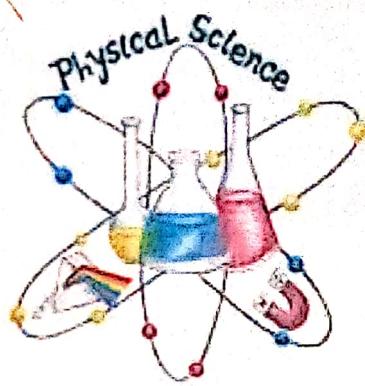




REPUBLIQUE DU SENEGAL

Un Peuple - Un But - Une Foi

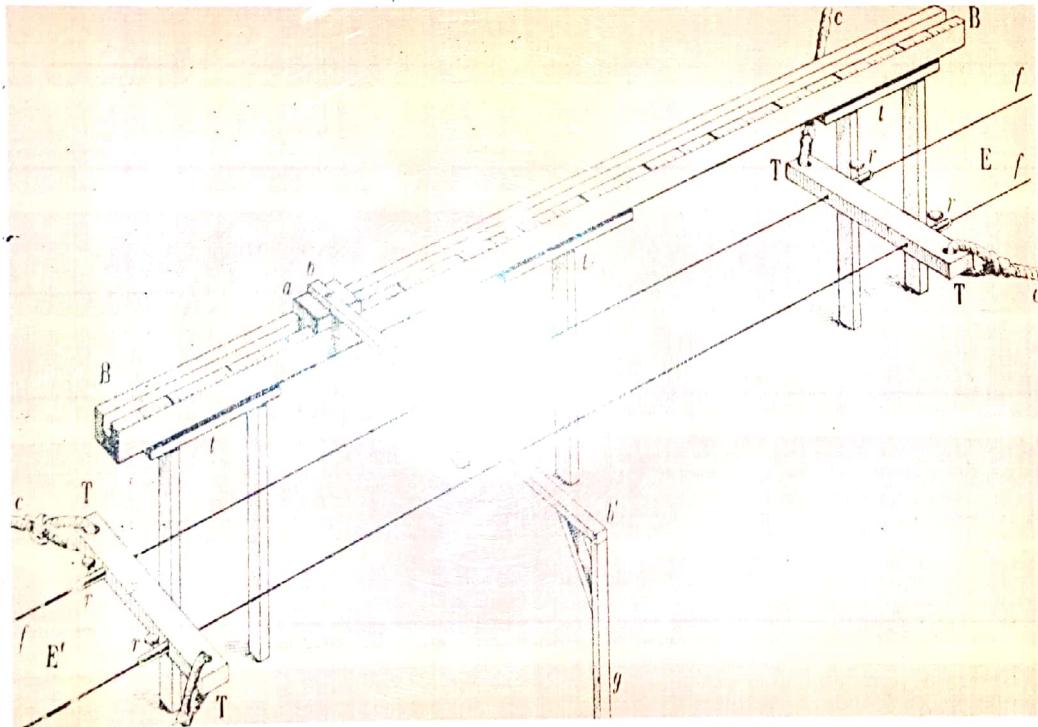
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE



**M. B. BAKHOUUM Professeur de Sciences Physiques au L.S.L.L**

# **COURS ET EXERCICES DE CHIMIE**

**TS1 \ TS2**



**CONTACT: 77 550 04 15**

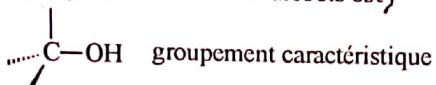
**ANNEE SCOLAIRE : 2020 - 2021**

## Chapitre I : Les alcools

### I- Présentation :

#### 1. Définition :

Les alcools sont des composés organiques qui possèdent dans leur structure un groupe hydroxyle ( $-OH$ ) relié à un atome de carbone tétraédrique. Le groupe fonctionnel des alcools est :

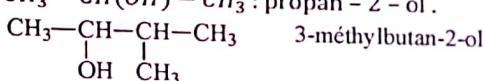


Le carbone relié au groupe  $-OH$  est appelé carbone fonctionnel.

#### 2. Nomenclature :

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné : le « e » final est remplacé par « ol », l'indice de position du carbone fonctionnel qui doit être le plus petit possible est placé avant la terminaison « ol ». **Exemple :**

- $CH_3 - OH$  : méthanol
- $CH_3 - CH_2 - OH$  : éthanol
- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$  : propan - 1 - ol
- $CH_3 - CH(OH) - CH_3$  : propan - 2 - ol .



La formule générale d'un monoalcool saturé contenant  $n$  atomes de carbone s'écrit :  $C_nH_{2n+2}O$  avec  $n \geq 1$  ou  $C_nH_{2n+1} - OH$  ( $R - OH$ ).

#### Remarque : Cas des polyalcools ou polyols

Ce sont des composés organiques possédant plusieurs fonctions alcools

#### Exemples :

$HO - CH_2 - CH_2 - OH$  : éthane -1,2- diol (glycol)

$HO - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - OH$  : propane -1,2,3 - triol (glycerol).

#### 3. Les différentes classes d'alcool :

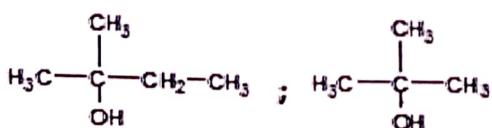
On distingue trois classes d'alcool :

- **Les alcools primaires (I)** : de formule  $R - CH_2 - OH$  où  $R$  peut être un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle ;  
**Exemples :**  $CH_3 - OH$  ;  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$  ;  $C_6H_5 - CH_2 - OH$
- **Les alcools secondaires (II)** : de formule  $R - CH(OH) - R'$  où  $R$  et  $R'$  peuvent être des groupes alkyles et/ou des groupes aryles ;  
**Exemples :**  $CH_3 - CH(OH) - CH_3$  ;  $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$
- **Les alcools tertiaires (III)** : de formule :



$R$ ,  $R'$  et  $R''$  peuvent être des groupes alkyles et/ou des groupes aryles :

#### Exemples :



Un éthanol saturé possède en masse d'oxygène 21,62%.

1. Déterminer sa formule brute.
  2. Donner les formules semi-développées, noms et classes de ses isomères.

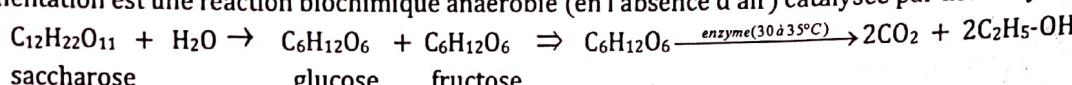
## II- Propriétés chimiques des alcools :

- ## 1. Préparation :

On peut les préparer par fermentation alcoolique des jus de fruits ou au laboratoire à partir des alcènes par hydratation.

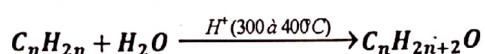
a) Par fermentation:

La fermentation est une réaction biochimique anaérobique (en l'absence d'air) catalysée par des enzymes.



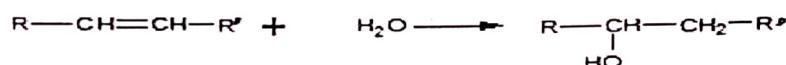
b) Par hydratation d'un alcène :

Elle consiste à ajouter une molécule d'eau à un alcène. L'addition d'eau se fait à haute température et avec l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  comme catalyseur. L'équation générale de la réaction s'écrit :

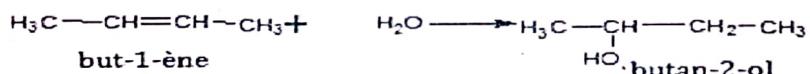
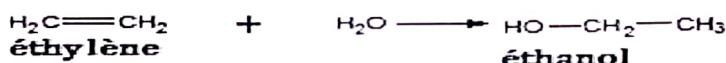


### — Cas d'un alcène symétrique : $R - CH = CH - R$

Dans ce cas la réaction conduit à la formation d'un seul produit. L'équation de la réaction s'écrit :

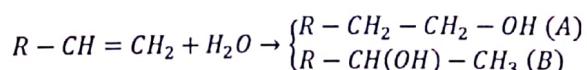


### Exemples :



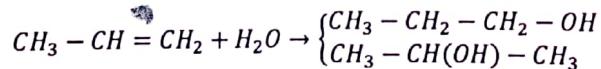
### — Cas d'un alcène dissymétrique : $R - CH = CH_2$

Dans ce cas la réaction conduit à la formation de deux produits dont l'un est majoritaire d'après la règle de Markovnikov.



(B) est majoritaire.

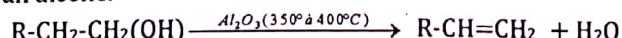
### Exemple :



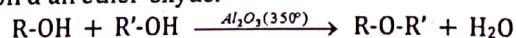
## 2. Déshydratation des alcools :

Elle consiste à enlever une molécule d'eau. On peut avoir :

— Déshydratation intramoléculaire : on enlève une molécule d'eau à une molécule d'alcool. La réaction conduit à la formation d'un alcène.



- **Déshydratation intermoléculaire** : on enlève une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool. La réaction conduit à la formation d'un éther-oxyde.



3. **Réaction de déshydrogénéation**: on enlève une molécule de dihydrogène à une molécule d'alcool

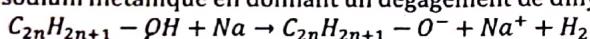
• **Alcool primaire**:  $R\text{-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{Cu(300^\circ C)} R\text{-CHO} + H_2$ ; tous les constituants sont en phase gazeuse.

• **Alcool secondaire**:  $R\text{-CH(R')-OH} \xrightarrow{ZnO(300^\circ C)} R\text{-CO-R'} + H_2$ ; phase gazeuse.

• **Alcool tertiaire**:  $R'\text{-CR(R'')-OH} \longrightarrow$

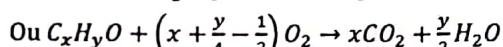
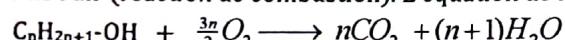
4. **Réaction avec le sodium**:

Les alcools réagissent avec le sodium métallique en donnant un dégagement de dihydrogène.



5. **Réaction de combustion ou oxydation brutale**:

Une oxydation est dite brutale lorsqu'elle s'accompagne d'une rupture des liaisons carbone carbone. Celle des alcools se fait avec du dioxygène de l'air (réaction de combustion). L'équation de la réaction s'écrit :



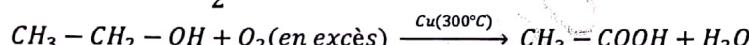
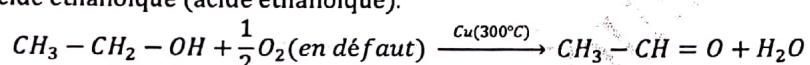
6. **Oxydation ménagée des alcools**:

a) **Définition**:

Une oxydation ménagée est une réaction d'oxydation au cours de laquelle la chaîne carbonée de la molécule n'est pas détruite. Les oxydants usuels sont : le dioxygène, l'ion dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) et l'ion permanganate ( $MnO_4^-$ ).

b) **Oxydation catalytique de l'éthanol par le dioxygène de l'air**:

La réaction se fait en présence de cuivre qui joue le rôle de catalyseur et conduit à la formation de l'éthanal (aldéhyde) ou de l'acide éthanoïque (acide éthanoïque).

