$M = 14n + 46 \implies n = \frac{M-46}{14} = \frac{60-46}{14} \implies n = 1$$

On en déduit :

A : CH_3COOH acide éthanóïque.

B : CH_3COCl : chlorure d'éthanóyle.

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



Calcul de la masse de composé B obtenu

D'après l'équation-bilan de la réaction :

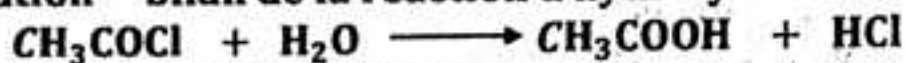
$$n_B = n_A \iff \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \iff m_B = M_B \times \frac{m_A}{M_A}$$

$$\text{AN : } m_B = 78,5 \times \frac{10}{60} = 13,08 \text{ g}$$

d'où

$$m_B \approx 13,1 \text{ g}$$

2°) Equation – bilan de la réaction d'hydrolyse de B.



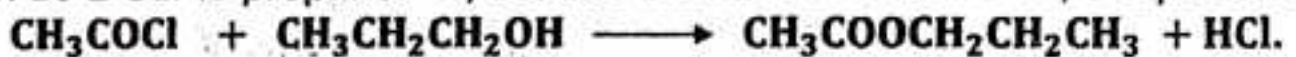
Caractéristiques de la réaction.

Cette réaction est rapide, totale et exothermique.

Précautions à prendre : manipuler sous la hotte et avec les matériels secs, des gants et des lunettes.

3°) Composé C obtenu par action de B sur le propanol – 1.

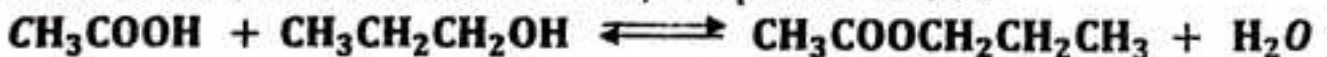
L'action de B sur le propanol – 1, est une estérification indirecte, d'équation-bilan :



Le composé C obtenu est : éthanoate de propyle.

Obtention de C à partir de A.

La réaction est une estérification directe, d'équation-bilan :



Caractéristiques des deux réactions.

Estérification directe	lente	limitée	athermique
Estérification indirecte	rapide	totale	exothermique

i – On dispose de quatres (4) solutions :

- l'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$;
- la soude de concentration $C_B = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;
- le chlorure d'ammonium de concentration $C_S = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$;
- la solution ammoniacale $C_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

On veut préparer un volume $V = 150 \text{ ml}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,2$, sachant que le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est justement 9,2.

En choisant parmi les quatre (4) solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser.

II – 1°) On mélange 1 mole d'acide éthanoïque (CH_3COOH) et 1 mole de propanol-2 ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$).

Donner la composition du mélange à l'équilibre chimique.

Quel est le pourcentage d'acide non estérifié ?

2°) A l'aide d'un exemple précis définir une réaction d'autocatalyse.

On mélange dans un bécher 50 ml d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et 80 ml d'une solution d'acide oxalique de même concentration.

Quel est le réactif en excès ? Calculer sa concentration à la fin de la réaction.

III – On hydrolyse un chlorure d'acyle de formule RCOCl . Il se forme du chlorure d'hydrogène.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

b) On dispose 1,5 g de chlorure d'acyle pur. Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli dans un certain volume d'eau pure. On obtient ainsi la solution S dans laquelle on ajoute quelques gouttes de BBT. Il faut verser dans la solution S , $19,1 \text{ cm}^3$ d'une solution de soude à 1 mol/l pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

En déduire la masse molaire du chlorure d'acyle ainsi que sa formule et son nom sachant que la chaîne carbonée est saturée.

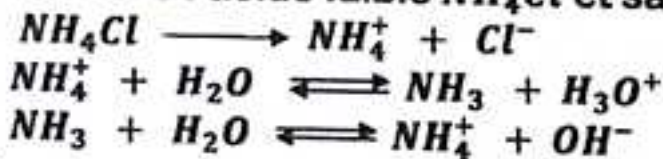
c) Comment obtenir les composés de formules : RCONH_2 et $\text{RCONHC}_2\text{H}_5$ à partir du chlorure d'acyle obtenu ?

On donne : C = 12 ; Cl = 35,5 ; O = 16 ; H = 1 g/mol.

..... Corrigé – type

I – Nature et volumes des solutions pour préparer le tampon.

- Mélange équimolaire de l'acide faible NH_4Cl et sa base conjuguée NH_3 :



On a le système :

$$\begin{cases} V_S + V_0 = 150 \\ C_S V_S = C_0 V_0 \end{cases} \implies \begin{cases} V_S + V_0 = 150 \\ V_S = 0,5V_0 \end{cases} \implies \begin{cases} 1,5V_0 = 150 \\ V_S = 0,5V_0 \end{cases}$$

d' où

$$V_S = 50 \text{ ml}$$

et

$$V_0 = 100 \text{ ml}$$

- Mélange de l'acide faible NH_4Cl et de la base forte $NaOH$ à la demi-équivalence :



On obtient le système :

$$\begin{cases} V_S + V_B = 150 \\ C_S V_S = 2C_B V_B \end{cases} \implies \begin{cases} V_S + V_B = 150 \\ V_S = V_B \end{cases} \implies \begin{cases} 2V_B = 150 \\ V_S = V_0 \end{cases}$$

d' où

$$V_S = 75 \text{ ml}$$

et

$$V_0 = 75 \text{ ml}$$

- Mélange de la base faible NH_3 et de l'acide fort HCl à la demi-équivalence :



On obtient le système :

$$\begin{cases} V_0 + V_A = 150 \\ C_0 V_0 = 2C_A V_A \end{cases} \implies \begin{cases} V_0 + V_A = 150 \\ V_0 = 4V_A \end{cases} \implies \begin{cases} 5V_A = 150 \\ V_0 = 4V_A \end{cases}$$

d' où

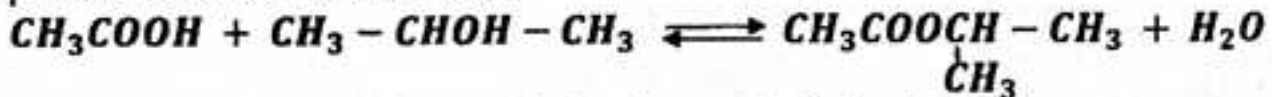
$$V_A = 30 \text{ ml}$$

et

$$V_0 = 120 \text{ ml}$$

II - 1°) Composition du mélange à l'équilibre chimique.

L'équation de la réaction s'écrit :



La limite d'estérification dépend de la classe de l'alcool.

Pour un mélange équimolaire (1 mol) d'acide et de l'alcool secondaire, la quantité d'ester à l'équilibre est :

$$n_E = n_{H_2O} = 0,60 \text{ mol}$$

La quantité d'acide et d'alcool restants est donc :

$$n_A = n_{ol} = 1 - 0,60 = 0,40 \text{ mol}$$

D'où le tableau :

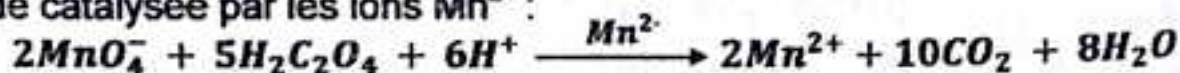
Mélange	Acide	Alcool	Ester	Eau
Initiale	1	1	0	0
A l'équilibre	0,40	0,40	0,60	0,60

Pourcentage d'acide non estérifié.

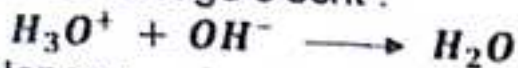
$$\%A = \frac{n_A}{n_0} \times 100 = \frac{0,40}{1} \times 100 = 40 \% \implies \%A = 40 \%$$

2°) Exemple de réaction d'autocatalyse.

L'oxydation de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide catalysée par les ions Mn^{2+} :



La réaction de dosage s'écrit :



A l'équivalence :

$$n_A = n_B = C_B \cdot V_B = 1 \times 19,1 \cdot 10^{-3} = 19,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Or : $n_{RCOCl} = n_A \iff \frac{m}{M} = C_B \cdot V_B \iff \boxed{M = \frac{m}{C_B \cdot V_B}}$

AN : $M = \frac{1,5}{19,1 \cdot 10^{-3}} = 78,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

d'où

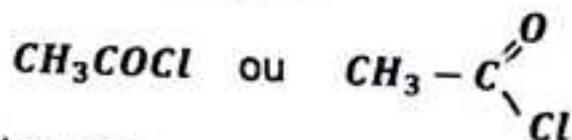
$$\boxed{M = 78,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Formule et nom du chlorure d'acyle.

Soit $C_n H_{2n+1} COCl$, la formule du chlorure. Sa masse molaire est :

$$M = 14n + 64,5 \iff n = \frac{M - 64,5}{14} = \frac{78,5 - 64,5}{14} = 1$$

d'où la formule du chlorure d'acyle :

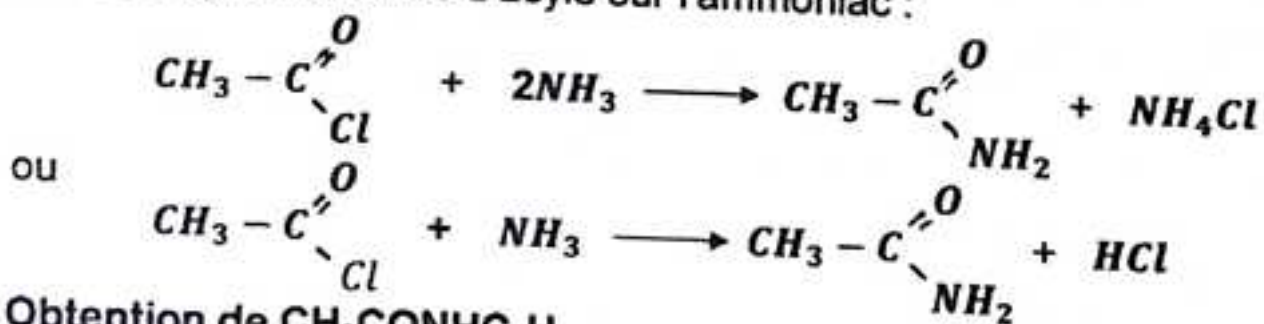


Nom : chlorure d'éthanyle.

c) Obtention de CH_3CONH_2 et $RCONHC_2H_5$ à partir de CH_3COCl .

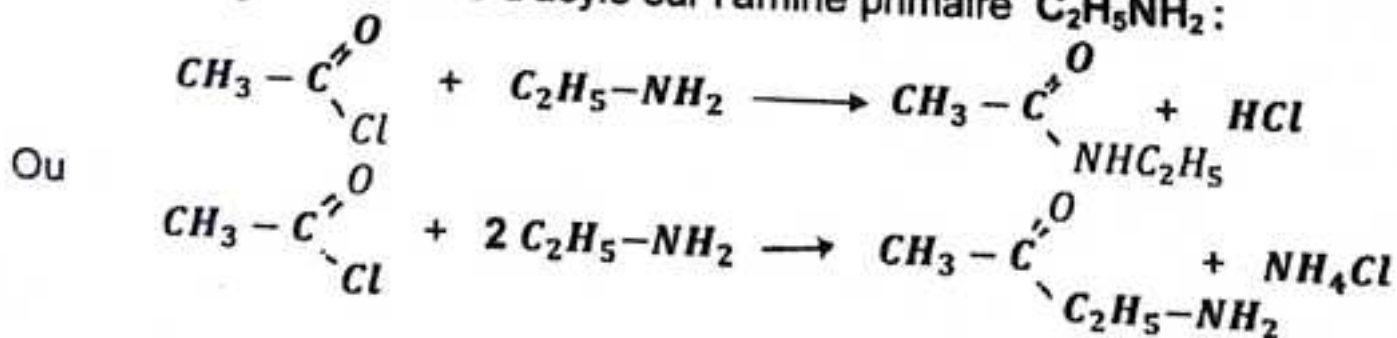
• Obtention de CH_3CONH_2 .

On fait réagir le chlorure d'acyle sur l'ammoniac :



• Obtention de $CH_3CONHC_2H_5$.

On fait réagir le chlorure d'acyle sur l'amine primaire $C_2H_5NH_2$:

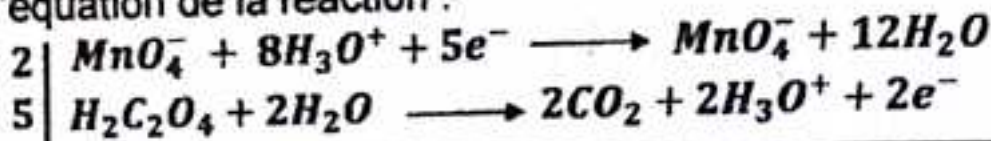


Définition :

Une réaction autocatalyse est une réaction au cours de laquelle l'un des produits catalyse la réaction.

Détermination du réactif en excès.

L'équation de la réaction :



Déterminons les proportions stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}}}{2} = \frac{2.10^{-2} \times 50.10^{-3}}{2} = 5.10^{-4} \text{ mol} ;$$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5} = \frac{C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}}{5} = \frac{2.10^{-2} \times 80.10^{-3}}{5} = 3,2.10^{-4} \text{ mol} .$$

Comme $\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} > \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5}$; alors l'ion MnO_4^- est en excès.

Calcul de la $[\text{MnO}_4^-]$ à la fin de la réaction.

La quantité d'ions MnO_4^- disparus est :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{d}} = 2 \times \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5} = 2 \times 3,2.10^{-4} = 6,4.10^{-4} \text{ mol} .$$

La quantité d'ions MnO_4^- restant (excès) est :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{r}} = n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{o}} - n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{d}} = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} - 6,4.10^{-4}$$

$$\text{soit : } n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{r}} = 2.10^{-2} \times 5.10^{-2} - 6,4.10^{-4} = 3,6.10^{-4} \text{ mol} .$$

$$\text{Alors : } [\text{MnO}_4^-] = \frac{n_{\text{r}}}{V_{\text{T}}} = \frac{3,6.10^{-4}}{130.10^{-3}} = 2,769 \text{ mol.l}^{-1} ;$$

d' où

$$[\text{MnO}_4^-] \approx 2,77.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Autre méthode.

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{MnO}_4^-]_0 - [\text{MnO}_4^-]_{\text{d}}$$

$$\text{or : } [\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}}}{V_{\text{T}}} = \frac{2.10^{-2} \times 50.10^{-3}}{130.10^{-3}} = 7,69.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

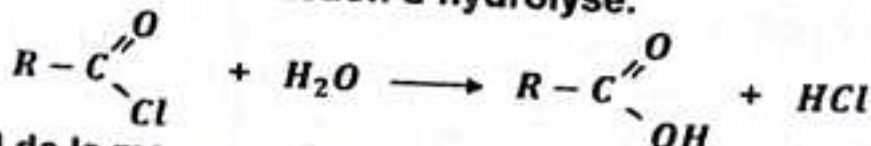
$$\text{et } [\text{MnO}_4^-]_{\text{d}} = \frac{2}{5} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{2 C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}}{5 V_{\text{T}}} = \frac{2 \times 3,2.10^{-4}}{130.10^{-3}} = 4,92.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{donc : } [\text{MnO}_4^-] = 7,69.10^{-3} - 4,92.10^{-3} = 2,77.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

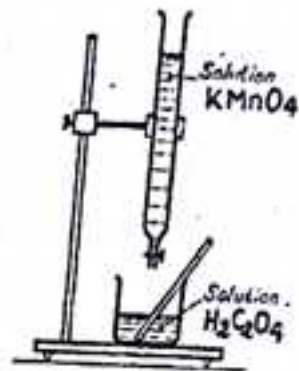
d' où

$$[\text{MnO}_4^-] \approx 2,77.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

III - a) Equation de la réaction d'hydrolyse.



b) Calcul de la masse molaire du chlorure d'acyle.



SUJETS COMPLEMENTAIRES.

..... Extrait du Bac, SM, session 1991

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

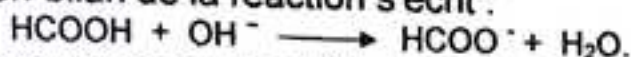
1°) Quel est le pH du tampon ?

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

Corrigé - type

a) Calcul du pH du tampon.

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

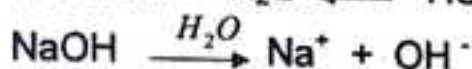
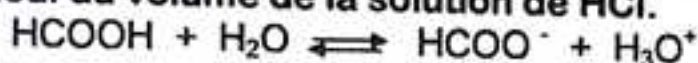


Le mélange correspondant à la demi-équivalence, donc : $\text{pH} = \text{p}k_A$:

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

d'où pH = 3,8

b) Calcul du volume de la solution de HCl.



Bilan des espèces ; H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; Cl^- ; HCOO^- ; HCOOH .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.$$

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

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{30 + V_A} = \frac{5}{150 + V_A} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)};$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{30 + V_A} = \frac{0,1 \cdot V_A}{150 + V_A} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

L'électroneutralité de la solution donne :

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{5 - 0,1 \cdot V_A}{150 + V_A} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

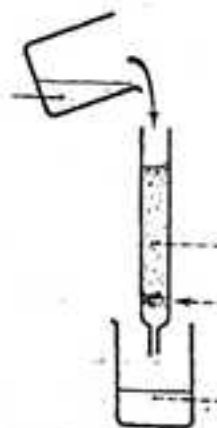
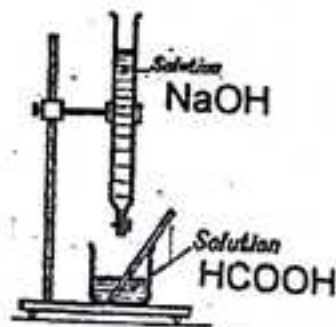
Conservation de la matière donne :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{C_A \cdot V_A}{30 + V_A} - \frac{5 + 0,1 \cdot V_A}{150 + V_A} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = \frac{1 + 0,1 \cdot V_A}{30 + V_A} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}.$$

D'après la relation D'Anderson :

$$\text{pH} = \text{p}k_A + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \text{pH} - \text{p}k_A = 3,5 - 3,8$$

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



D'où

$$V_a \approx 16,67 \text{ cm}^3$$

Extrait du Bac., SE, session 1993

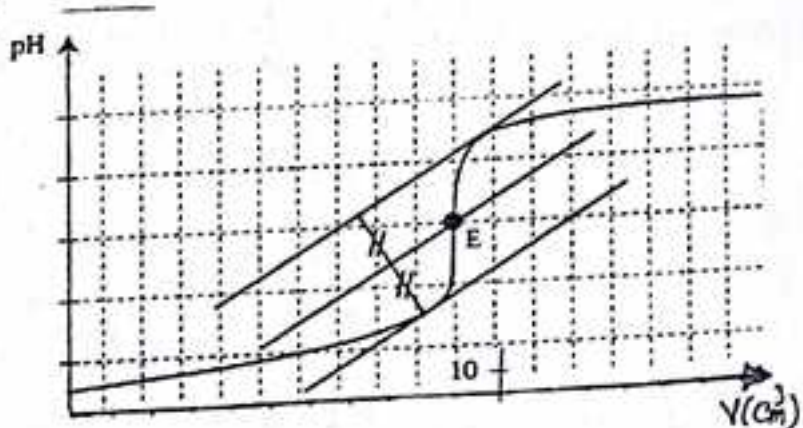
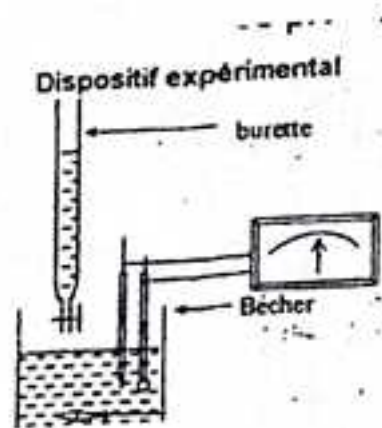
On dose 10 cm^3 d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, les variations du pH en fonction du volume V de soude versé sont :

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

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

Corrigé – type

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



2°) Caractéristiques du point d'équivalence E. On utilise sur cette courbe la méthode des tangentes parallèles, et on trouve qu'à l'équivalence :

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

Calcul de la concentration molaire de l'acide. A l'équivalence, la quantité de soude introduite est égale à la quantité initiale de l'acide benzoïque :

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

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

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

A la demi-équivalence ($V = \frac{V_A}{2}$):

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

$$\text{Ainsi : } V = \frac{V_A}{2} = \frac{10}{2} = 5 \text{ cm}^3 \implies pH = 4,2;$$

$$\text{d'où } \boxed{pK_A = 4,2}$$

Constante d'acidité K_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.

$$\text{Par définition : } pK_A = -\log K_A \quad K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{d'où } \boxed{K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}}$$

4°) Concentration molaire des espèces chimiques en solution.

L'équation-bilan de la réaction est :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $C_6H_5COO^-$; C_6H_5COOH .

Pour $V = 3 \text{ cm}^3 \implies pH = 3,85$.

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

$$\boxed{[H_3O^+] \approx 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}} \quad ; \quad \boxed{[OH^-] = 7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$\boxed{[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}} \quad \boxed{[C_6H_5COO^-] \approx 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$[C_6H_5COOH] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{[C_6H_5COOH] \approx 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Déduisons en la valeur de pK_A .

D'après la relation d'Anderson :

$$pK_A = pH - \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \implies pK_A = 3,85 - \log \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{5,4 \cdot 10^{-2}} = 4,2$$

$$\text{d'où } \boxed{pK_A = 4,2}$$

5°) Choix de l'indicateur coloré.

L'indicateur coloré doit être choisi de manière à ce que sa zone de virage contient le point d'équivalence E (saut de pH) : seule la phénophtaléine convient.

On ne peut utiliser l'hélianthine car, cet indicateur virerait avant l'équivalence.

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

- A : solution d'acide propanoïque ;
- B : solution de propanoate de sodium ;
- C : solution d'acide chlorhydrique ;
- D : solution d'hydroxyde de sodium ;
- E : solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25°C . Les valeurs obtenues classées par ordre de pH croissant, sont : 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

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

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

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

4°) Calculer le pK_A du couple acide propanoïque / ion propanoate.