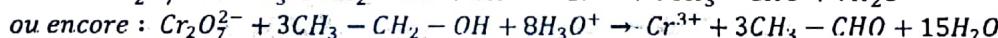
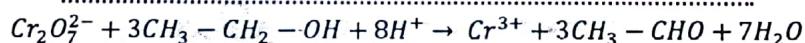
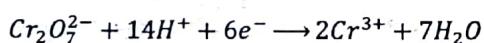
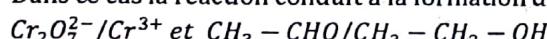


c) **Action des autres oxydants**:

— **Oxydation de l'éthanol par les ions dichromates ( $Cr_2O_7^{2-}$ )**:

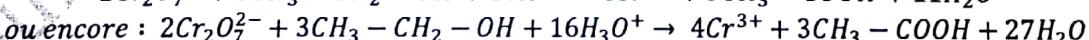
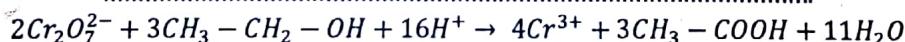
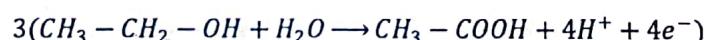
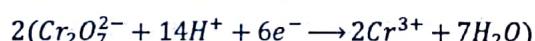
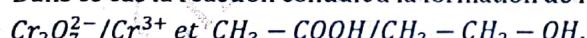
➤ **Cas où les ions dichromates sont en défaut**:

Dans ce cas la réaction conduit à la formation de l'éthanal, les couples mis en jeu sont :



➤ **Cas où les ions dichromates sont en excès**:

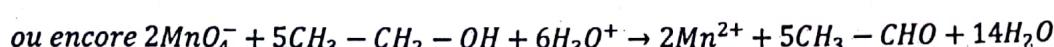
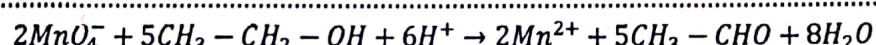
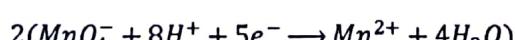
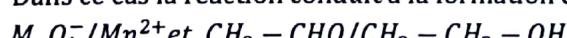
Dans ce cas la réaction conduit à la formation de l'acide éthanoïque, les couples mis en jeu sont :



— **Oxydation de l'éthanol par les ions permanganates ( $MnO_4^-$ )**:

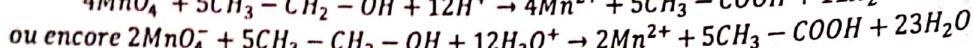
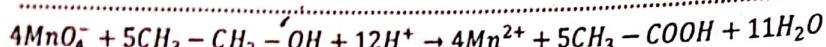
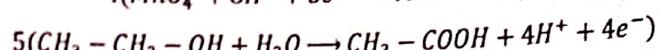
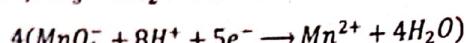
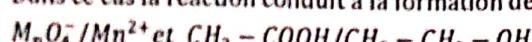
➤ **Cas où les ions permanganates sont en défaut**:

Dans ce cas la réaction conduit à la formation de l'éthanal, les couples mis en jeu sont :



Scénario : lorsque les permanganates sont en excès :

Dans ce cas la réaction conduit à la formation de l'acide éthanoïque, les couples mis en jeu sont :

**d) Distinction des trois classes d'alcool :**

Alcool primaire  $\xrightarrow{\text{oxydation ménagée}}$  Aldéhyde  $\xrightarrow{\text{oxydation ménagée}}$  Acide carboxylique

Alcool secondaire  $\xrightarrow{\text{oxydation ménagée}}$  cétone

Alcool tertiaire  $\xrightarrow{\text{oxydation ménagée}}$  rien

- 2,4-D.N.P.H + aldéhyde ou cétone  $\rightarrow$  précipité jaune.

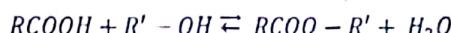
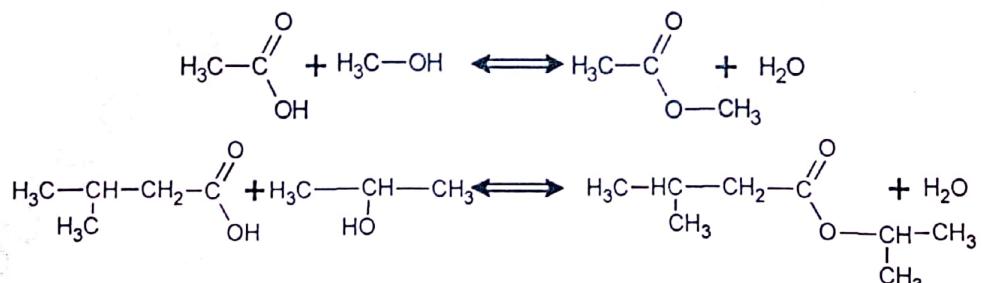
Cette réaction caractérise la présence du groupement carbonyle  $-C=O$  dans le composé formé ce qui montre que l'alcool est primaire ou secondaire.

**Tests spécifiant les aldéhydes**

- liqueur de Fehling + aldéhyde  $\rightarrow$  précipité rouge brique
- liqueur de Fehling + cétone  $\rightarrow$  rien
- réactif de Tollens + aldéhyde  $\rightarrow$  dépôt d'argent ( miroir d'argent)
- réactif de Tollens + cétone  $\rightarrow$  rien
- réactif de Schiff + aldéhyde (à froid)  $\rightarrow$  couleur rose
- réactif de Schiff + cétone (à froid)  $\rightarrow$  rien.

**7. Réactions d'estérisation et d'hydrolyse :****a) Réaction d'estérisation :**

C'est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle conduit à la formation d'ester et d'eau. L'équation de la réaction s'écrit :

**Exemple :**

— **Caractéristiques de la réaction :** c'est une réaction lente, limitée et athermique.

— **Pourcentage d'alcool estérifié (limite d'estérisation) :** le pourcentage d'alcool estérifié s'écrit :

$$\% \text{Alcool estérifié} = \frac{n_{\text{Alcool réagi}} \times 100}{n_{\text{Alcool initial}}}$$

La limite d'estérisation dépend de la classe de l'alcool et des quantités de matière initiales des réactifs.

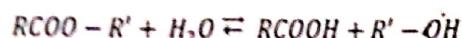
**Exemple :** Pour un mélange équimolaire d'alcool et d'acide on obtient :

- 66% de mol d'ester pour un alcool primaire ;
- 60% de mol d'ester pour un alcool secondaire ;
- 2 à 10% de mol d'ester pour un alcool tertiaire.

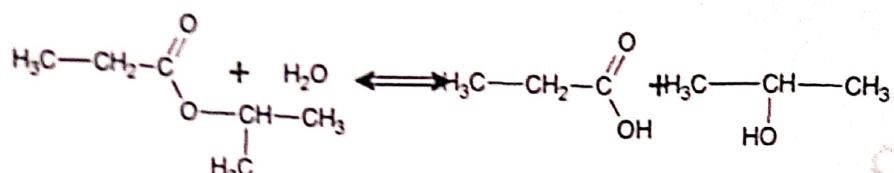
**Notes:** Pour atteindre rapidement la limite d'estérification on peut utiliser l'acide sulfurique comme catalyseur ou augmenter la température (par chauffage) du milieu réactionnel.

**b) Réaction d'hydrolyse:**

C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool.



**Exemples:**



**Caractéristiques de la réaction:** c'est une réaction lente, limitée et athermique.

**Exercice d'application:**

On veut identifier un composé organique A dont la molécule est à chaîne carbonée saturée et linéaire. Ce composé comporte un seul groupe fonctionnel.

1. En faisant réagir un acide carboxylique B avec A on obtient un ester E et de l'eau.
  - 1.1. Nommer cette réaction et donner la fonction chimique du composé A. Représenter son groupe fonctionnel.
  - 1.2. En utilisant les formules générales de A et B, écrire l'équation bilan de cette réaction.
  - 1.3. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
2. On a mélangé au départ un volume  $V=90 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de B de concentration molaire  $C=0,5 \text{ mol/L}$  avec une masse  $m=1,96 \text{ g}$  de composé A. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il reste 0,02 mol d'acide B et 110 mg de composé A qui n'a pas réagi.
  - 2.1. Déterminer la masse molaire de A et en déduire celle de B sachant que l'ester a une masse molaire de 130 g/mol.
  - 2.2. Donner les formules semi-développées possibles de A en précisant leur nom et leur classe.
  - 2.3. Calculer le pourcentage d'alcool estérifié (ou limite d'estérification). Comment cette valeur peut-elle être atteinte plus rapidement ?
3. L'oxydation ménagée du composé A par des ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide peut donner un composé A'. Ce composé A' forme un précipité avec la 2,4-DNPH ou avec la liqueur de Fehling.
  - 3.1. Identifier les composés A et A'.
  - 3.2. Ecrire l'équation bilan de cette réaction d'oxydation ménagée. L'un des couples rédox mis en jeu est:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .
  - 3.3. Déterminer le volume minimal de solution de dichromate de concentration molaire 0,02 mol/L nécessaire à l'oxydation d'une masse de 0,85 g de composé A.

$$M(C)=12 \text{ g/mol}; M(H)=1 \text{ g/mol}; M(O)=16 \text{ g/mol}$$

**Fin du chapitre**

## M.Bakhoum PC : série d'exercices sur les alcools

### Exercice n°1 :

On donne  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On considère un monoalcool (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique comportant  $n$  atomes de carbone.

Pour l'identifier on prélève deux échantillons de cet alcool de masses respectives  $m_1 = 3,7 \text{ g}$  et  $m_2 = 7,4 \text{ g}$  et on réalise les expériences (a) et (b).

**Expérience (a) :** La combustion complète de l'échantillon de masse  $m_1 = 3,7 \text{ g}$  fournit  $8,8 \text{ g}$  de dioxyde de carbone.

1.1. Ecrire la formule brute d'un monoalcool saturé comportant  $n$  atomes de carbone.

1.2. Ecrire l'équation-bilan générale de la réaction de combustion complète d'un alcool.

1.3. Montrer que la masse molaire de l'alcool A est de la forme  $M(A) = 18,5.n$

1.4. En déduire que la formule brute de (A) est  $C_4H_{10}O$ .

1.5. Donner la formule semi développée, le nom et la classe de tous les alcools isomères de A.

**Expérience 2 :** L'oxydation ménagée de l'échantillon de masse  $m_2 = 7,4 \text{ g}$  par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  fournit un composé organique (B) qui ne réagit ni avec la D.N.P.H. ni avec le réactif de Schiff. La chaîne carbonée de (B) est ramifiée.

1.6. Identifier l'alcool (A) en donnant sa formule semi développée exacte.

1.7. Donner la formule semi développée et le nom du composé (B).

1.8. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool (A) par la solution acidifiée de permanganate de potassium.

1.9. Quel volume de la solution de permanganate de potassium a-t-on utilisé pour oxyder tout l'échantillon de masse  $m_2$  de l'alcool (A) ?

1.10. On fait réagir  $7,4 \text{ g}$  de l'alcool (A) et  $8,8 \text{ g}$  de (B) pour obtenir une masse  $m$  d'un composé organique noté (C).

a) Ecrire l'équation de la réaction entre (A) et (B) puis préciser ses caractéristiques.

b) Préciser la fonction chimique de C et le nommer.

c) Calculer la masse du composé (C) qui s'est formée.

**On rappelle que pour un mélange équimolaire acide carboxylique et alcool la limite d'estérification est environ 66% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire et 2 à 10% si l'alcool est tertiaire.**

### Exercice n°2 :

1. Un volume  $V=5\text{L}$  de vapeur d'un composé organique A à chaîne carbone ramifiée de formule  $C_xH_yO$  a une masse  $m = 17,6\text{g}$ . Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est  $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$ .

a) Déterminer la masse molaire du composé A.

b) En déduire une relation entre x et y.

2. La combustion complète de ce volume a nécessité  $37,5 \text{ L}$  de dioxygène.

a) Démontrer qu'une deuxième relation entre x et y peut se mettre sous la forme :  $4x + y = 32$ .

b) Déterminer la formule brute du composé A.

3. Donner les cinq formules semi-développées et les noms possibles du composé A sachant qu'il appartient à la famille des alcools.

4. L'oxydation ménagée de ce volume de A par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  fournit un composé B qui réagit avec la D.N.P.H. mais ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

a) Identifier A en donnant sa formule semi-développée.

b) Préciser la formule semi-développée de B et donner son nom.

c) En utilisant les formules brutes de A et B, écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de A par les ions permanganates.

d) Déterminer le volume de la solution de permanganate utilisé.