5°) Comment appelle-t-on une solution telle que F ?

Que se passe-t-il du point de vue de pH, si on ajoute à F quelques gouttes de C ? de D ? de E ?

5°) On veut préparer 100 ml de F à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions utilisées. Justifier.

Corrigé - type

1°) pH des solutions A, B, C, D, E.

- Solution A d'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

Acide faible, à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ son $\text{pH} > 2$.

d'où $\text{pH}_A = 3,5$.

- Solution B de propanoate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$.



Base faible à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, son $\text{pH} < 12$:

d'où $\text{pH}_B = 8,5$

- Solution C d'acide chlorhydrique HCl .

HCl est un monoacide fort, alors :

$$\text{pH} = -\log C = -\log 10^{-2} = 2 ;$$

d'où $\text{pH}_C = 2$

- Solution D d'hydroxyde de sodium NaOH .

NaOH , est une monobase forte, alors :

$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log 10^{-2} = 12$$

d'où $\text{pH}_D = 12$

- Solution E de chlorure de sodium NaCl .

NaCl , une solution neutre, donc son $\text{pH} = 7$ à 25°C .

d'où

$$\text{pH}_E = 7.$$

2°) Concentrations des espèces présentes dans F.

La solution F est le siège des deux équilibres :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

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

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

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

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

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

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

3°) pK_A du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$.

D'après la relation d'Anderson :

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

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

d'où

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

Nature de la solution F.

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

Influence des solution C , D, E sur F.

- * F + C \Rightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente et pH diminue peu.
- * F + D \Rightarrow $[\text{OH}^-]$ augmente et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et pH augmente peu.
- * F + E \Rightarrow $\text{pH} = \text{c}^{\text{ste}}$ (effet de dilution).

5°) Autre méthode de préparation de F.

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

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

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

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

I - Théorie.

Expliquer l'action d'une solution de chlorure d'hydrogène sur les métaux suivants : Fe ; Zn ; Pt ; Hg ; Au ; Ag ; Pb ; Cu et classer ces métaux par ordre de pouvoir oxydant et réducteur croissants sur un axe.

II - Pratique.

Pour obtenir une solution tampon de pH = 10, on utilise des solutions aqueuses décimolaires de carbonate de sodium Na_2CO_3 et d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 .

1°) Montrer que l'un des anions est la base conjuguée de l'autre. Ecrire l'équation acido-basique de ce couple d'anions en solution.

2°) La constante d'acidité de ce couple est $K_A = 5 \cdot 10^{-11}$.

a) Calculer le rapport des molarités de ce couple d'anions.

b) Déterminer le rapport des volumes de solution de carbonate et d'hydrogencarbonate que l'on doit prendre pour réaliser cette solution tampon.

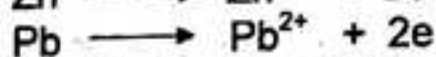
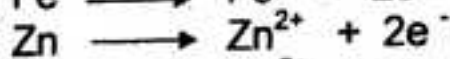
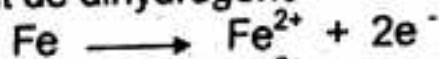
c) Rappeler la définition d'une solution tampon ; justifier brièvement sans calcul que la solution étudiée possède bien les propriétés d'une solution tampon.

3°) Calculer les molarités de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution tampon.

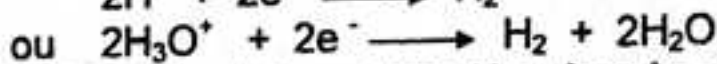
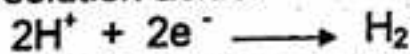
Corrigé - type

I - Théorie.

- Les métaux : Fe ; Zn ; Pb, plus réducteurs que le dihydrogène sont attaqués par les solutions d'acide chlorhydrique et provoquent leur oxydation en ions métalliques et un dégagement de dihydrogène

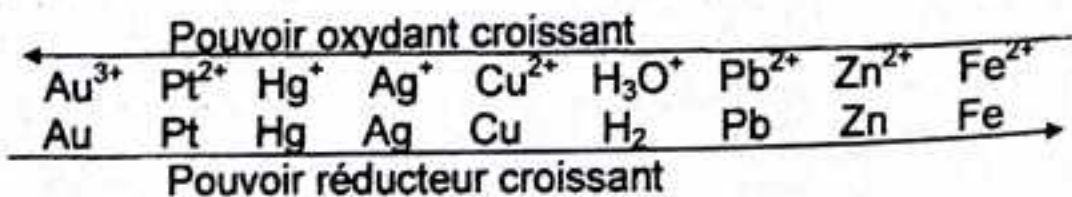


- Le dégagement de dihydrogène résulte de la réduction des ions H^+ ou H_3O^+ présents dans la solution acide.



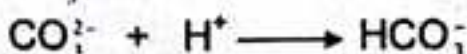
- Les métaux dits nobles tels que Pt ; Hg ; Au ; Ag ; Cu ; moins réducteurs que le dihydrogène ne le sont pas.

Classement :



II - Pratique.

1°) Montrons que l'un des anions est la base conjuguée de l'autre. L'ion carbonate CO_3^{2-} peut capter un proton et se transforme en ion hydrogencarbonate HCO_3^- ; c'est donc une base (Bronsted) :



correspondant au couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

Equation acido-basique :



2°) a) Calcul des rapports des molarités.

D'après l'équation acido-basique :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}} = 0,5$$

d'où

$$\boxed{\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,5}$$

b) Déterminons le rapport des volumes.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

d'où

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

c) Définition d'une solution tampon.

Solution obtenue à la demi-équivalence. Son pH est voisin du $\text{p}K_A$ du couple acide / base faibles.

3°) Calcul des molarités des espèces chimiques en solution.

$$\boxed{\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{Na}^+] = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = 6,6 \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}}$$

..... **Bac blanc, D.C.E. Ratoma, session 2012**.....

I – L'acide nitrique se comporte comme l'acide sulfurique dans l'eau.

a) Ecrire l'équation-bilan de la dissociation de l'acide nitrique dans l'eau.

b) Un flacon commercial de 1 litre d'acide nitrique de densité 1,40 contient en masse 65 % d'acide nitrique. Quelle est la concentration C de l'acide nitrique ?

c) On veut préparer 2 litres de solution d'acide nitrique de $\text{pH} = 1,5$.

Quel volume d'acide faut-il utiliser pour cela ?

II – A l'instant $t = 0$, on mélange 400 cm^3 de peroxydisulfate de potassium de concentration $C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et 400 cm^3 de solution d'iodure de potassium de concentration $C_2 = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans le mélange.

2°) Calculer la concentration finale de diiode quand la réaction est terminée.

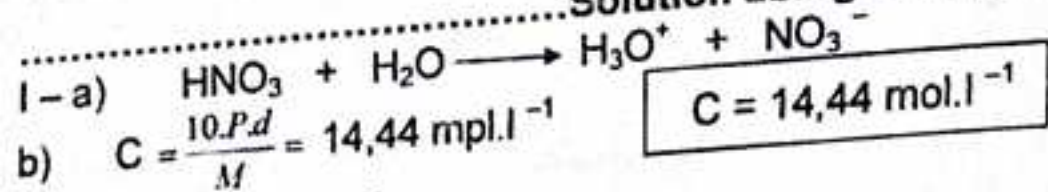
3°) Définir la vitesse de formation de diiode à une date quelconque. Sachant qu'à

l'instant $t_1 = 8 \text{ min}$ la vitesse de formation de diiode est $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ et

qu'à l'instant $t_2 = 44 \text{ min}$ elle vaut $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Donner le facteur responsable de la variation de la vitesse au cours du temps ?

Solution abrégée



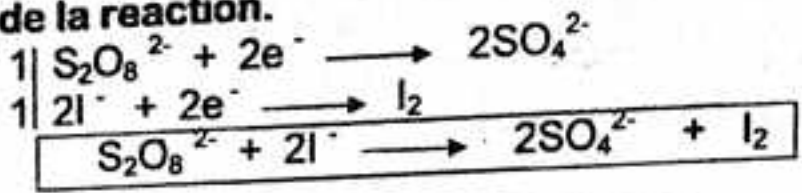
$C = 14,44 \text{ mol.l}^{-1}$

b) $C = \frac{10 \cdot P \cdot d}{M} = 14,44 \text{ mol.l}^{-1}$

c) Principe de dilution :
 $n_i = n_f \implies C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$

$V_i = \frac{C_f \cdot V_f}{C_i} \implies V_i = 4,4 \text{ ml}$

II - 1°) Equation de la reaction.



2°) $[\text{I}_2] = \frac{n_{\text{I}_2}}{V_f}$ AN: $[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3°) Facteur cinétique : concentration des réactifs.

Bac, session.

I - On mélange 20 cm³ d'une solution de potasse KOH à 0,01 mol.l⁻¹ et 5 cm³ d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration C inconnue ; le pH du mélange est égal à 11.

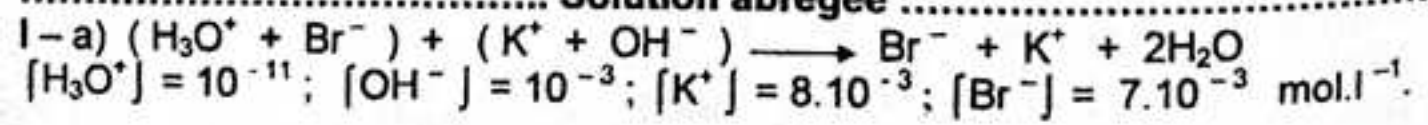
- a) En déduire la concentration de chaque individu présent dans cette solution.
- b) Calculer la concentration C inconnue.
- c) Comment procède-t-on pour que le mélange soit neutre.
- d) Quel est le pH de la solution de HBr utilisée ?

II - L'alcène R - CH = CH₂ est hydraté en présence d'acide sulfurique.

- 1°) Quels sont les composés susceptibles d'être obtenus ?
- 2°) Pratiquement on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20 g de A dans une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu de masse molaire 58 g/mol, donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas avec la liqueur de Fehling.

- a) En déduire la nature de B et de A. Ecrire leurs formules développées et donner leurs noms.
- b) Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion bichromate.
- c) Quel volume minimal de solution de bichromate de concentration C = 1 mol.l⁻¹ faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé ?