**Cours à domicile : 77 550 04 15**

6) On introduit dans un tube 17,6 g du produit A et 0,2 mol d'acide éthanoïque. Le tube est scellé et chauffé.

- Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?
- Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis doser par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C=2$  mol/L. Il faut utiliser un volume  $V=40$  mL de cette solution pour atteindre le point d'équivalence. Calculer le pourcentage d'alcool estérifié.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre A et l'acide éthanoïque. Nommer le produit organique obtenu.

**Exercice n°3 :**

Un flacon contient un alcool (A) dont le pourcentage en carbone est  $\alpha$ .

- Rappeler la formule générale brute d'un alcool aliphatique saturé.
- Montrer que le nombre  $n$  d'atome de carbone dans la molécule (A) est donné par :  $n = \frac{18\alpha}{1200-14\alpha}$
- Calculer la valeur de  $n$  sachant que  $\alpha=64,86$  et écrire la formule brute de l'alcool (A).
- Donner toutes les formules semi-développées possibles de (A) et préciser pour chacune de ces formules le nom et la classe de l'alcool correspond.
- On fait réagir dans les proportions stoechiométriques, une masse  $m$  de (A) contenu dans le flacon avec un volume  $V=20$  mL d'une solution de dichromate de potassium en milieu acide de concentration molaire  $C=0,25$  mol.L<sup>-1</sup>. On obtient un produit (B) qui :

- Donne un précipité jaune avec la D.N.P.H
- Ne rosit pas le réactif de Schiff.

- Quel est le nom d'une telle réaction
- Indiquer parmi les propositions ci-dessous celle qui est juste.
  - La réaction, subit par (A), permet d'identifier si sa chaîne carbonée est linéaire ou ramifiée.
  - La réaction, subit par (A), permet de déterminer la classe de (A).
- Préciser en le justifiant :
  - La famille et le groupe fonctionnel du produit (B).
  - La classe de l'alcool (A).
  - La formule semi-développée de A et celle de B.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'alcool (A) et les ions dichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Déterminer la valeur de la masse  $m$  de l'alcool

**Exercice n°4 :**

On a laboratoire on veut s'assurer du contenu de 3 flacons repérés par les lettres a, b, et c. On sait que chaque flacon contient un seul alcool parmi le butan-1-ol, le 2-méthylpropan-2-ol et le butan-2-ol. On ajoute au contenu de chaque flacon quelques gouttes d'une solution de dichromate de potassium acidifiée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

N° du flacon	(a)	(b)	(c)
Résultat de l'action de l'ion dichromate en milieu acide et à froid	Solution orange	Solution verte	Solution verte

- Ecrire la formule semi-développée de chacun des alcools cités ci-dessus. Préciser leur classe.
- Peut-on déterminer la nature de l'alcool contenu dans le flacon (a) avec les résultats du test réalisé avec la solution de dichromate de potassium ? Justifier.
- Afin de poursuivre l'identification du contenu des flacons, on chauffe légèrement les solutions vertes obtenues après réaction des alcools contenus dans les flacons (b) et (c). On fait arriver les vapeurs de substances organiques qui se dégagent dans une solution de liqueur de Fehling à l'ébullition ; le produit organique venant du flacon (c) donne un précipité rouge brique alors que celui venant du flacon (b) ne provoque pas de réaction.

Attribuer chaque alcool au flacon qui le contient.

**Cours à domicile : 77 550 04 15**

4. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'ion dichromate en milieu acide et l'alcool contenu dans le flacon (b).

On donne :

- $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; le couple mis en jeu :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- ion dichromate : coloration orange en solution aqueuse ;
- ion chrome III : coloration verte en solution aqueuse.

**Exercice n°5 :**

Les substances odorantes appartiennent à des familles très diverses de composés chimiques, alcools, aldéhydes, cétones ou esters. Parmi ces derniers, on peut citer l'acétate de benzyle présent dans l'essence de jasmin et le salicylate de méthyle constituant principal de l'essence de Wintergreen extraite de certaines plantes.

1- Pour chaque famille de composés citée dans le texte écrire la formule du groupement fonctionnel puis donner un exemple de composé (formule semi-développée et nom) de la famille.

2- La formule semi-développée de l'acétate de benzyle est :

De quel acide et de quel alcool dérive l'acétate de benzyle ?

Ecrire l'équation-bilan de la préparation de l'acétate de benzyle à partir de ces composés et préciser les caractéristiques de cette réaction.

3- Un laborantin prépare le salicylate de méthyle par réaction de l'acide salicylique ou acide-2-hydroxybenzoïque  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  avec le méthanol. Pour ce faire, il introduit dans un ballon une masse  $m=13,7 \text{ g}$  d'acide salicylique un volume de 12 mL de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il procède au chauffage pendant une heure. La réaction terminée, le mélange est refroidi puis séparé. Après séchage de la phase organique, une masse de 11,4g de salicylate de méthyle est obtenue.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b) Déterminer le réactif limitant ou réactif en défaut.

c) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Et pourquoi chauffe-t-on ?

d) Calculer le rendement de cette préparation.

Données :  $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{salicylate de méthyle}) = 152 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g/mol}$ ; Masse volumique du méthanol:  $\rho = 0,80 \text{ kg/L}$

**Exercice n°6 :**

La législation actuelle autorise l'addition d'éthanol à l'essence, la proportion d'éthanol étant limitée à 5% en volume. Pour vérifier si un carburant est conforme à cette législation, on traite 10 mL de ce carburant par une solution de permanganate de potassium en milieu fortement acide. Dans ces conditions l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque. On constate qu'il faut ajouter 19,2 mL de solution de permanganate de concentration 0,25 mol/L pour obtenir une coloration rose persistante.

1) Ecrire l'équation de la réaction utilisée pour ce dosage.

2) Déterminer la quantité de matière d'éthanol contenu dans l'échantillon dosé.

3) En déduire la proportion en volume d'éthanol contenu dans l'échantillon dosé. Est-elle conforme à la législation ? Masse volumique de l'éthanol  $\rho = 0,79 \text{ kg/L}$ .

**Exercice n°7 :**

On dispose d'un monoalcool liquide noté A dont la chaîne carbonée est saturée et non cyclique. Pour identifier cet alcool, on réalise les trois manipulations suivantes.

**Manipulation 1 :** un pycnomètre est une fiole jaugée de grande précision qui permet de déterminer la densité d'un liquide à une température donnée. Sur la balance de précision on réalise les trois pesées suivantes :

- pycnomètre rempli de l'alcool A jusqu'au trait de jauge  $m_A = 31,46 \text{ g}$ .

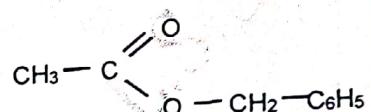
- pycnomètre rempli d'eau distillée A jusqu'au trait de jauge  $m_E = 34,34 \text{ g}$ .

- pycnomètre vide et sec  $m_S = 19,34 \text{ g}$ .

**Manipulation 2 :** on réalise la combustion complète dans un excès de dioxygène d'un volume

$V = 15,0 \text{ mL}$  de l'alcool A. Un tube absorbeur contenant de l'hydroxyde de potassium permet de déterminer la masse de dioxyde de carbone formé ;  $m(\text{CO}_2) = 28,8 \text{ g}$ .

**Manipulation 3 :** l'oxydation ménagée d'un volume  $V = 15,0 \text{ mL}$  de l'alcool A par une solution aqueuse de permanganate de potassium acidifiée par de l'acide sulfurique conduit à la formation d'un produit organique B.



La réaction est totale et les ions permanganate sont introduits en excès. A la fin de l'expérience on procède à deux tests :

- test à la 2,4-DNPH : on observe la formation d'un précipité jaune-orangé.
- test à la liqueur de Fehling : aucun résultat.

1. Déterminer l'expression de la densité de l'alcool en fonction de  $m_A$ ,  $m_E$  et  $m_S$ . Calculer la densité d.
2. Montrer que la masse molaire de l'alcool A est  $M_A = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ . En déduire la formule brute de A.
3. Indiquer les différentes formules semi-développées possibles correspondant à cette formule brute puis les nommer.
4. Déterminer la formule semi-développée précise de A. En déduire celle du produit B et le nommer.
5. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de l'alcool A par une solution aqueuse de permanganate de potassium acidifiée conduisant à la formation du produit organique B.
6. Calculer la masse de produit B obtenu lors de l'oxydation ménagée d'une masse  $m = 10 \text{ g}$  de A si le rendement de cette réaction est de 70%.

Exercice n°8 :

Deux alcools isomères notés B et C ont la même chaîne carbonée et sont des alcools de classe différente. Leur chaîne principale comporte quatre atomes de carbone. L'isomère B possède un atome de carbone asymétrique. L'action d'une solution de permanganate de potassium acidifiée sur C donne une coloration violette persistante. Alors que l'oxydation ménagée de B par un excès d'une solution acidifiée de dichromate de potassium donne un produit B' qui ne réagit ni avec la D.N.P.H ni avec la liqueur de fehling.

1. Les alcools B et C sont obtenus par hydratation d'un alcène A. L'hydratation d'une masse  $m = 6 \text{ g}$  de donne une masse  $m' = 7,1 \text{ g}$  d'alcool.
  - 1.1. Déterminer la masse molaire puis la formule brute de B et C.
  - 1.2. Donner les classes de B et C, écrire alors leurs formules semi-développées. Les nommer.
  - 1.3. Ecrire les demi équations redox, puis l'équation bilan d'oxydation de B en B' par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide. On donne le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
2.
  - 2.1. Identifier A par sa formule semi-développée. Le nommer.
  - 2.2. Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Quel est le produit majoritaire ?
  - 2.3. En présence d'acide sulfurique et en chauffant à reflux on fait réagir 8g d'acide éthanoïque et 4g de l'isomère C. Le composé organique E formé a une masse  $m' = 0,53 \text{ g}$ .
    - 2.3.1. Préciser la nature et les caractéristiques de cette réaction.
    - 2.3.2. Ecrire son équation bilan, puis nommer le composé organique obtenu.
    - 2.3.3. Le mélange initial est-il dans les proportions stœchiométriques ? Sinon préciser le réactif limitant.
    - 2.3.4. Déterminer le pourcentage d'alcool estérifié.

Exercice n°9 :

Par distillation d'un mélange de 10 mL de vin et 200 mL de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100 cm<sup>3</sup> d'un distillat qui contient tout l'éthanol du vin étudié. Dans un erlenmeyer, on mélange 20 cm<sup>3</sup> d'une solution à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et 10 cm<sup>3</sup> du distillat précédent. Après une demi-heure, la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromates qui sont en excès est terminée. Le mélange est alors dilué dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et les ions dichromates restants sont dosés, à l'aide d'une solution à 1 mol/L de sulfate de fer (II), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé pour 15,8 cm<sup>3</sup> de solution de fer (II). Sachant que les deux réactions mettent en jeu les couples  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , répondre aux questions suivantes :

- 1) Ecrire les équations redox ; déterminer la quantité d'ions dichromate dosés par les ions fer (II) ; calculer la quantité d'ions dichromate introduits initialement.
- 2) Déterminer la quantité d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé. Calculer la concentration en éthanol dans le vin étudié.
- 3) On appelle degré alcoolique d'une boisson alcoolisé, le volume (exprimé en cm<sup>3</sup>) d'éthanol pur dans 100 cm<sup>3</sup> de la boisson considérée. Calculer le degré alcoolique du vin. Masse volumique (éthanol) : 790 kg/m<sup>3</sup>.

Cours à domicile : 77 550 04 15

## Chapitre II : Les amines

### I- Présentation des amines :

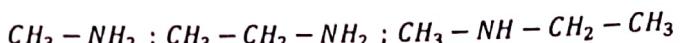
#### 1. Définition :

Les amines sont des composés organiques qui possèdent dans leur structure un atome d'azote relié à un ou plusieurs groupes alkyles et/ou aryles.

On distingue :

- **Les amines aliphatiques** : dans lesquelles l'atome d'azote est relié à des groupes alkyles. Leur formule générale s'écrit  $C_nH_{2n+3}N$  avec  $n \geq 1$ .