Solution abrégée



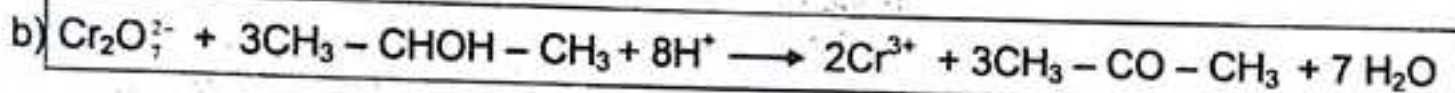
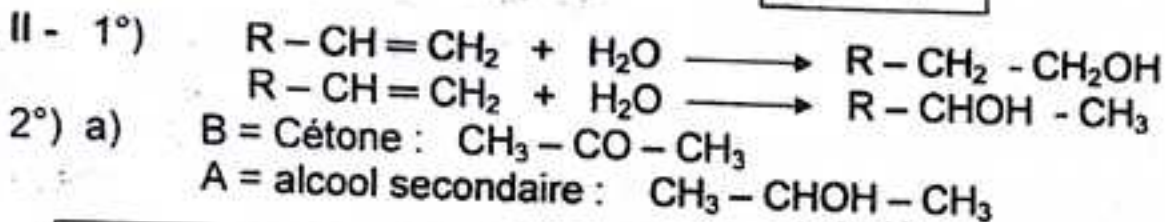
$$b) C = [K \cdot] \left(\frac{V_A + V_N}{V_A} \right) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$c) \text{ A l'équivalence : } C_A \cdot (V_A + v) = C_B \cdot V_B \implies$$

$$v = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{C_A} = 0,7 \text{ cm}^3$$

$$d) \text{ pH} = -\log C = -\log 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$\text{pH} = 1,45$$



$$c) \text{ Volume ; } v = 111 \text{ cm}^3.$$

**Extrait du concours, session 1997
Sciences Techniques.**

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc pour donner du dihydrogène et une solution aqueuse de chlorure de zinc.

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

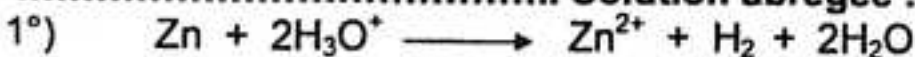
2°) A l'instant $t = 0$, on introduit $m = 1\text{g}$ de zinc en poudre dans un ballon contenant 40 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$. On recueille le dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume V dans les conditions où le volume molaire vaut 24 l .

a) Déterminer une relation donnant $[\text{Zn}^{2+}]$ en fonction de V à la date t .

b) Faire l'application numérique et calculer $[\text{Zn}^{2+}]$ lorsque $V = 0,103 \text{ l}$.

c) Déterminer la concentration des ions Zn^{2+} en fin de réaction et la masse de zinc restant.

Solution abrégée



$$2°) a) [\text{Zn}^{2+}] = 1,04V \text{ (mol.l}^{-1}\text{). } b) [\text{Zn}^{2+}] = 1,07 \cdot 10^{-1} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$c) [\text{Zn}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} ; m_{\text{rest}} = 0,35 \text{ g}$$

**Extrait du concours, session 2002
Sciences Techniques.**

A – Un alliage est composé de zinc et de cuivre. On fait réagir sur 1,3 g de cet alliage sur une solution d'acide chlorhydrique en excès.

1°) Ecrire l'équation de la réaction. Peut-on considérer cette réaction comme une oxydoréduction ? Justifiez votre réponse.

2°) Le volume de dihydrogène dégagé au cours de la réaction est égal à 170 cm³. Calculer les masses de cuivre et de zinc contenues dans cet alliage. On travaillera dans les conditions où le volume molaire vaut 22,4 l.

Que se passe-t-il lorsque la teneur du zinc dans l'alliage dépasse 46% ?
Qu'est-ce qu'un alliage ?

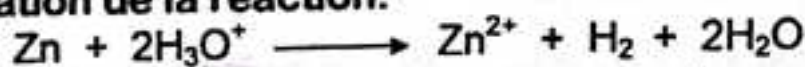
B – A 40 cm³ de solution d'acide méthanoïque de concentration molaire 10⁻² mol.l⁻¹, on ajoute 10 cm³ de solution de méthanoate de sodium de concentration molaire 10⁻² mol.l⁻¹. Le pH du mélange obtenu est égal à 3,3.

1°) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques en solution. Préciser les espèces majoritaires, minoritaires et ultra minoritaires.

2°) Calculer le pK_A du couple HCOOH / HCOO⁻ ainsi que la constante K_A.

..... **Solution abrégée**

A - 1°) Equation de la réaction.



2°) Masses de cuivre et de zinc.

$$m_{\text{Zn}} = 0,49 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0,81 \text{ g}$$

$$\% \text{Zn} \approx 37,7 \%$$

$$\% \text{Cu} = 62,3 \%$$

B - 1°) Concentrations molaires des espèces.

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

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

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

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

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} + \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

2°) Constantes pK_A et k_A.

$$\text{pK}_A = 3,8$$

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

Extrait du concours, session 1997
Sciences Exactes.

1°) On introduit dans un eudiomètre, 20 cm³ d'un gaz G composé de carbone et d'hydrogène, de formule C_xH_y et 100 cm³ d'oxygène (volumes ramnés dans les conditions normales). Après la combustion, il reste dans l'appareil 70 cm³ d'un gaz incolore dont 40 cm³ sont absorbables par la potasse (on rappelle que la potasse peut absorber le gaz carbonique avec formation des ions carbonate et hydrogénocarbonate (CO₃²⁻ et HCO₃⁻).

- a) Ecrire les équations de fixation de dioxyde de carbone par une solution contrée de potasse KOH.
- b) Ecrire l'équation de combustion et l'équilibrer en fonction des coefficients inconnus x et y.
- c) Déterminer x et y.

2°) On vide un ballon muni d'un robinet étanche avec une machine pneumatique. La masse du ballon vide d'air est m₀ = 335,56 g. Le ballon rempli de gaz G sous la pression normale, à la température t = 15 °C, a une masse m₁ = 338,23 g. Le ballon rempli d'air, sous la pression normale à la température t = 15 °C a une masse m₂ = 338,15 g.

Déduire de ces mesures, la densité d du gaz G par rapport à l'air. En déduire la masse molaire de G. Cette masse molaire est-elle en accord avec celle que l'on peut calculer par la formule C_xH_y du gaz G ?

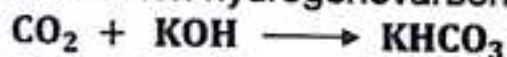
..... Résolution

a) Equations de fixation de CO₂ par la potasse KOH.

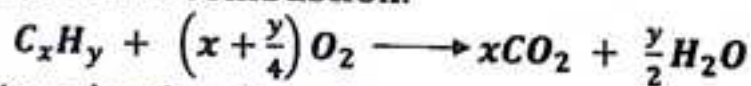
– Formation de l'ion carbonate :



– Formation de l'ion hydrogénovarbonate :



b) Equation de combustion.



c) Détermination de x et y.

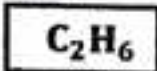
Le volume d'oxygène utilisé est :

$$V_{\text{O}_2} = 100 - (70 - 40) = 70 \text{ cm}^3$$

D'après l'équation de la combustion:

$$\frac{V_{\text{C}_x\text{H}_y}}{1} = \frac{V_{\text{O}_2}}{x + \frac{y}{4}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{x} \implies \begin{cases} x = 2 \\ y = 6 \end{cases}$$

On en déduit la formule du gaz G :



2°) Densité d du gaz G par rapport à l'air.

La densité du gaz est :

$$d = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} = \frac{338,23 - 335,59}{338,15 - 335,59} = 1,03 \implies \boxed{d = 1,03}$$

En déduisons la masse molaire du gaz.

D'après la loi d'Avogadro-Ampère :

$$d = \frac{M}{29} \implies M = 29d = 29 \times 1,03 = 29,87 \text{ g.mol}^{-1} \approx 30 \text{ g.mol}^{-1}$$

d' où $\boxed{M = 30 \text{ g.mol}^{-1}}$

Vérification.

La formule du gaz G étant C_2H_6 , sa masse molaire est :

$$M = 2 \times 12 + 6 = 30 \text{ g.mol}^{-1}$$

Cette masse molaire est bien en accord avec le résultat de l'expérience.

Problème 6.

Dans une unité de synthèse industrielle d'éthanol à partir d'éthylène, on fait passer, sous 70 bars et à 300°C , un mélange gazeux dont la composition molaire est 62 % d'éthylène et 32 % de vapeur d'eau. Sachant que, lors du passage sur le catalyseur, le rendement molaire r de la conversion de l'éthylène en éthanol est de 4 %, calculer :

1°) La masse d'éthanol obtenu pour une tonne de mélange gazeux traversant le réacteur ;

2°) Le volume de gaz entrant dans le réacteur et en sortant, toujours pour une tonne de mélange et en supposant les gaz parfaits ;

3°) La masse de gaz recyclé après condensation de l'eau et de l'éthanol.

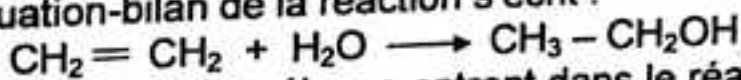
Réponses : 1°) $m_{C_2H_5OH} \approx 47\text{kg}$; 2°) $V_e \approx 28,1\text{m}^3$; $V_s \approx 27,4\text{m}^3$;

3°) $m_{\text{recyclé}} \approx 690 \text{ kg}$.

Résolution

1°) Masse d'éthanol obtenu.

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



Pour une tonne de mélange entrant dans le réacteur, on a :

$$m_{C_2H_2} + m_{H_2O} = m_T \iff 28n_{C_2H_2} + 18n_{H_2O} = 10^6 \text{ g} \quad (1)$$

D'autre part, le mélange initial est tel que :

$$\frac{n_{C_2H_2}}{\% C_2H_2} = \frac{n_{H_2O}}{\% H_2O} \iff \frac{n_{C_2H_2}}{62} = \frac{n_{H_2O}}{38}$$

Soit : $n_{H_2O} = \frac{38}{62} n_{C_2H_2} \quad (2)$

D'où le système :

$$\begin{cases} 28n_{C_2H_2} + 18n_{H_2O} = 10^6 \\ n_{H_2O} = \frac{38}{62} n_{C_2H_2} \end{cases} \implies n_{C_2H_2} = 25,6 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Le nombre de moles d'éthanol obtenu est :

$$n_{C_2H_5OH} = r \cdot n_{C_2H_2} \implies n_{C_2H_5OH} = 0,04 \times 25,6 \cdot 10^3 = 1024 \text{ mol}$$

La masse d'éthanol obtenu est donc :

$$m_{C_2H_5OH} = n_{C_2H_5OH} \cdot M_{C_2H_5OH} = 1024 \times 46 = 47,104 \cdot 10^3 \text{ g}$$

Soit :

$$m_{C_2H_5OH} \approx 47 \text{ kg}$$

2°) Calcul du volume de gaz entrant dans le réacteur.

Soit V_e le volume de gaz entrant dans le réacteur.

Les gaz étant supposés parfaits :

$$PV_e = n_e RT = (n_{C_2H_2} + n_{H_2O}) \cdot RT \implies PV_e = n_{n_{C_2H_2}} \left(1 + \frac{38}{62}\right) RT$$

d'où

$$V_e = n_{n_{C_2H_2}} \left(1 + \frac{38}{62}\right) \frac{RT}{P}$$

$$\text{AN : } V_e = 25,6 \cdot 10^3 \times \left(1 + \frac{38}{62}\right) \frac{8,31 \times 573}{70 \times 10^5} \approx 28,1 \text{ m}^3$$

$$V_e \approx 28,1 \text{ m}^3$$

Calcul du volume de gaz sortant du réacteur.