#### Exemples :

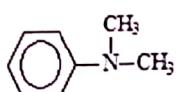
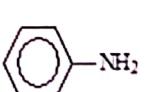


Leur masse molaire est  $M = 14n + 17$

Le pourcentage en atome d'azote est :  $\%N = \frac{1400}{14n+17}$

- **Les amines aromatiques** : dans lesquelles l'atome d'azote est relié au moins à un groupe aryle.

#### Exemples :

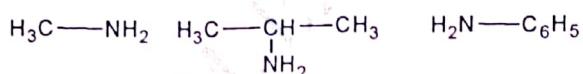


### 2. Les différentes classes d'amine :

On distingue trois classes d'amine :

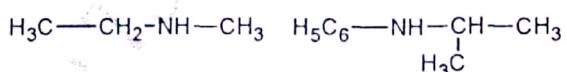
- **Les amines primaires (I)** : de formule  $R - NH_2$ , où R est un groupe alkyle ou aryle.

#### Exemples :

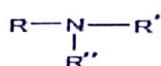


- **Les amines secondaires (II)** : de formule  $R - NH - R'$

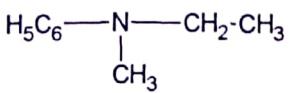
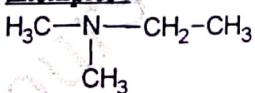
#### Exemples :



- **Les amines tertiaires (III)** : de formule :



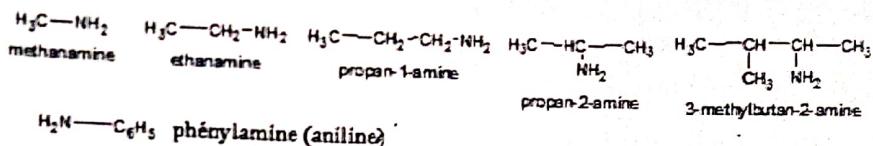
#### Exemples :



### 3. Nomenclature des amines :

#### a) Cas des amines primaires :

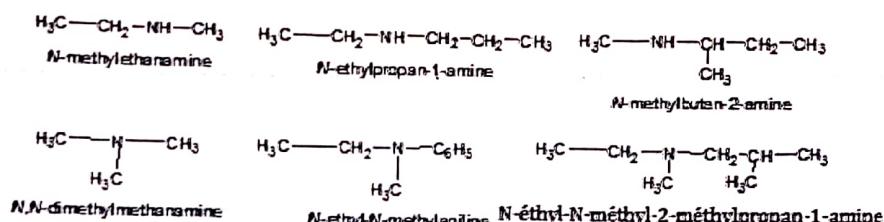
Le nom d'une amine primaire dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné : le « e » final est remplacé par amine, l'indice de position du carbone relié à l'azote qui doit être le plus petit possible est placé avant la terminaison amine (alcan - n - amine)



b) Cas des amines secondaires et tertiaires :

Le nom d'une amine secondaire ou tertiaire dérive du nom de l'amine primaire formée à partir du groupe le plus long. Les autres groupes alkyles sont considérés comme des substituants et nommés par ordre alphabétique. Chaque nom est précédé de la lettre N.

Exemples :



II- Propriétés des amines :

1. Propriétés physiques :

Les amines les plus légères ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ;  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) sont gazeuses dans les conditions ordinaires. Les autres peuvent être liquides ou solides selon leur masse molaire. Les amines sont solubles dans l'eau.

2. Propriétés chimiques :

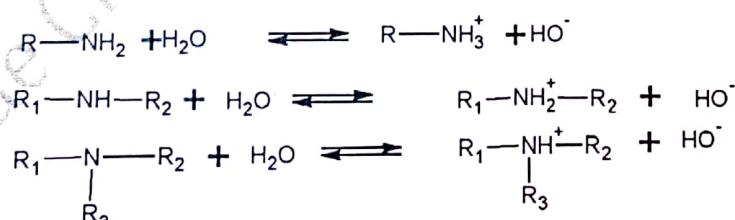
La présence de la paire libre sur l'atome d'azote confère aux molécules d'amine des propriétés basiques (possibilité de capter un proton  $\text{H}^+$ ) et des propriétés nucléophiles (possibilité de fixer un groupe alkyle)

a) Basicité des amines :

La basicité des amines peut être mise en évidence par ionisation, par utilisation d'un indicateur coloré ou par action d'un ion métallique.

— Ionisation en milieu neutre :

L'ionisation dans l'eau est partielle et engendre des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) : on dit que les amines sont des bases faibles.



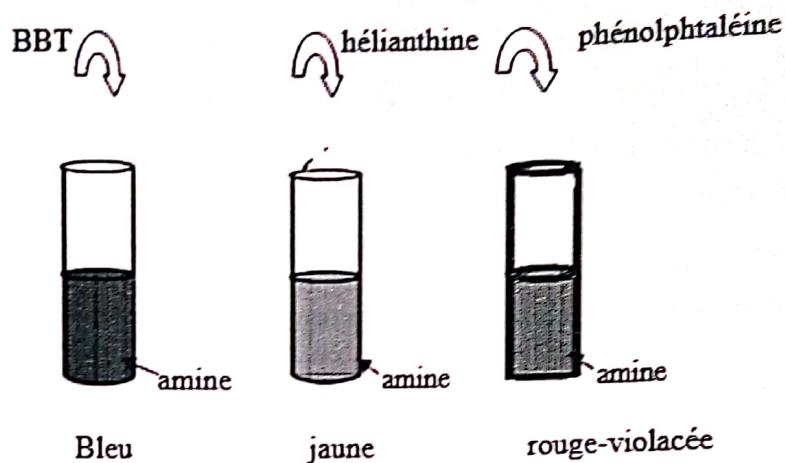
— Ionisation en milieu acide :

L'ionisation en milieu acide est totale. La réaction est souvent utilisée comme support de dosage de l'amine.

Exemple : Réaction avec l'acide chlorhydrique



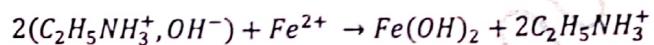
A l'équivalence on a :  $n_B = n_A \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B}$ .



— Action d'un ion métallique :

Avec les ions métalliques on a la formation d'un précipité d'hydroxyde du métal. Ce qui montre la présence d'ions hydroxydes dans les solutions d'amine.

Exemple :



b) Caractère nucléophile des amines :

Le caractère nucléophile des amines nous permet de déterminer la classe de l'amine utilisée. La réaction se fait en présence d'halogénure d'alkyle (R'- X).

- Pour une amine primaire elle se fait en trois étapes et conduit à la formation de 3 produits dont une amine secondaire, une amine tertiaire et un ion ammonium quaternaire.
- Pour une amine secondaire elle se fait en deux étapes et conduit à la formation de 2 produits dont une amine tertiaire et un ion ammonium quaternaire.
- Pour une amine tertiaire elle se fait en une seule étape et conduit à la formation d'un ion ammonium quaternaire.

Fin du chapitre

## M.Bakhoum PC : série d'exercices sur les amines

### Exercice n°1 :

- 1- Déterminer la formule moléculaire (brute) d'une monoamine aliphatique primaire contenant  $n$  atomes de carbone. Exprimer en fonction de  $n$  le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- 2- Une masse de 15 g d'une telle amine contient 2,9 g d'azote. Quelle est sa formule brute ? Ecrire les formules semi-développées des isomères des monoamines aliphatiques compatibles avec la formule brute trouvée.
- 3- On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée dans lequel le carbone fonctionnel porte deux atomes d'hydrogène.
  - a) Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.
  - b) On verse quelques gouttes de phénolphtaléine dans un échantillon de la solution préparée. Quelle est la coloration prise par la solution ?

On rappelle que la phénolphtaléine est incolore en milieu acide et rose violacée en milieu basique.

### Exercice n°2 :

- 1) Quelle est la formule générale  $C_xH_yN$  d'une amine ne comportant qu'un seul noyau aromatique ? Exprimer  $x$  et  $y$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.
- 2) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08%. Déterminer  $n$  et écrire les formules semi-développées des différents isomères et donner leur nom.

### Exercice n°3 :

On dissout 7,5g d'une amine saturée A dans de l'eau pure de façon à obtenir 1L de solution. On dose un volume  $V_1=40\text{cm}^3$  de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2=0,2\text{mol.L}^{-1}$ . Le virage de l'indicateur coloré (rouge de méthyle) se produit quand on a versé un volume  $V_2=20,5\text{cm}^3$  d'acide; cela correspond à l'équivalence acido-basique, l'amine et l'acide réagissant mole à mole.

- 1) En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.
- 2) L'action de l'iodométhane sur l'amine A permet d'obtenir une amine secondaire, une amine tertiaire, ainsi qu'un iodure d'ammonium quaternaire. Quelles sont les formules semi-développées possibles de A ?
- 3) Par ailleurs, l'amine A comporte un atome de carbone asymétrique. Donner le nom de A.
- 4) Ecrire les formules semi-développées des amines et de l'ion ammonium quaternaire obtenus par action de l'iodométhane sur l'amine A. L'ion ammonium quaternaire présente-t-il les propriétés nucléophiles ? Pourquoi ?
- 5) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine A et l'eau.

### Exercice n°4 :

- 1-) On considère un composé organique A essentiellement constitué de carbone, d'hydrogène et d'azote de formule brute  $C_xH_yN_z$ . La combustion d'une masse  $m=0,2500\text{g}$  de A, donne  $0,5592\text{g}$  de dioxyde de carbone. La destruction d'une même masse de A, libère un volume  $V=0,0952\text{L}$  d'ammoniac ; un volume mesuré dans les conditions normales. Par ailleurs, la densité de vapeur de A est voisine de 2,03.

- a. Déterminer la composition centésimale massique du composé. Calculer sa masse molaire.
  - b. Déterminer sa formule brute. En déduire que A est une amine aliphatique.
- 2-) Pour confirmer les résultats de la question 1-c), on dissout une masse  $m=14,75\text{g}$  de A dans 500ml d'eau. On prélève 20ml de cette solution que l'on dose en présence de BBT, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a=1\text{mol/L}$ . Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume  $V_a=10\text{ ml}$  d'acide versé.

- a. Déterminer la concentration molaire de la solution de A.
- b. Déterminer la masse molaire de A et en déduire sa formule brute.
- c. Ecrire les différentes formules semi-développées possibles de A et les nommer en précisant la classe.

Identifier le composé A sachant qu'il est de classe tertiaire.

- e. Ecrire la réaction de dissolution de A dans l'eau. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ? Quelle teinte a pris la solution A en présence de BBT ?

Cours à domicile : 77 550 04 15

Sur l'étiquette d'un flacon contenant une solution  $S_0$  d'une monoamine primaire d'un laboratoire, les indications relatives à la densité  $d$  et à la formule chimique sont illisibles. Seul le pourcentage en masse pure de la solution  $S_0$  est lisible, soit  $P = 63\%$ . Cette indication signifie qu'il y a 63 g d'amine pure dans 100 g de la solution  $S_0$ . Un groupe d'élève, sous la supervision de leur professeur, entreprend de déterminer les informations illisibles sur l'étiquette de ce flacon. Ils font les trois expériences décrites ci-après.

Expérience 1 : avec une balance de précision, ils mesurent la masse  $m_0$  d'un volume  $V_0 = 10 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_0$  et trouvent  $m_0 = 7,5 \text{ g}$ .

Expérience 2 : ils diluent un volume  $V_p = 10 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_0$  dans une fiole jaugée, contenant au préalable 30 mL d'eau distillée de 1 L et obtiennent ainsi une solution  $S_1$ .

Expérience 3 : ils dosent un volume  $V_1 = 10 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 0,04 \text{ mol/L}$  en présence d'un indicateur coloré. Pour atteindre l'équivalence, ils ont versé un volume  $V_a = 20 \text{ cm}^3$ .

1. A partir des résultats de l'expérience 1, calculer la masse volumique  $\rho_0$  de la solution  $S_0$ ; le résultat sera exprimer en  $\text{g.cm}^{-3}$  puis en  $\text{g.L}^{-1}$ . En déduire la valeur de la densité  $d$ .
2. On s'intéresse à l'expérience 3.
  - a) En notant l'amine par la formule  $R - \text{NH}_2$ , écrire l'équation-bilan support du dosage.
  - b) Calculer la concentration  $C_1$  de la solution  $S_1$ , puis, en déduire la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$ .
3. On montre que la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$  est donnée par :  $C_0 = \frac{63\rho_0}{100M}$ , relation où  $M$  est la masse molaire de l'amine.
  - a) En déduire la masse molaire de l'amine en  $\text{g.mol}^{-1}$ .
  - b) Déterminer la formule brute, la formule semi-développée et le nom de la monoamine primaire sachant que sa molécule est telle que l'atome de carbone lié à l'atome d'azote, est également lié à deux autres atomes de carbone.

Masse volumique de l'eau  $\rho_e = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Exercice n°6 :

Les amines ont une odeur caractéristique, forte et désagréable. A l'état naturel, elles proviennent de la dégradation de la matière animale.

**2.1.** On considère les amines dont les molécules sont saturées et non cycliques. Ecrire la formule générale de telles amines si on désigne par  $n$  le nombre d'atomes de carbone par molécule.

**2.2.** On dissout dans de l'eau distillée une masse  $m = 10,35 \text{ g}$  d'une amine A de cette catégorie. On obtient alors 1 litre de solution. On préleve un volume  $V_1 = 40 \text{ mL}$  de cette solution. En présence d'un indicateur coloré approprié, on dose ce prélèvement par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le virage de l'indicateur se produit quand on a versé un volume  $V_2 = 20,5 \text{ mL}$ .

- 2.2.1. Déterminer la masse molaire de A et sa formule brute.
- 2.2.2. On considère trois amines de classes différentes admettant la même formule brute que A.
  - a) Ecrire les formules semi-développées de ces trois amines. Nommer chaque amine.
  - b) La molécule de l'amine A étudiée est symétrique. En plus A réagi avec l'iodométhane en donnant un composé ionique. Préciser alors la formule semi-développée exacte et le nom de A.

Cours à domicile : 77 550 04 15



## Chapitre III : Acides carboxyliques et dérivés

### 1- Les acides carboxyliques :

#### 1. Définition :

Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui possèdent dans leur structure un groupe carboxyle, (-COOH). On distingue :

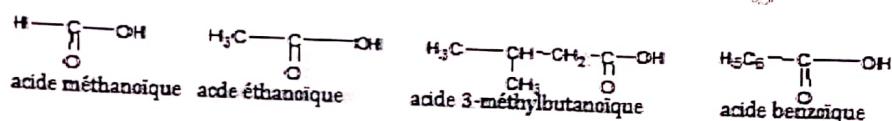
— Les acides carboxyliques aliphatiques dans lesquels le groupe carboxyle est lié à un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle. Leur formule générale s'écrit  $RCOOH$  ( $C_nH_{2n+1}-COOH$ ) avec  $n \geq 0$  ou  $C_nH_{2n}O_2$  avec  $n \geq 1$ .

— Les acides carboxyliques aromatiques dans lesquels le groupe carboxyle est lié à un groupe aryle.

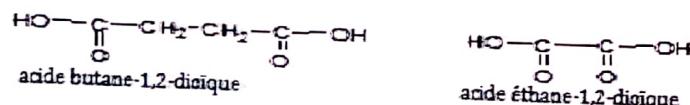
#### 2. Nomenclature :

Pour nommer un acide carboxylique on fait précédé le mot acide du nom de l'alcane de même squelette carboné puis on remplace le « e » final par « oïque » (acide alcanoïque). La numérotation de la chaîne principale commence toujours par le carbone fonctionnel.

#### Exemples :



#### Remarque : Cas des diacides



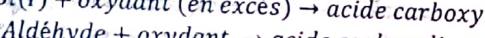
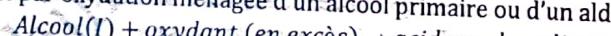
#### 3. Propriétés physiques :

Dans les conditions ordinaires, les acides carboxyliques sont pour les premiers des liquides solubles (moins de 9 atomes de carbone). Les autres sont des solides insolubles dans l'eau.

#### 4. Propriétés chimiques :

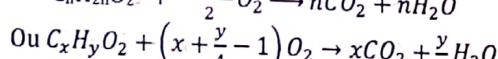
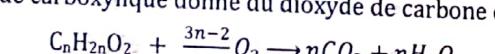
##### a) Préparation :

Au laboratoire on les obtient par oxydation ménagée d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde.



##### b) Réaction de combustion :

La combustion complète d'un acide carboxylique donne du dioxyde de carbone et de l'eau.



##### c) Propriétés acides :

Dans une molécule d'acide carboxylique du fait de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène la paire libre de la liaison O - H est attirée vers l'oxygène : la molécule devient ainsi polarisée, ce qui la confère des propriétés acides (possibilité de capter un proton  $H^+$ )

##### — Ionisation en milieu neutre :

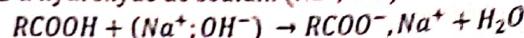
L'ionisation est partielle et engendre des ions hydroniums : on dit que les acides carboxyliques sont des acides faibles.



##### — Ionisation en milieu basique :

La réaction est totale et conduit à la formation de la base conjuguée de l'acide ( $RCOO^-$ ). Elle peut être utilisée comme réaction support de dosage de l'acide.

Exemple : Action d'une solution B d'hydroxyde de sodium ( $Na^+, OH^-$ )



A l'équivalence le nombre on a :  $n_A = n_B \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_A}$

Exercice d'application :

On dissout une masse  $m=0,185$  g d'un acide carboxylique aliphatique A dans un volume  $V_e=500$  mL d'eau. On prélève un volume  $V=20$  mL de cette solution que l'on dose complètement avec un volume  $V_b=10$  mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b=0,01$  mol/L

1. Calculer la concentration molaire de l'acide.

2. Déterminer la formule brute de l'acide, sa formule semi-développée et son nom.

— Action d'un ion métallique :

Les acides carboxyliques réagissent avec tous les métaux ayant un pouvoir réducteur plus fort que celui du dihydrogène tels Zn, Fe, Pb, Al...

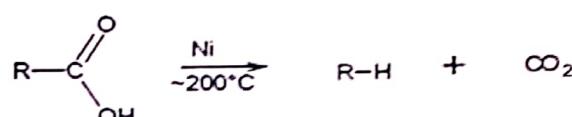
Exemple :  $2RCOOH + Zn \rightarrow 2RCOO^- + Zn^{2+} + H_2$

d) Réaction de décarboxylation :

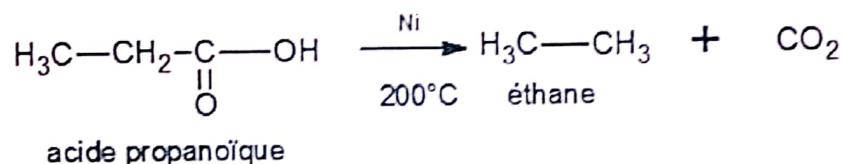
Elle consiste à enlever une molécule de dioxyde de carbone. On peut avoir :

— Une décarboxylation intramoléculaire :

On enlève une molécule de dioxyde de carbone à une molécule d'acide carboxylique. La réaction conduit à la formation d'un alcane.

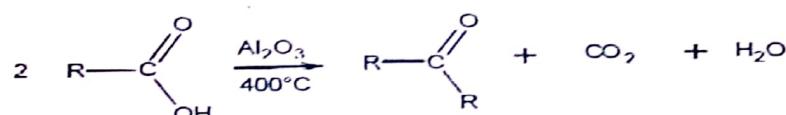


Exemple :

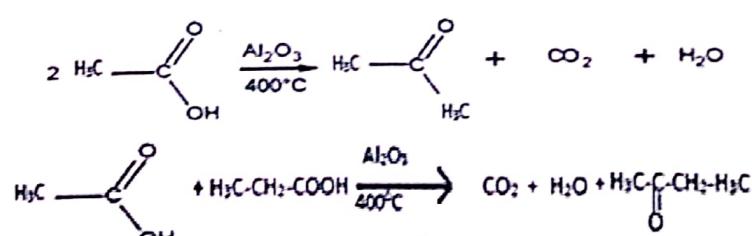


— Une déshydratation intermoléculaire :

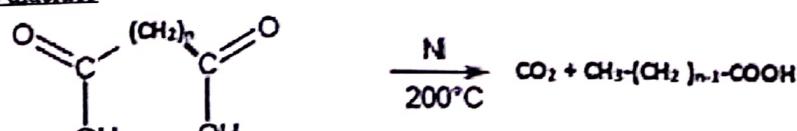
On enlève une molécule de dioxyde de carbone entre deux molécules d'acide carboxylique. La réaction conduit à la formation d'un composé carbonylé.

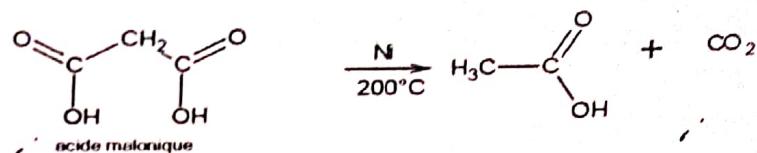


Exemple :



Remarque : Cas des diacides

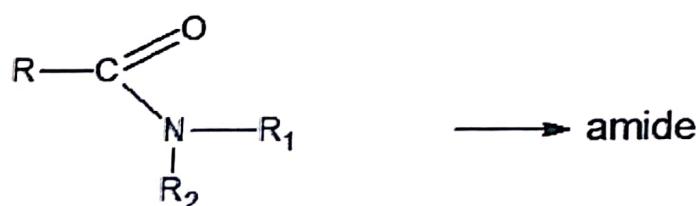
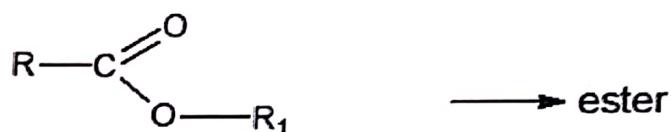
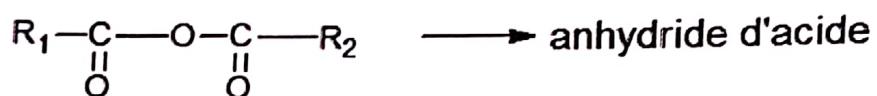




**II- Passage aux fonctions dérivées et réactions inverses :**

**1. Présentation des fonctions dérivées :**

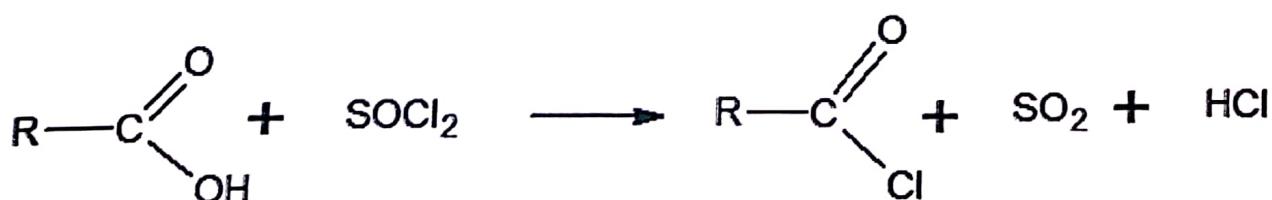
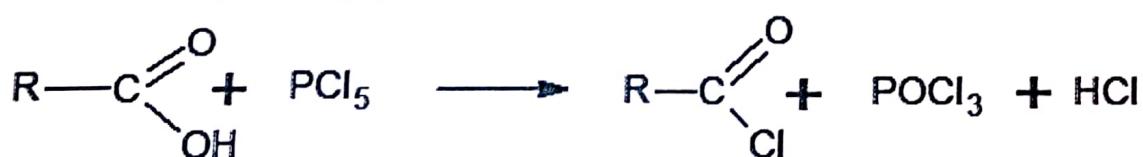
On obtient les fonctions dérivées des acides carboxyliques en remplaçant le OH par un atome ou un groupe d'atomes que nous noterons par Z. La formule générale d'un dérivé d'acide carboxylique s'écrit  $\text{RCOOZ}$ .