La quantité totale de gaz sortant du réacteur est :

$$n_S = n'_{C_2H_2} + n'_{H_2O} + n'_{C_2H_5OH}$$

$$\text{or : } n'_{C_2H_2} = (1 - r)n_{C_2H_2} ; n'_{H_2O} = n_{H_2O} - rn_{C_2H_2} ; n_{C_2H_5OH} = r \cdot n_{C_2H_2} ;$$

$$\text{alors : } n_S = (1 - r)n_{C_2H_2} + n_{H_2O} - rn_{C_2H_2} + r \cdot n_{C_2H_2}$$

$$n_S = n_{C_2H_2} \left(1 - r + \frac{n_{H_2O}}{n_{C_2H_2}}\right) \implies n_S = n_{C_2H_2} \left(1 - r + \frac{38}{62}\right)$$

$$n_S = 1,57 \cdot n_{C_2H_2}$$

Appliquons maintenant la loi des gaz parfaits :

$$PV_S = n_S RT \implies V_S = n_S \frac{RT}{P} = 1,57 \times 25,6 \cdot 10^3 \times \frac{8,31 \times 573}{70 \times 10^5}$$

d'où

$$V_S = 27,4 \text{ m}^3$$

3°) Calcul de la masse du gaz recyclé.

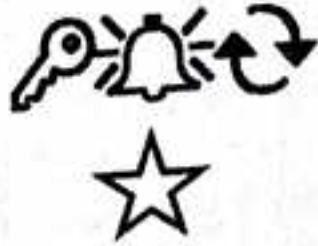
L'éthanol et l'eau étant condensés, seul l'éthylène est recyclé.

La masse de gaz recyclé est donc :

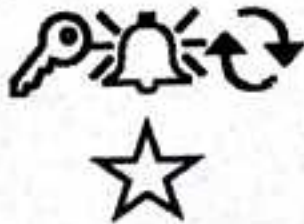
$$m_G = (1 - r)n_{C_2H_2} \cdot M_{C_2H_2} = (1 - 0,04) \times 25,6 \cdot 10^3 \times 28$$

d'où

$$m_G \approx 690 \text{ kg}$$



**EXTRAITS DE QUELQUES SUJETS
INTERNATIONAUX
DE BACCALAUREAT**



Extrait du Bac, C, Benin 2000.

Pour déterminer la formule brute d'un acide α -aminé X, on réalise les expériences suivantes :

- On prépare une solution aqueuse S de X en dissolvant dans 100 cm^3 d'eau $0,111 \text{ g}$ de l'acide α -aminé X.

- On dose 20 cm^3 de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On constate que l'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume d'acide chlorhydrique égal à 5 cm^3 .

Par ailleurs, l'acide α -aminé X possède une chaîne carbonée saturée non cyclique et non ramifiée.

1°) a) Déterminer la formule semi-développée de l'acide α -aminé X et le nommer en nomenclature officielle.

b) Montrer que la molécule de X est chirale et donner la représentation de Fischer de ses énantiomères.

2°) La solution aqueuse de cet acide α -aminé X contient trois espèces ioniques conduisant à deux couples acide-base dont les pK_A sont : $\text{pK}_{A1} = 2,3$; $\text{pK}_{A2} = 9,7$.

a) Préciser les trois espèces ioniques.

b) Ecrire les formules des couples acide-base et attribuer à chacun d'eux son pK_A .

3°) La décarboxylation de l'acide α -aminé X donne une amine B.

On prépare une solution aqueuse de cette amine B, de concentration molaire $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH de la solution est égal à 11,0.

a) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.

b) En déduire le pK_A du couple acide-base auquel appartient l'amine B.

c) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il verser dans 20 ml de la solution de l'amine B pour obtenir une solution de $\text{pH} = 10,8$?

Corrigé – type

1°) **Formule semi-développée et nom de l'acide α -aminé X.**

L'équivalence se traduit par la relation :

$$C_X \cdot V_X = C_A \cdot V_A \iff C_X = \frac{C_A \cdot V_A}{V_X}$$

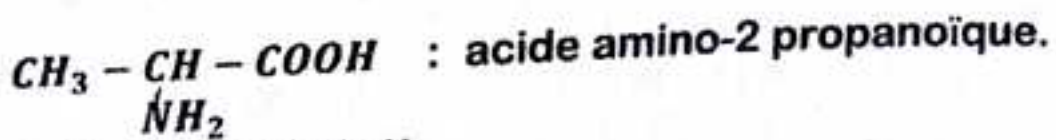
or : $C_X = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$;

donc : $\frac{m}{M \cdot V} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_X} \iff M = \frac{m \cdot V_X}{C_A \cdot V_A \cdot V} = \frac{0,111 \times 20}{5 \cdot 10^{-2} \times 5 \times 10^{-1}} = 88,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 d'où $M \approx 89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La formule générale des acides α -aminés est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CO}_2\text{H}$

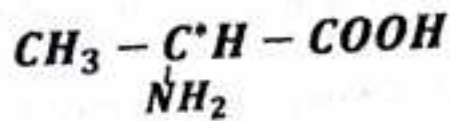
Sa masse molaire est : $M = 14n + 75. \iff n = \frac{M-75}{14} = \frac{89-75}{14} = 1$

D'où, la formule semi-développée de X :

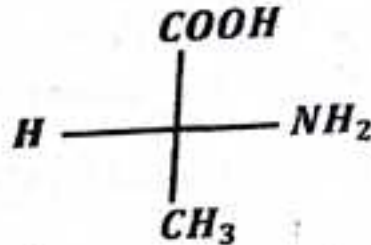
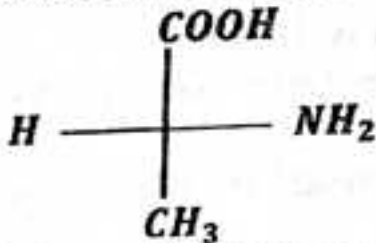


b) Chiralité de la molécule de X.

La molécule de X est chirale, car elle possède un atome de carbone asymétrique C* :

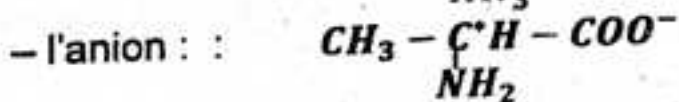
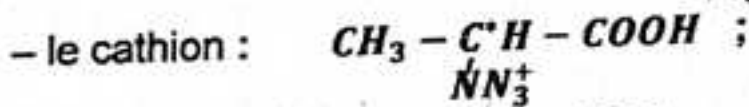
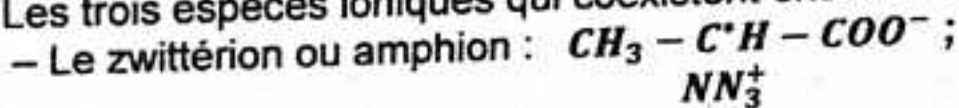


Représentation de Fischer :



2°) a) Précisons les trois espèces ioniques.

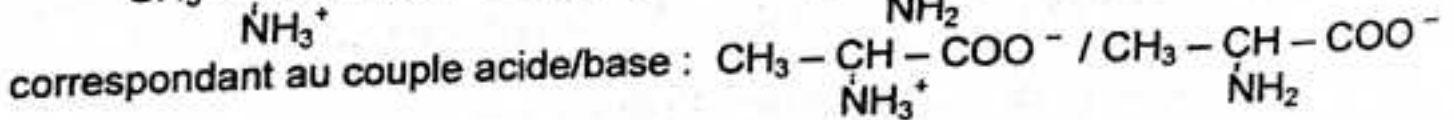
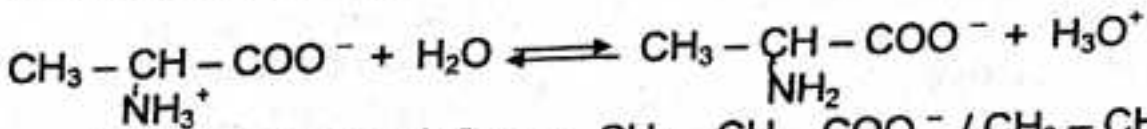
Les trois espèces ioniques qui coexistent ensemble dans la solution de X sont :



b) Formules des couples acide-base et leur pK_A .

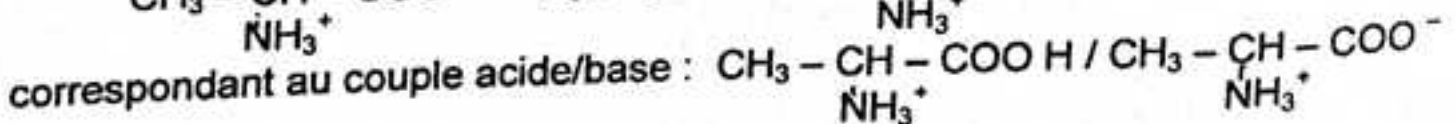
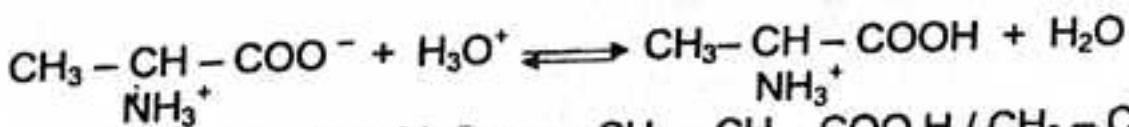
L'amphion est une espèce amphotère, il peut être considéré :

- soit comme acide susceptible de céder un proton :



donc de $\text{pK}_A = 9,7$;

- soit comme une base susceptible de capter un proton :

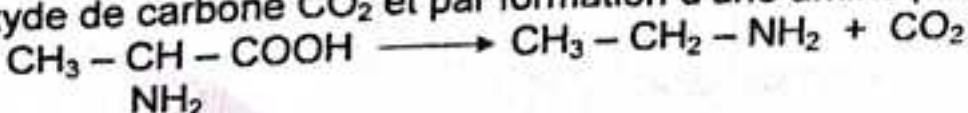


donc de $\text{pK}_A = 2,3$.

3°) a) Calcul des concentrations des espèces .

Equations-bilan des réactions effectuées :

- décarboxylation de l'acide α -aminé X, se solde par l'élimination d'une molécule de dioxyde de carbone CO_2 et par formation d'une amine primaire :



- dissociation de l'amine B:



Bilan des espèces : H_3O^+ , OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$.

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; \\ [\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+] &\approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

b) Valeur du pk_A .

$$\text{On a : } \text{pH} = \text{pk}_A + \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3^+]} \iff \text{pk}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3^+]}$$

d' où $\text{pk}_A = 10,8$

c) Calcul du volume de l'acide chlorhydrique.

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

$$n_A = \frac{n_B}{2} \iff C_A V_A = \frac{C_B V_B}{2}$$

d' où

$$V_A = \frac{C_B \cdot V_B}{2 \cdot C_A}$$

AN :

$$V_A = 2,5 \text{ ml}$$

Extrait du Bac, D, Benin 2002.

On dissout une masse $m = 815 \text{ mg}$ de chlorure d'alkylammonium de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3\text{Cl}$ dans de l'eau distillée de façon à obtenir 1 l de solution S_0 de concentration molaire $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1°) a) Montrer sans faire de calcul, que ce chlorure d'alkylammonium est un acide.
b) Déterminer la formule semi-développée et le nom du chlorure d'alkylammonium.

2°) Le pH de la solution S_0 est égal à 6,4 à 25°C.

a) Recenser les espèces chimiques présentes dans la solution S_0 et calculer leurs concentrations molaires volumiques.

b) Calculer le pk_A du couple acide-base correspondant.