**2. Les chlorures d'acyle**

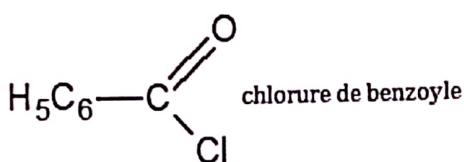
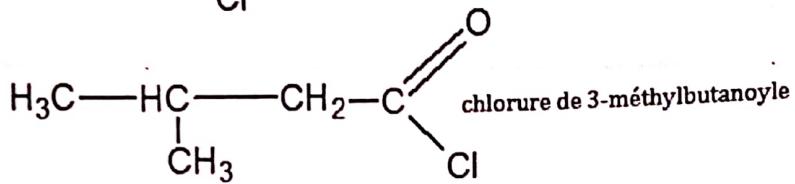
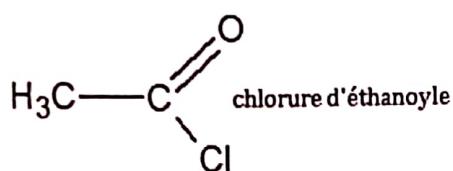
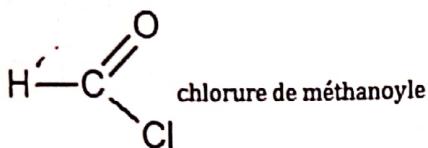
**2.1. Préparation :**

On les obtient par action du pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ ), ou du chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), ou du trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3$ ) sur un acide carboxylique.



Le nom d'un chlorure d'acyle dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant : le mot « acide » est remplacé par l'expression « chlorure de (d') » et la terminaison « oïque » par « oyle ».

Exemples :



La formule générale des chlorures d'acyle aliphatiques s'écrit  $C_nH_{2n-1}OCl$  avec  $n \geq 1$ .

### 2.3. Hydrolyse : passage à l'acide

Le chlorure d'acyle étant plus réactif que l'acide carboxylique correspondant, sa réaction avec l'eau est rapide et totale.



#### Exercice d'application :

L'hydrolyse d'une masse  $m = 1,205$  g d'un chlorure d'acyle aliphatique conduit à la formation d'un acide carboxylique A. L'acide A est intégralement dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 0,2$  mol/L. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est  $V_B = 50$  mL.

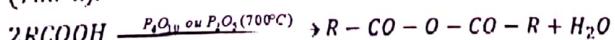
1. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse.
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage de A.
3. Déterminer la masse molaire du chlorure d'acyle. En déduire sa formule brute.
4. Donner les formules semi - développées et noms de ses isomères.

### 3. Les anhydrides d'acide :

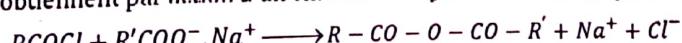
#### 3.1. Préparation :

On les obtient par déshydratation des acides carboxyliques. On peut avoir :

— Une déshydratation intermoléculaire : Elle se fait en présence d'un agent déshydratant très puissant comme le décaoxyde de tétraphosphore ( $P_4O_{10}$ ) ou le pentaoxyde de diposphore ( $P_2O_5$ ) et à une température très élevée ( $700^\circ C$ ).



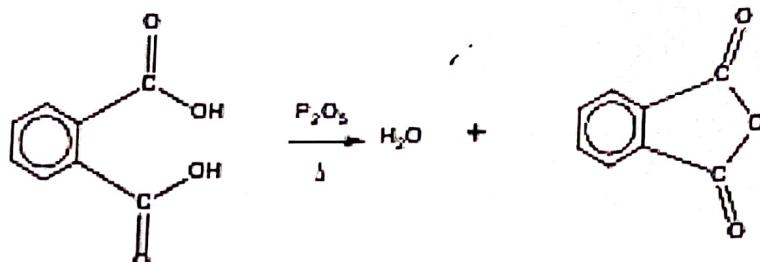
Les anhydrides mixtes s'obtiennent par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium.





Une déshydratation intramoléculaire : Elle consiste à enlever une molécule d'eau à un diacide dont les groupes carboxyles sont très proches. La réaction se fait par simple chauffage.

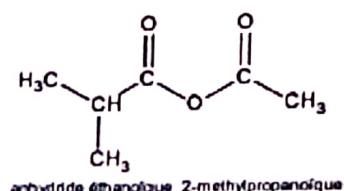
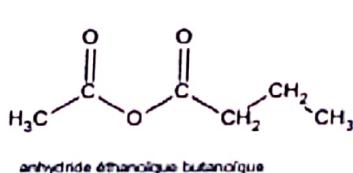
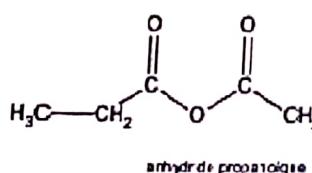
Exemple :



**3.2. Nomenclature :**

- Si l'anhydride est symétrique, son nom dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant : le mot acide est remplacé par anhydride.
- Si l'anhydride est dissymétrique, le mot anhydride est suivi par ordre alphabétique des noms des acides carboxyliques correspondants.

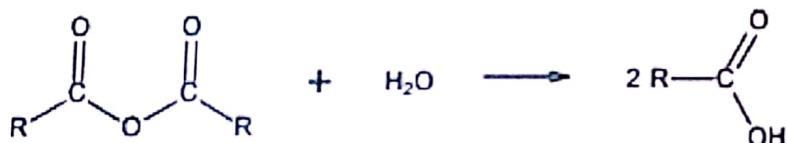
Exemples :



La formule générale des anhydrides d'acide aliphatiques est  $C_nH_{2n-2}O_3$  avec  $n \geq 2$ .

**3.3. Hydrolyse :**

Comme le chlorure d'acyle, l'anhydride d'acide est plus réactif que l'acides carboxylique correspondant : sa réaction avec l'eau est rapide et totale.

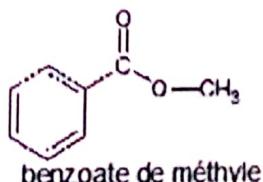
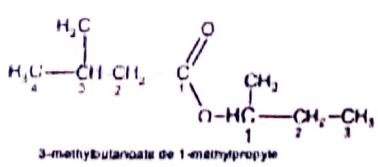
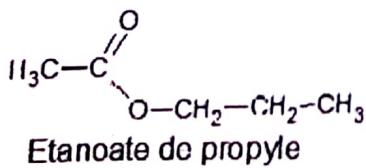


**4. Les esters :**

**4.1. Nomenclature :**

Pour nommer un ester de formule  $RCOOR'$ , on élimine le mot acide du nom de l'acide carboxylique correspondant au groupe  $RCOO$  et on remplace la terminaison « oïque » par « oate » puis on fait suivre le nom du groupe alkyle  $R'$ .

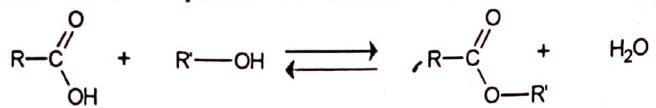
Exemple :



La formule générale d'un monoester saturé est  $C_nH_{2n}O_2$  avec  $n \geq 2$ .

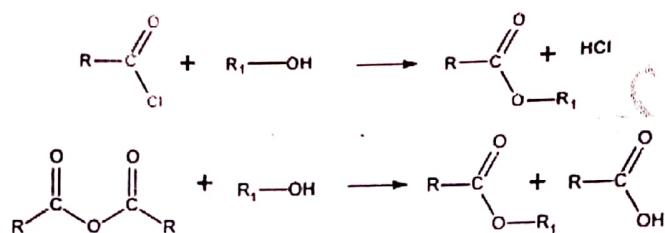
Ils sont obtenus par estéification. On peut avoir :

— Une estéification directe : C'est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle conduit à la formation d'ester et d'eau. L'équation de la réaction s'écrit :



Caractéristiques de la réaction : c'est une réaction lente, limitée et athermique.

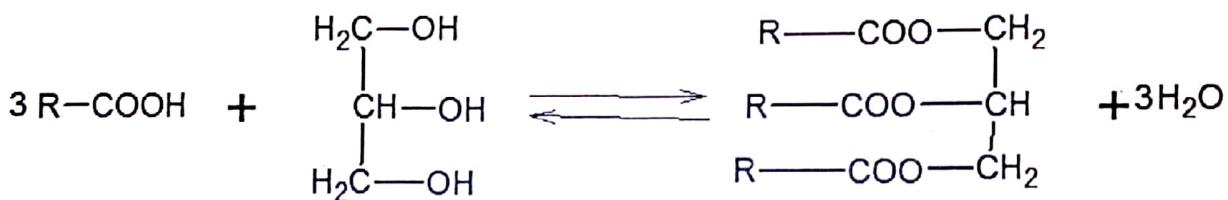
— Une estéification indirecte : la réaction d'estéification directe étant limitée, pour améliorer le rendement de la réaction on utilise le chlorure d'acyle ou l'anhydride d'acide à la place de l'acide carboxylique.



- La réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool est rapide, totale et exothermique.
- La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est moins rapide mais totale.

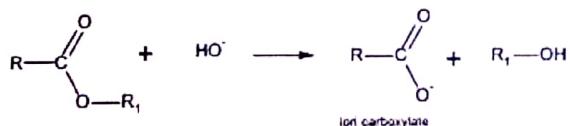
Remarque : réaction de polyestéification

C'est la réaction entre un acide carboxylique et polyalcool. Dans le cas où le polyalcool utilisé est le glycérol, on obtient un polyester appelé triglycéride.



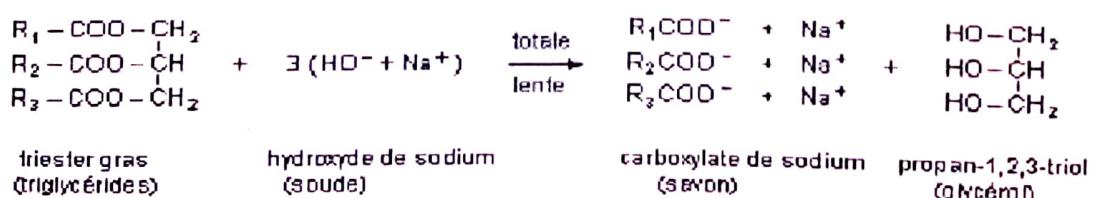
### 4.3. Réaction de saponification :

C'est la réaction entre un ester et les ions  $\text{OH}^-$  d'une base forte. Elle conduit à la formation d'un savon et d'un alcool.



— Caractéristiques de la réaction : La réaction de saponification est une réaction lente et totale.

Utilisation d'un triglycéride :

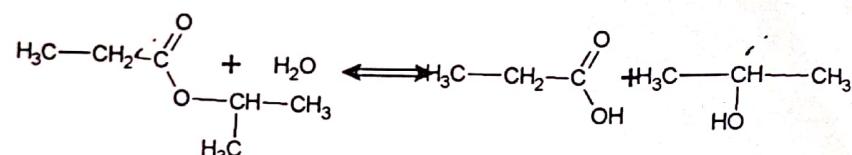


Dans le cas où la base forte utilisée est l'hydroxyde de sodium, on obtient un savon dur et dans le cas où la base forte utilisée est l'hydroxyde de potassium, on obtient un savon mou.

4.4. Hydrolyse

C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool.

Exemples :

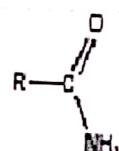


Caractéristiques de la réaction : c'est une réaction lente, limitée et athermique.

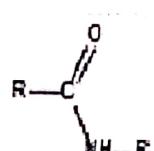
5. Les amides :

5.1. Présentation des amides :

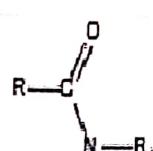
On distingue trois types d'amide :



amide non substitué



amide monosubstitué

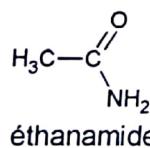


amide dissubstitué

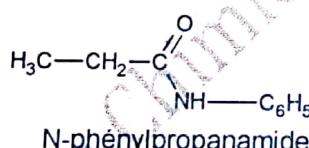
5.2. Nomenclature :

- Si l'amide est non substitué son nom dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant : on élimine le mot « acide » et on remplace le « e » final par « amide ».
- Si l'amide est substitué les noms des groupes alkyles reliés à l'atome d'azote sont placés par ordre alphabétique devant le nom de l'amide non substitué correspondant, le nom de chacun de ces groupes alkyles est précédé de la lettre N.

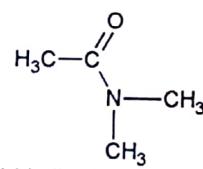
Exemples :



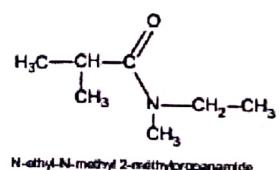
éthanamide



N-phénylpropanamide



N,N-diméthyléthanamide

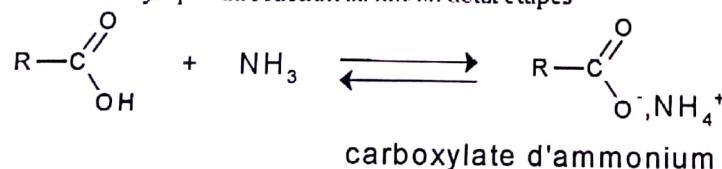


N-éthyl-N-méthyl 2-méthylpropanamide

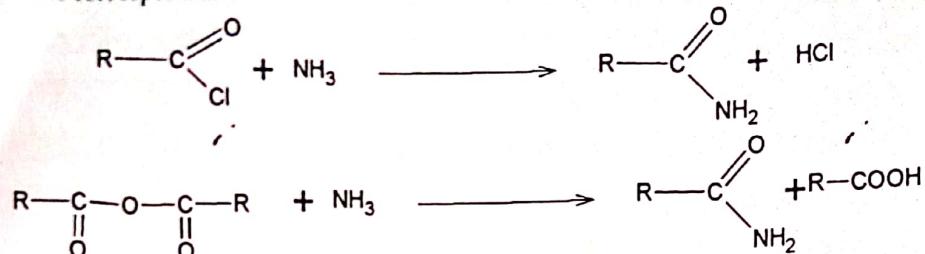
La formule générale des amides aliphatiques est  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ON}$  avec  $n \geq 1$ .

5.3. Préparation :

Ils sont obtenus par déshydratation du carboxylate d'ammonium qui à son tour est obtenu par action de l'ammoniac sur un acide carboxylique. La réaction se fait en deux étapes



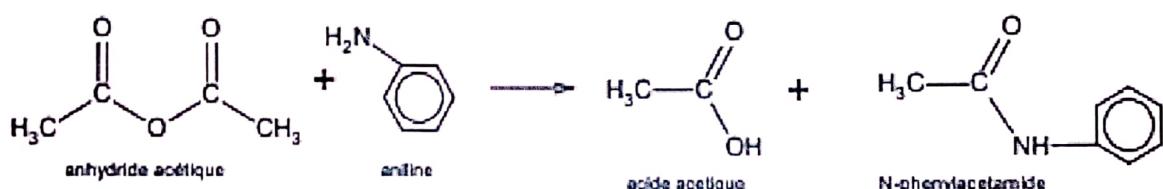
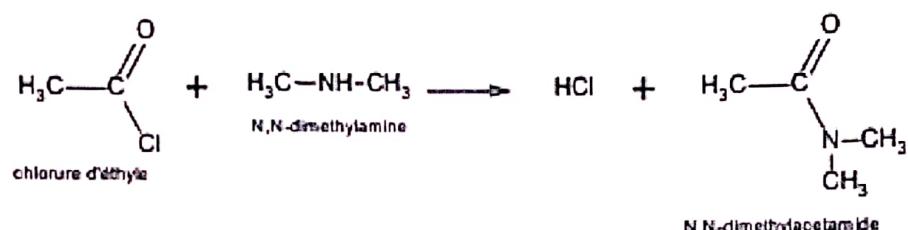
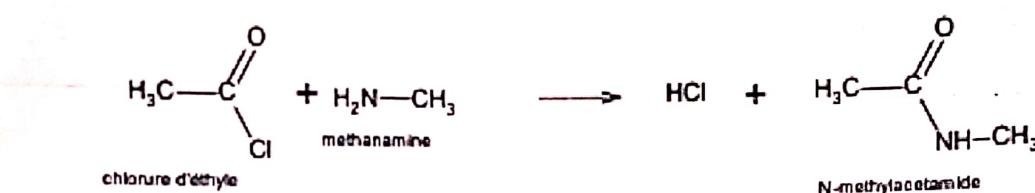
Le rendement de la réaction est médiocre, pour l'améliorer on utilise à la place de l'acide le chlorure d'acyle ou l'anhydride d'acide correspondant.



Ces réactions sont rapides et totales.

**Remarque:** Pour avoir un amide substitué on remplace l'ammoniac par une amine primaire ou secondaire.

**Exemples:**



Fin du chapitre

## M. Bakhoum PC : série d'exercices sur acides carboxyliques et dérivés

### Exercice n°1 :

Le bleu de bromothymol est bleu en milieu basique et jaune en milieu acide.

Un composé organique de formule générale  $C_nH_{2n}O_2$  contient 27,6% d'oxygène, en masse.

1. Déterminer la formule brute de ce composé.
2. Ce composé noté (E) est un ester. Par hydrolyse de E, on obtient deux corps (A) et (B).
  - 2.1. Etude du composé (A). Sa formule est  $C_2H_4O_2$ .
    - a) Quelques gouttes de bleu de bromothymol additionnées à (A) donnent une solution de couleur jaune. Donner la formule semi-développée et le nom de (A).
    - b) On déshydrate le composé A, en présence de décaoxyde de tétraphosphore ( $P_4O_{10}$ ). Donner la formule semi-développée et le nom du composé  $A_1$  obtenu à partir du composé (A).
    - c) On fait réagir sur (A) du chlorure de thionyle  $SOCl_2$ . Donner la formule semi-développée et le nom du composé  $(A_2)$  obtenu à partir du composé (A).
    - d) On fait réagir (A) avec la N-méthyléthanamine. On obtient après déshydratation un composé azoté ( $A_3$ ). Donner la formule semi-développée et le nom de ( $A_3$ ).
  - 2.2. Etude du composé (B).
    - a) Quelle est la formule brute de (B).
    - b) Pour préciser la structure de (B), on effectue son oxydation ménagée qui conduit à la formation. On obtient un composé (C) qui donne un précipité jaune avec la D.N.PH mais est sans action sur la liqueur de Fehling. Déduire de ces expériences la formule semi-développée et le nom du corps B. Justifier.
    - c) Une molécule des composés (A) ou (B) présente un carbone lié à quatre groupes d'atomes différents. Laquelle ?
    - d) Ecrire la formule semi-développée et le nom de l'ester (E).
  3. L'oxydation ménagée de (B) s'est faite grâce à une solution acidifiée de permanganate de potassium
    - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation ménagée. On donne les couples : C/B ;  $(MnO_4^-/Mn^{2+})$
    - b) La solution oxydante a pour concentration molaire  $C_{ox} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et la masse de (B) oxydée est  $m = 7,4 \text{ g}$ . Quel est le volume minimal de la solution oxydante nécessaire ?

### Exercice n°2 :

- 1) Le benzoate de benzyle est employé dans le traitement de la coqueluche. On peut le préparer en faisant réagir l'acide benzoïque sur le phénylmethanol, où l'alcool benzyllique de formule brute  $C_7H_8O$ .
  - a) Donner les formules semi-développées de l'acide benzoïque et de l'alcool benzyllique.
  - b) Quel type de réaction a lieu entre ces deux réactifs ?
  - c) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Quelles sont ses caractéristiques ?
  - d) Citer deux réactifs pouvant remplacer l'acide-benzoïque afin d'accroître le rendement de la réaction. Ecrire les équations-bilans.
  - e) Nommer le type de réaction permettant d'obtenir l'acide benzoïque à partir de l'alcool benzyllique.
  - f) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
- 2) L'acétanilide, ou N-phényléthanamide, est un analgésique qui a des effets secondaires toxiques parce qu'il est transformé en aniline dans le corps humain.
  - a) Ecrire la formule semi-développée de l'acétanilide.
  - b) On peut obtenir l'acétanilide par action de l'anhydride éthanoïque sur la N-phénylamine ou aniline. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
  - c) On réalise cette préparation en introduisant dans un ballon sec 10 mL d'acide éthanoïque utilisé ici comme solvant, 5 mL d'anhydride éthanoïque et 5 mL d'aniline. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une quinzaine de minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans un bêcher contenant un demi-litre d'eau froide : l'acétanilide cristallise. Après séparation, purification et séchage, on pèse une masse  $m = 5,9 \text{ g}$  d'acétanilide.
    - Calculer les quantités d'aniline et d'anhydride éthanoïque introduits dans le ballon.
    - Déterminer le rendement de la préparation.

**Données :** Anhydride :  $\mu_1 = 1,082 \text{ g/mL}$ ;  $M_1 = 102 \text{ g/mol}$

Aniline:  $\mu_2 = 1,024 \text{ g/mL}$ ;  $M_2 = 93 \text{ g/mol}$ ; Acétanilide:  $M_3 = 135 \text{ g/mol}$

**Cours à domicile : 77 550 04 15**

Dans tout l'exercice, l'acide propanoïque de formule brute  $C_3H_6O_2$  est noté A et l'éthanol de formule brute  $C_2H_6O$  est noté B.

- On fait réagir A sur B et on obtient un composé organique C.
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique entre A et B.
  - Donner le nom et les caractéristiques de cette réaction.
  - Donner la formule semi-développée et le nom de C.
- On fait réagir A avec une solution de pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ). Ecrire l'équation bilan de la réaction. Nommer le produit organique obtenu.
- On effectue une déshydratation intermoléculaire de A, on obtient un composé D. Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique.
- On a utilisé 15 mL de D et 10 g de B pour préparer C. Déterminer la masse de C obtenue sachant que la réaction a un rendement  $\eta=80\%$ . On donne  $\mu_D=1,082 \text{ g/mL}$ .
- Par action de l'ammoniac sur le composé A, on obtient un carboxylate d'ammonium qui par déshydratation donne un composé organique E.
  - Ecrire l'équation bilan de :
    - La réaction chimique entre A et l'ammoniac ;
    - La déshydratation du carboxylate d'ammonium.
  - Donne la formule semi-développée et le nom de E.

Exercice n°4 :

La réaction entre un corps A de formule de formule brute  $C_{12}H_{16}O_2$  et de l'eau donne un acide carboxylique B et un alcool C.

- Donner la fonction chimique du corps A. Quel est le nom de cette réaction? Rappeler ces caractéristiques.
- L'action d'une masse  $m_B=2 \text{ g}$  de B sur un composé D donne un composé ionique E, qui par chauffage donne de l'eau et le composé G de formule :
 
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_3^+)=\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$$
- Donner le nom et la fonction chimique du composé G. Puis en déduire les formules semi-développées et les noms des composés B, D et E
- Sachant qu'il s'est formé une masse  $m_G=1,35 \text{ g}$  du composé G :
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction traduisant la formation du composé E puis celle du composé G.
  - Calculer le rendement de la réaction aboutissant à la formation de G.
  - Déterminer la masse minimale du composé E qu'il faut utiliser.
- L'action d'une solution de permanganate de potassium acidifiée sur l'alcool C donne un composé organique F qui réagit avec la D.N.P.H., mais sans action sur la liqueur de Fehling.
- Quelle est la fonction chimique du corps F? Qu'en déduisez-vous pour le corps C?
- Ecrire l'équation traduisant l'action de la solution de permanganate sur C.
- Donner les formules semi-développées et les noms des composés A et C. Ecrire l'équation de la réaction entre le composé A et l'eau.