3°) On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 avec un volume V_2 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH du mélange est 11.

a) Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans le mélange.

b) Exprimer la concentration de ces espèces en fonction de V_2 .

c) Calculer V_2 .

4°) On dispose de trois solutions S_1 , S_2 et S_3 toutes de même concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$:

- S_1 , solution de l'amine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$;
- S_2 , solution d'hydroxyde de sodium ;
- S_3 , solution d'acide chlorhydrique.

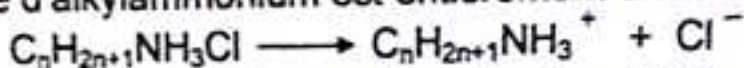
On désire préparer une solution tampon S' de pH = 10,8 et de volume V = 30 cm³.

- Des solutions S₁, S₂ et S₃ lesquelles doit-on mélanger pour obtenir S' ?
- Calculer les volumes des solutions mélangées.
- Citer les propriétés de S'.

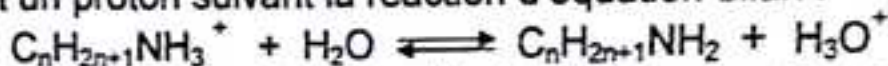
Corrigé - type

1°) a) Montrons que C_nH_{2n+1}NH₃Cl est un acide.

Le chlorure d'alkylammonium est entièrement dissocié et ionisé dans l'eau :



Les ions Cl⁻ sont passifs, tandis que les ions C_nH_{2n+1}NH₃⁺ réagissent avec l'eau en libérant un proton suivant la réaction d'équation-bilan :



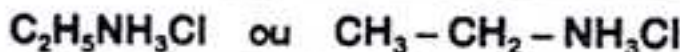
Le chlorure d'alkylammonium capable de libérer un proton est un acide (Brønsted)

b) Formule semi-développée et nom du chlorure d'alkylammonium.

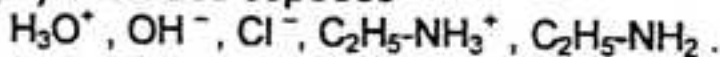
On a : $C_0 = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} \implies M = \frac{m}{C_0.V} = \frac{815 \times 10^{-3}}{10^{-2} \times 1} = 81,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

D'autre part : $M = 14n + 53,5 \implies n = \frac{M - 53,5}{14} = \frac{81,5 - 53,5}{14} = 2$

D'où la formule :



2°) a) Bilan des espèces



Calcul de leurs concentrations molaires.

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

$[H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$; $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[Cl^-] = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[C_2H_5-NH_3^+] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[C_2H_5-NH_2] = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

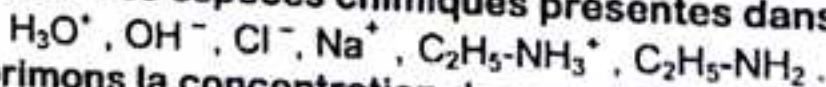
b) Calcul du pK_A du couple acide/base correspondant.

On a : $pH = pK_A + \log \frac{[C_2H_5N_2]}{[C_2H_5N_3^+]} \implies pK_A = pH - \log \frac{[C_2H_5N_2]}{[C_2H_5N_3^+]}$

d'où

pK_A = 10,8

3°) a) Bilan des espèces chimiques présentes dans le mélange.



b) Exprimons la concentration de ces espèces en fonction de V₂.

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

$[H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$; $[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;

Conservation en ions forts :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1}{10 + V_2} \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } [\text{Na}^+] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-2} \cdot V_2}{10 + V_2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité de la solution :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] = \frac{0,1 - 10^{-2} \cdot V_2}{10 + V_2} + 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2] = \frac{10^{-2} \cdot V_2}{10 + V_2} + 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

c) Calcul de V_2 .

$$\text{On a : } \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = \text{pH} - \text{p}K_A \iff \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = 10^{0,2}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = 10^{0,2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] \iff \frac{10^{-2} \cdot V_2}{10 + V_2} + 10^{-3} = 1,58 \left(\frac{0,1 - 10^{-2} \cdot V_2}{10 + V_2} + 10^{-3} \right)$$

d'où

$$V_2 \approx 8 \text{ cm}^3$$

4°) a) Préparation de la solution tampon de pH = 10,8.

Pour obtenir une solution tampon de pH = 10,8, il suffit de mélanger les solutions S et S₂ jusqu'à la demi-équivalence.

b) Calcul des volumes des solutions S et S₂ à mélanger.

$$\text{On doit avoir : } V_A + V_B = 30 \text{ cm}^3 \quad (1).$$

$$\text{A la demi-équivalence : } \frac{n_B}{2} = n_A \iff \frac{C_B \cdot V_B}{2} = C_A \cdot V_A, \text{ (or: } C_A = C_B = C_0 \text{);}$$

$$\text{donc : } V_A = \frac{V_B}{2} \quad (2).$$

D'où le système :

$$\begin{cases} V_A + V_B = 30 \\ V_A = \frac{V_B}{2} \end{cases} \implies \begin{cases} V_A = 10 \text{ ml} \\ V_B = 20 \text{ ml} \end{cases}$$

c) Propriétés de la solution S'.

S' est une solution tampon, elle possède les propriétés suivantes :

- son pH ne varie pas lors d'une dilution modérée,
- son pH varie peu lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base.

Extrait du Bac C-E, Nantes 1983.

Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide/base fonctionnant suivant la réaction :



Ce couple a un pK_A égal à 5. La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, sa forme basique In^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît :

rouge si : $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$ et jaune si : $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

1°) Quelles sont les valeurs de pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

2°) Dans un volume $V_A = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration C_A est $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on introduit quelques gouttes de l'indicateur, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Etablir la relation entre la concentration des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.

3°) Déterminer la valeur V_{B1} de V_B qui correspond au début du virage de l'indicateur. Déterminer la valeur V_{B2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur. Conclure.

Réponses : 1°) $4 < \text{pH} < 6$; 2°) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

3°) $V_{B1} = 9,8 \text{ cm}^3$; $V_{B2} = 9,9 \text{ cm}^3$

Corrigé - type

1°) Zone de virage de l'indicateur.

La réaction de dissociation s'écrit :



Cette réaction est caractérisée par la constante d'acidité K_A :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

- La solution est rouge si :

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 10 \Rightarrow \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10} ; \text{ soit : } \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < -1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \text{p}K_A - 1$$

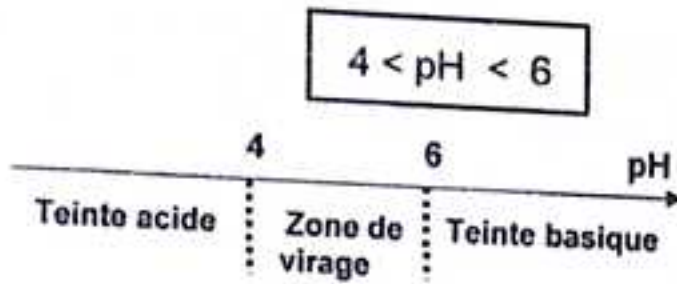
d'où $\text{pH} < \text{p}K_A - 1 \Rightarrow \text{pH} < 4$

- La solution apparaît jaune si :

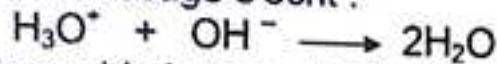
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10 \Rightarrow \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 1 ; \text{ soit : } \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > \text{p}K_A + 1$$

d'où $\text{pH} > \text{p}K_A + 1 \Rightarrow \text{pH} > 6$

D'où la zone de virage de p.p :



2°)a) Relation entre $[H_3O^+]$ restant et le volume V_B d'hydroxyde de sodium. L'équation-bilan du dosage s'écrit :



Bilan des espèces chimiques : H_3O^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ .

Conservation en ions forts :

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

La neutralité électrique de la solution impose :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \iff [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [Na^+]$$

Or : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$; car $pH < 7$.

$$\text{Donc : } [H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+] \iff [H_3O^+] \approx \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

d'où

$$[H_3O^+] = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad (V_B \text{ en cm}^3).$$

b) Valeur V_{B1} de V_B correspondant au début du virage de l'indicateur.

Le début du virage de l'indicateur coloré correspond à :

$$pH = 4 \iff [H_3O^+] = 10^{-4} \iff 10^{-4} = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Soit : } 10 + V_B = 1000 - 100V_B \iff V_B = \frac{990}{101} \approx 9,8 \text{ cm}^3$$

d'où

$$V_{B1} \approx 9,8 \text{ cm}^3$$

Valeur V_{B1} de V_B correspondant à la fin du virage de l'indicateur.

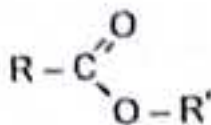
La fin du virage de l'indicateur coloré correspond à :

$$pH = 6 \iff [H_3O^+] = 10^{-6} \iff 10^{-6} = \frac{10 - V_B}{10 + V_B} \cdot 10^{-2}$$

d'où

$$V_{B1} \approx 9,9 \text{ cm}^3$$

Un ester A a pour formule :



R et R' étant des radicaux alkyles $-C_nH_{2n+1}$.

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

Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.

1°) Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2°) Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse $m = 1,5 \text{ g}$ que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 2 \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé $V = 12,5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium

a) Quelle est la masse molaire du composé B ?

b) Donner sa formule semi-développée et son nom.

3°) a) Le composé C a pour formule $C_4H_{10}O$. Donner ses différents isomères.

b) En déduire les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donner dans chaque cas le nom envisagé de l'ester.

4°) L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H. un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de schiff.

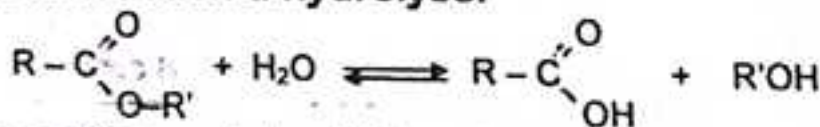
a) Quels sont la formule semi-développée et le nom de D ?

b) Quel est le composé C ?

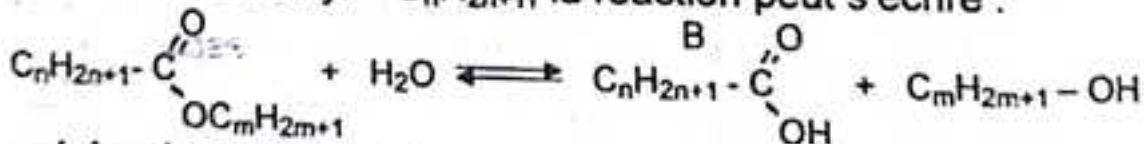
c) Donner maintenant la formule semi-développée de l'ester.

Corrigé - type

1°) Equation de la réaction d'hydrolyse.

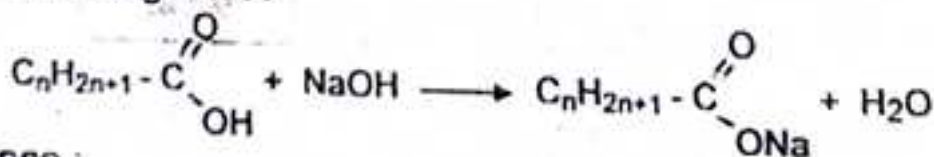


R et R' étant des radicaux alkyl $-C_nH_{2n+1}$, la réaction peut s'écrire :



2°) Masse molaire du composé B.

La réaction de dosage est :



A l'équivalence :

$$n_B = C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \iff n_B = C_b \cdot V_b = 2 \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_B = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

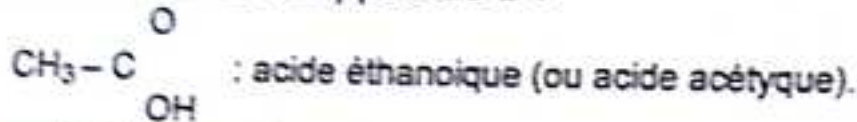
D'autre part : $n_B = \frac{m}{M_B} \implies M_B = \frac{m}{n_B} = \frac{1,5}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

$$M_B = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

b) Formule semi-développée et nom de l'acide B.

La formule générale des acides carboxyliques étant $C_nH_{2n+1}-COOH$, sa masse molaire est : $M_B = 14n + 46 \implies n = \frac{M_B - 46}{14} = \frac{60 - 46}{14} = 1 \implies n = 1$

D'où la formule semi-développée de B :



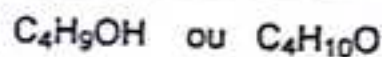
3°) a) Formule brute et isomères de C.

La masse molaire de l'ester est :

$$M_E = 14(n + m) + 46 \implies n + m = \frac{M_E - 46}{14} = \frac{116 - 46}{14} = 5$$

$$n + m = 5 \implies m = 5 - n = 5 - 1 = 4 \implies m = 4$$

D'où la formule brute de C :



Différents isomères de C.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$: butanol-1 (alcool primaire).

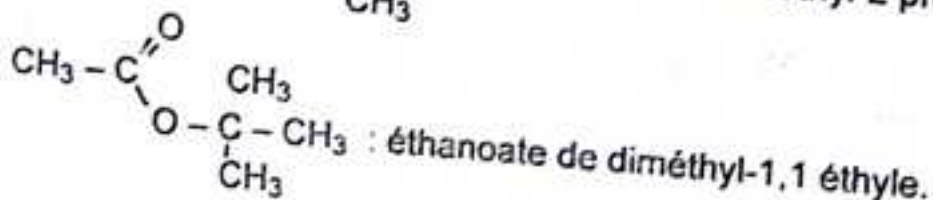
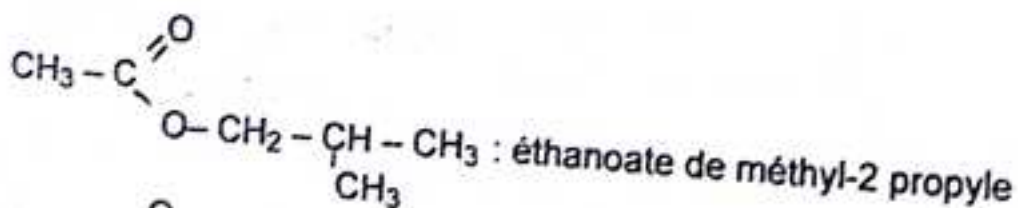
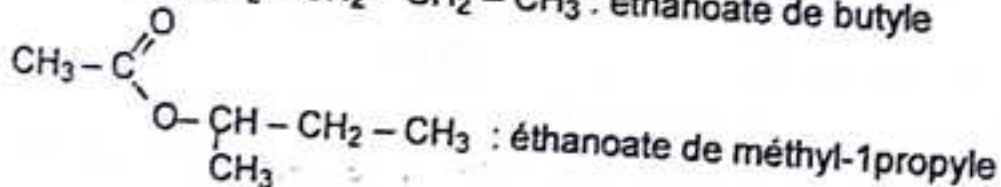
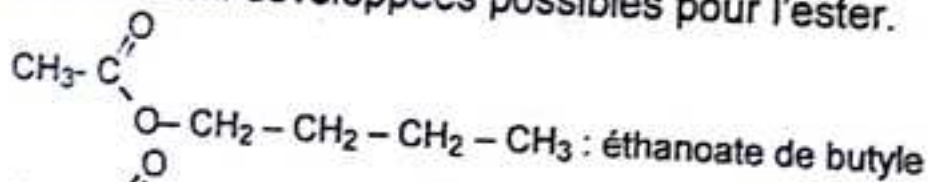
$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$: butanol-2 (alcool secondaire)

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$: méthyl-2 propanol-1 (alcool primaire)



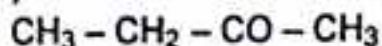
$CH_3 - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - CH_3$: méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire)

b) Formules semi-développées possibles pour l'ester.



4°) a) Formule semi-développée et nom de D.

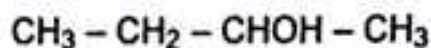
Le composé D donne un précipité jaune avec la D.N.P.H. et est sans action sur le réactif de Schiff : c'est donc une cétone (produit de l'oxydation d'un alcool secondaire : le butano-2). D est la butanone, de formule semi-développée :



b°) Nature du composé C.

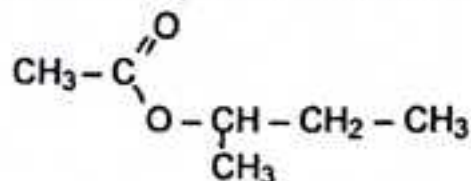
Seul un alcool secondaire peut donner une cétone par oxydation ménagée :

C est un alcool secondaire : le butanol-2 :



c) Formule semi-développée de l'ester A.

A est l'ester de l'acide éthanique et du butanol-2, d'où la formule semi-développée de A :



Extrait du Bac CE, Paris 1987.

L'alcène $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique.

1°) Quels sont les composés susceptibles d'être obtenus ?

2°) Pratiquement on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20 g de A dans une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu de masse molaire 58 g/mol, donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.

a) En déduire la nature de B et de A. Ecrire leurs formules développées et donner leurs noms.

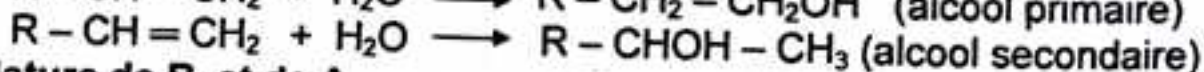
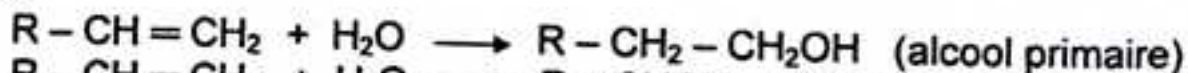
b) Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion bichromate.

c) Quel volume minimal de solution de bichromate de concentration $\text{C} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé ?

Corrigé - type

1°) Résultats de l'hydratation de l'alcène $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$

L'hydratation d'un alcène conduit à une réaction d'addition. Le groupe $-\text{OH}$ de l'eau peut se fixer soit sur le carbone terminal, soit sur le second atome de carbone.



2°) a) Nature de B et de A.

Le précipité jaune avec la D.N.P.H. indique que B est un composé carbonyle : aldéhyde ou cétone. De plus, le test négatif avec la liqueur de Fehling, indique que le composé B est une cétone.

B = cétone

A est donc un alcool secondaire.

A = alcool secondaire.

b) Formule développée et nom de A et de B.

La formule générale d'une cétone étant $C_nH_{2n}O$, sa masse molaire est :

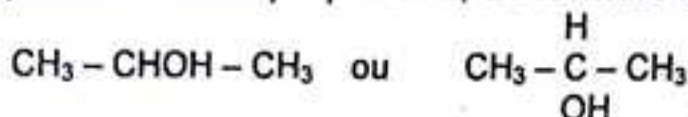
$$M = 14n + 16 \Rightarrow n = \frac{M-16}{14} = \frac{58-16}{14} = 3$$

D'où la formule brute de B :



B est la propanone de formule semi-développée : $CH_3 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{C}} - CH_3$

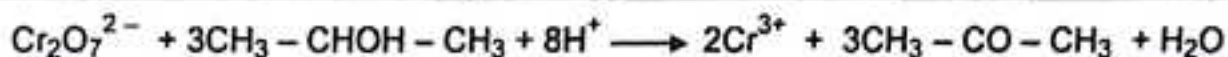
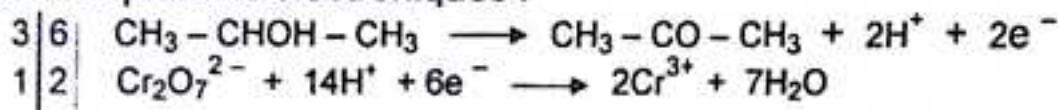
L'alcool correspondant est le propanol-2, de formule semi-développée :



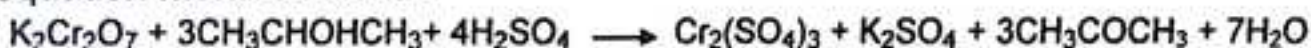
c) Equation de la réaction d'oxydoréduction.

Couples rédox : $CH_3 - CHOH - CH_3 / CH_3 - CO - CH_3$ et $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

Demi-équations électroniques :



L'équation molaire s'écrit :



Extrait du Bac C-E, Lille 1986.

1°) Un alcène A subit une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools B et B' (B en quantité prépondérante). Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier. B et B' sont mis en présence d'un oxydant, B n'est pas oxydé alors que B' s'oxyde en un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff.

a) Préciser la classe des deux alcools B et B' ; en déduire la formule de l'alcène A sachant que celui-ci contient cinq carbones.

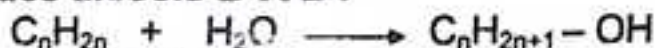
b) Le rendement global des opérations de passage de A à D est 8%. Calculer la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10 g de D.

2°) A côté de D, on note la présence d'un composé organique à fonction acide E. Préciser la formule et le nom de E.

3°) 2,04 g de E et 0,80 g d'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole. Cette expérience permet-elle de vérifier la formule brute de E.

Corrigé - type

1°) a) Classe des alcools B et B'.



B n'est pas oxydé, c'est un alcool tertiaire.

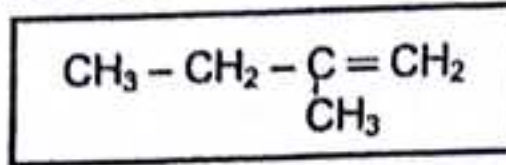
D, réagit avec le réactif de Schiff, c'est un aldéhyde, donc B' est un alcool primaire.

Formule de l'alcène A.

A contient 5 atomes de carbone ;

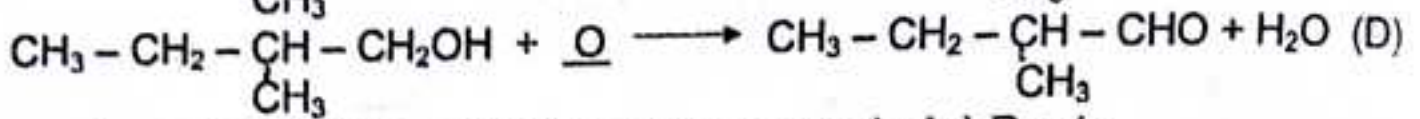
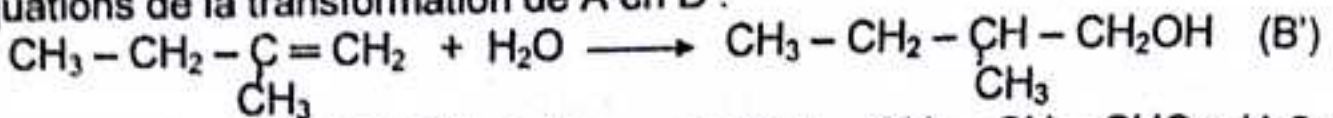


L'hydratation de A donne un alcool primaire et un alcool tertiaire, il ne peut s'agir que du méthyl-2 butène-1, de formule :



b) Calcul de la masse de l'alcène A.

Equations de la transformation de A en D :



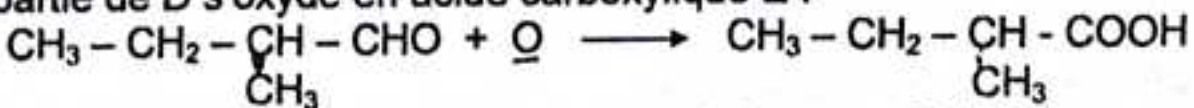
Le rendement global des opérations de passage de A à D est :

$$r = \frac{n_D}{n_A} = \frac{m_D}{n_A M_D} \iff n_A = \frac{m_D}{r \cdot M_D}$$

d'où $\boxed{m_A = \frac{M_A \cdot m_D}{r \cdot M_D}} \Rightarrow \boxed{m_A = 102 \text{ g}}$

2°) Formule et nom de E.

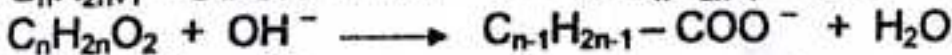
Une partie de D s'oxyde en acide carboxylique E :



E, est l'acide méthyl-2 butanoïque, de formule brute : $C_5H_{10}O_2$

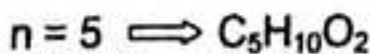
3°) Vérification de la formule brute de E.

La réaction de dosage s'écrit :



On a : $\frac{2,04}{M_E} = \frac{0,8}{M_{NaOH}} \iff M_E = 108 \text{ g.mol.l}^{-1}$

D'autre part : $M_E = 14n + 32 \iff n = \frac{M_E - 32}{14} = 5$



D'où la formule brute de E : $\boxed{C_5H_{10}O_2}$

L'expérience permet bien de vérifier la formule brute de E.

b) Evolution du pH lors d'une dilution.

Lorsqu'on dilue n fois une solution d'acide fort ou de base forte, on a :

$$\begin{cases} V_2 = nV_1 \\ C_1V_1 = C_2V_2 \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_2 = \frac{C_1}{n}}$$

* Pour la solution d'acide fort :

$$pH_2 = -\log C_2 \Rightarrow \boxed{pH_2 = pH_1 + \log n}$$

* Pour la solution de base forte :

$$pH_2 = 14 + \log C_2 \Rightarrow \boxed{pH_2 = pH_1 - \log n}$$

c) Détermination du nombre de moles d'un soluté.

- Si C est la concentration molaire de la solution :

$$\boxed{n = C \cdot V}$$

- Si m est la masse de soluté dissout de masse molaire M :

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

- Si V est le volume du soluté dissout à l'état gazeux et V_m le volume molaire dans les conditions de l'expérience :

$$\boxed{n = \frac{V}{V_m}}$$

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

$$\boxed{PV = nRT} \Rightarrow \boxed{n = \frac{PV}{RT}}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits.

* Si P est en pascal (Pa), T en kelvin (K) et V en mètre au cube (m^3), on prend :

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

* Si P est exprimé en atmosphère (atm), T en Kelvin (K) et V en litre (l), il faut prendre :

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

Retenons:

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

7 - DOSAGE ACIDE - BASE : RÉACTIONS ACIDO - BASIQUES.

7.1 - Définition.

On appelle dosage acido-basique une méthode d'analyse chimique, qui consiste à la détermination de la concentration d'un acide ou d'une base dans une solution.

7.2 - Equivalence acido-basique.

On appelle équivalence acido-basique l'instant où le nombre de moles d'ions H_3O^+ apporté par l'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- apporté par la base dans les proportions stoechiométriques.

L'équivalence se traduit par la relation :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

ou

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

où n_a et n_b désignent respectivement le nombre d'acidité de l'acide et de basicité de la base.

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase ($n_a = n_b = 1$) et la relation d'équivalence s'écrit :

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

7.3 - Demi-équivalence.

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

A la demi-équivalence :

$$V = \frac{V_E}{2} \text{ et } \text{pH} = \text{p}K_A$$

7.4 - Détermination de l'équivalence.

Déterminer l'équivalence, c'est repérer la fin de la réaction de dosage.

Pour ce faire, on utilise :

- * soit le graphe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ en utilisant la méthode des tangentes ;
 - * soit le virage d'un indicateur coloré judicieusement choisis.
- a) Détermination de l'équivalence par la méthode des tangentes.
- On trace deux tangentes à la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence E ;
 - on trace ensuite une parallèle à ces deux tangentes équidistante de celles-ci, son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{réactif}})$ est le point équivalent E.

d'où

$$\text{pH}_C = 2$$

- Solution D d'hydroxyde de sodium NaOH.

NaOH, est une monobase forte, alors :

$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log 10^{-2} = 12$$

d'où

$$\text{pH}_D = 12$$

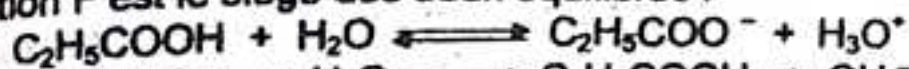
- Solution E de chlorure de sodium NaCl.
NaCl, une solution neutre, donc son $\text{pH} = 7$ à 25°C .

d'où

$$\text{pH}_E = 7.$$

2°) Concentrations des espèces présentes dans F.

La solution F est le siège des deux équilibres :



Bilan des espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

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

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

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

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_D \cdot V_D}{V_A + V_D} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

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

3°) pK_A du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$.

D'après la relation d'Anderson :

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

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

d'où

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

Nature de la solution F.

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

Influence des solution C, D, E sur F.

* $F + C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente et pH diminue peu.

$F + D \Rightarrow [\text{OH}^-]$ augmente et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et pH augmente peu.

$F + E \Rightarrow \text{pH} = c^{ste}$ (effet de dilution).

5°) Autre méthode de préparation de F.

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

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

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

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

Sujet du Bac, Guyane 1985.

On veut étudier en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 en eau et dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon qui contient déjà une petite quantité de solution de chlorure de fer ($Fe^{3+} + 3Cl^-$) les ions Fe^{3+} servant de catalyseur.

A l'instant $t = 0$, la concentration molaire en H_2O_2 est égale à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans un volume total de liquide de 40 ml. Le ballon est maintenu à la température constante pendant toute la durée de l'opération.

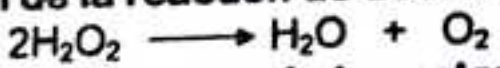
A l'aide d'un dispositif approprié, on mesure le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé sous une pression constante, à des instants t différents. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30
V_{O_2} (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05

- 1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
- 2°) Sachant que le volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience vaut 24 l, déduire des résultats obtenus la concentration X (en mol.l^{-1}) d'eau oxygénée restant aux divers instants considérés.
- 3°) Construire la courbe $X = f(t)$. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 20 \text{ min}$. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates $t = 0$ et $t = 15 \text{ min}$.
Echelles : 1 cm pour 2 min en abscisse ; 1 cm pour $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en ordonnée.

Résolution

1°) Equation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.



2°) Concentration de l'eau oxygénée restante.
Le nombre de mole de dioxygène formé à la date t est :

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

Le nombre de moles d'eau oxygénée restant est :

$$n(H_2O_2) = n_0 - 2 n_{O_2} \Rightarrow (nH_2O_2) = n_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M}$$

n_0 étant le nombre de moles initial de l'eau oxygénée.

La concentration en eau oxygénée restante est donc :

$$[2H_2O_2] = X = \frac{n_{H_2O_2}}{V_0} = \frac{n_0}{V_0} - 2 \left(\frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \frac{1}{V_0}$$

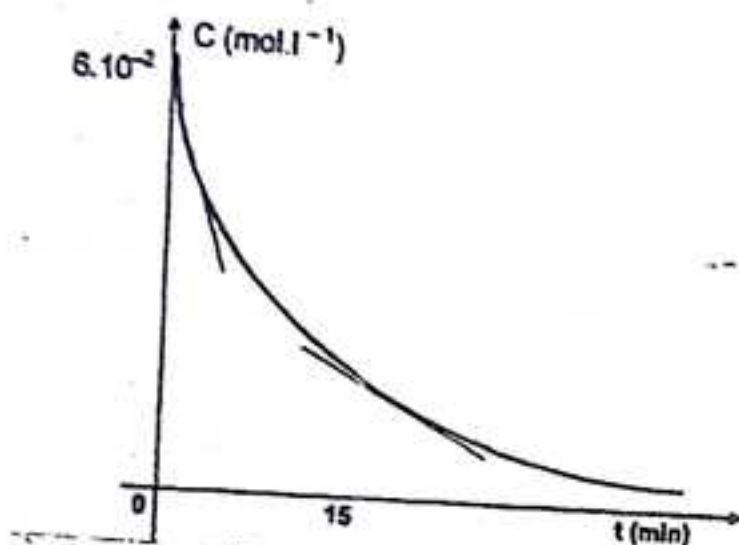
d'où

$$X = X_0 - 2 \left(\frac{V_{O_2}}{V_M} \right) \frac{1}{V_0}$$

On obtient le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	30
V _{O₂} (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05
X(mol.l ⁻¹)	6.10 ⁻²	47.10 ⁻³	37,3.10 ⁻³	29,6.10 ⁻³	23,1.10 ⁻³	16,2.10 ⁻³

3°) a) Tracé de la courbe X = f(t)



b) Vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée.

$$V_m = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{[H_2O_2]_2 - [H_2O_2]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_m = -\frac{23,1 - 37,3}{20 - 10} \times 10^{-3} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

d'où

$$V_m = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Calcul de la vitesse instantanée.

Cette vitesse est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe X = f(t) au point d'abscisse t.

* Pour t = 0 :

$$V = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

* Pour t = 15 min :

$$V = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



Cette nouvelle collection a pour objectif :

- inciter les élèves aux études, afin d'éloigner le spectre des échecs qui ne cesse de prendre de l'envergure dans le paysage éducatif de notre pays ;
- la diminution du coût du manuel didactique pour permettre la réalisation d'un vieux rêve : un élève un livre ;
- la mise à la disposition de nos collègues professeurs un outil de travail plus pratique, plus rapide et efficace.

Nous serions très heureux d'atteindre cet objectif.

A votre service pour votre succès.



N'Faly Camara
Ingénieur électromécanicien
657- 61-36-86



Cheickna Konaté
Ingénieur électromécanicien
664-66-00-20

Illustration:

EDAL GUINEE



Edition Africa Lonny de Guinée
625-75-35-31

Cheickna chimie