Exercice n°5 :

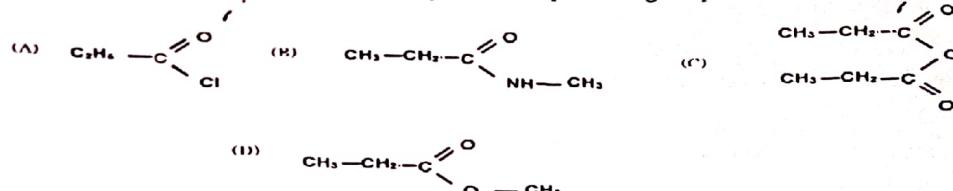
- On dissout une masse  $m=0,185 \text{ g}$  d'un acide carboxylique saturé A dans un volume  $V_e=500 \text{ mL}$  d'eau. On préleve un volume  $v=20 \text{ mL}$  de cette solution que l'on dose complètement avec un volume  $V_b=10 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b=0,01 \text{ mol/L}$ .  
Déterminer la formule brute de l'acide, sa formule semi-développée et son nom.
- On fait réagir l'acide A avec une amine secondaire saturé B; on obtient après chauffage, un corps C dont l'analyse d'un échantillon de masse  $m_c=5,75 \text{ g}$  donne 0,7 g d'azote.
  - A quelle famille de composé organique appartient C?
  - Après avoir rappeler les formules brutes des amides et des amines, déterminer la masse molaire de C, sa formule brute, sa formule semi-développée et son nom.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de A avec B. Quel est le nom du produit obtenu après chauffage.

Cours à domicile : 77 550 04 15

Indiquer deux autres méthodes de préparation de C en écrivant les équations bilans des réactions correspondantes. Préciser les différences caractéristiques entre ces deux réactions et celle avec l'acide carboxylique.

Exercice n°6 :

Partie 1: Soient les formules semi-développées de quatre composés organiques :



- 1) Donner le nom et le groupe fonctionnel de chaque composé.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction qui permet d'obtenir : Le composé (D) à partir de (A) et celle du composé (B) à partir de (C).

Partie 2: On dispose d'un alcool (E) de structure inconnue et deux composés (F) et (G) dont les formules semi-développées sont: (F) :  $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ ; (G) :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$ .

La réaction du composé (F) sur le composé G donne un produit (H). La réaction de l'alcool (E) sur le composé (G) donne le produit (I) de masse molaire  $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Indiquer le nom et la fonction chimique de chacun des composés (F) et (G).
- 2) Préciser la fonction chimique, la formule semi-développée et le nom du composé (I). Déduire la formule semi-développée, le nom et la classe de l'alcool (E). Ecrire l'équation chimique de la réaction modélisant la transformation entre (G) et (E).
- 3) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'obtention de (H). Nommer ce composé.

Quel composé (J) obtient-on si on fait réagir de l'ammoniac sur le composé (G)? Donner le nom et la formule semi-développée de (J).

Exercice n°7 :

L'étiquette d'un médicament comprenant de l'aspirine (ou acide acétylsalicylique) indique la composition suivante : "aspirine : 350 mg ; excipient : amidon de maïs, poudre de cellulose granulée qsp (quantité suffisante pour) un comprimé de 500 mg". On se propose de déterminer, par un dosage indirect, la quantité d'aspirine contenue dans ce comprimé de 500 mg et de comparer avec les indications de l'étiquette du médicament. On dispose d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,0 \text{ mol/L}$  et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

1. Dans un erlenmeyer propre et sec, on introduit 10,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et un comprimé de 500 mg. On ajoute 15 mL d'eau puis en agitant on chauffe le tout jusqu'en fin de réaction. On obtient alors une solution  $S_0$ . L'équation bilan de la réaction s'écrit :  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Montrer que si la quantité d'aspirine contenue dans le comprimé est celle indiquée sur l'étiquette, les ions hydroxydes sont en excès.

2. Pour doser les ions hydroxydes en excès, on verse la solution  $S_0$  dans une fiole jaugée de 100 mL et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée, pour obtenir une solution  $S$  à l'aide d'une pipette jaugée on préleve 10 mL qu'on dose avec la solution d'acide chlorhydrique. Pour obtenir l'équivalence, on a versé 12,0 mL de la solution d'acide.

2.1. Calculer la quantité de matière d'ions hydroxyde présents dans la solution  $S_0$ .

2.2. En déduire la quantité de matière, puis la masse d'aspirine que contient un comprimé de 500 mg.

2.3. Votre résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Cours à domicile : 77 550 04 15

Données :

Les biocarburants sont destinés à être incorporés aux autres carburants. On trouve parmi ceux-ci les esters méthyliques d'huiles végétales : on les synthétise à partir d'huile de colza ou de tournesol et de méthanol.

On se propose d'étudier ici une synthèse du linoléate de méthyle telle qu'elle effectuée dans un laboratoire.

Réactifs :

- Huile de colza, de masse  $m_1 = 293$  g, que l'on considérera exclusivement constituée de trilinoléate de glycéryle.
- Méthanol anhydre, de masse  $m_2 = 80$  g.
- Un catalyseur.

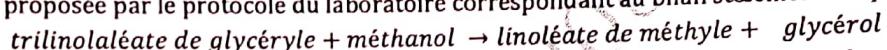
Le mélange réactionnel est introduit dans un ballon, muni d'un agitateur magnétique et chauffé à reflux à 80°C pendant une heure. Par décantation on recueille l'ester formé. Enfin ce dernier est purifié par distillation.

1.1. Le linoléate de méthyle peut être obtenu par une réaction entre l'acide oléique de formule  $C_{17}H_{31}-COOH$  et le méthanol de formule  $CH_3-OH$ .

1.1.1. Ecrire la formule semi-développée du linoléate de méthyle en faisant clairement apparaître le groupe fonctionnel ester.

1.1.2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide oléique et le méthanol.

1.2. La réaction proposée par le protocole du laboratoire correspondant au bilan stœchiométrique est :



1mole 3moles 3moles 1mole

1.2.1. Calculer, dans les conditions stœchiométriques, la masse  $m_2$  de méthanol qu'il faut faire réagir avec la masse  $m_1$  d'huile de colza. En déduire le réactif en excès.

1.2.2. Calculer la masse théorique maximale  $m_3$  de linoléate de méthyle que l'on peut récupérer si l'on considère que la réaction est totale.

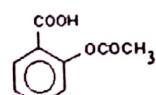
1.2.3. Quelles sont les espèces présentes dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction ?

1.2.4. Sachant que le rendement de la réaction est 70 %, calculer le volume d'ester obtenu.

Exercice n°9 :

L'aspirine est bien connue pour ses propriétés analgésiques (diminution de la douleur et de la fièvre) et anticoagulantes. Sa formule développée est :

1-1 L'aspirine peut être synthétisée en faisant réagir l'anhydride éthanoïque et l'acide 2-hydroxybenzoïque (également appelé acide salicylique).



1-1-1 Ecrire les formules semi-développées de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique.

1-1-2 Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'aspirine.

1-1-3 1-1-3 Donner le nom de cette réaction et rappeler ses caractéristiques.

1-2 Pour réaliser une synthèse de l'aspirine, on introduit dans un erlenmeyer bien sec 3,0 g d'acide salicylique et 7,0 mL d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est correctement chauffé au bain-marie durant quelques minutes.

1-2-1 Montrer que l'un des réactifs est en excès.

1-2-2 Après cristallisation et filtration, on obtient une masse d'aspirine  $m = 3,8$  g. Calculer le rendement de cette réaction de synthèse.

1-2-3 Ecrire l'équation de la réaction parasite qui se produirait si l'rlenmeyer n'était pas bien sec.

Acide salicylique	138 g.mol <sup>-1</sup> ; densité = 1,44.
Anhydride éthanoïque	102 g.mol <sup>-1</sup> ; densité = 1,08.
Acide acétylsalicylique	180 g.mol <sup>-1</sup> densité = 1,40

Exercice n°10 :

Données : masse volumique de l'aniline :  $= 1,02 \text{ kg.L}^{-1}$ .

Masses molaires atomiques (g/mol) :  $M(H) = 1$  ;  $M(C) = 12$  ;  $M(O) = 16$  ;  $M(N) = 14$ .

Les acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. Pour certains leurs sels de sodium ou de potassium constituent les savons courants. Par contre d'autres sont employés en parfumerie, en pharmacie...

3.1. On note A l'acide 2,3-diméthylbutanoïque. Ecrire la formule développée de cet acide A.

3.2. Par décarboxylation de l'acide A en présence d'alumine, on obtient un composé organique B qui donne une réaction de précipitation avec la DNPH mais ne réduit pas le réactif de Schiff. Préciser la nature (la fonction chimique), la formule semi-développée et le nom du composé organique B.

3.3. On fait réagir sur l'acide A du pentachlorure de phosphore. On obtient, entre autres, un composé organique D.

3.3.1. Ecrire la formule semi-développée du composé D en mettant en exergue son groupement fonctionnel ; préciser la fonction chimique et le nom du composé D.

3.3.2. Ecrire l'équation de la réaction chimique produisant le composé D.

3.4. On fait agir du méthanol sur le composé D. On obtient entre autres, un composé organique E.

3.4.1. Ecrire l'équation de cette réaction chimique.

3.4.2. Préciser la fonction chimique et le nom du composé organique E.

3.4.3. Comparer les réactions du méthanol et des composés A et D.

3.5. On chauffe un mélange équimolaire de l'acide A et de l'oxyde de phosphore  $P_4O_{10}$ .

Ecrire la formule semi-développée et nommer le composé organique F obtenu.

3.6. Au cours d'une expérience, on introduit dans un ballon sec, un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'aniline pure ( $C_6H_5NH_2$ ) dans un solvant approprié et on ajoute une masse  $m_2 = 10,7 \text{ g}$  du composé F. On chauffe à reflux pendant quelques minutes. Après refroidissement, on verse dans l'eau froide. Des cristaux apparaissent progressivement. Après filtration, lavage et séchage, le produit organique azoté obtenu, noté G, a une masse de 5,73 g.

3.6.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse du produit organique G (on considère que le second produit obtenu en même temps que G ne réagit pas avec l'aniline dans les conditions de l'expérience). Nommer ce produit G.

3.6.2. Calculer les quantités de matières de réactifs utilisées. Préciser le réactif limitant.

3.6.3. Calculer le rendement de la synthèse du composé organique G.

### Exercice n°11 :

Le diméthylformamide (ou DMF) est un amide aliphatique utilisé comme solvant pour les colorants, les matières plastiques, les résines et les gommes. Il intervient également dans la préparation de fibres synthétiques.

2.1. Une masse de 146 g de diméthylformamide contient 28 g d'azote.

2.1.1. Montrer que la formule brute du diméthylformamide est  $C_3H_7ON$ .

2.1.2. Ecrire les formules semi-développées possibles des amides compatibles avec cette formule brute et donner leurs noms

2.1.3. Sachant que le diméthylformamide possède deux groupes méthyles liés à un même atome, identifier cet amide en précisant sa formule semi-développée et son nom dans la nomenclature officielle.

2.2. Pour synthétiser cet amide, on dispose des produits suivants : chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) ; oxyde de phosphore ( $P_4O_{10}$ ), acide méthanoïque, acide éthanoïque, acide propanoïque, ammoniac, méthylamine, éthylamine, diméthylamine.

2.2.1. Proposer deux méthodes de synthèse rapides et totales du diméthylformamide. Préciser pour chaque méthode de synthèse les produits utilisés.

2.2.2. Ecrire les équation-bilans des réactions correspondant à chaque méthode.

On donne les masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(C) = 12$  ;  $M(O) = 16$  ;  $M(N) = 14$  ;  $M(H) = 1$

**Fin de la série**

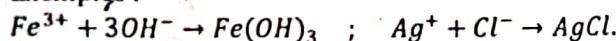
## Chapitre IV : Cinétique chimique

### I- Evolution qualitative d'une réaction chimique :

#### 1. Réactions spontanées :

Ce sont des réactions qui se déroulent dès que les réactifs sont mis en contact.

Exemples :

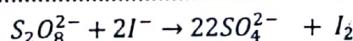
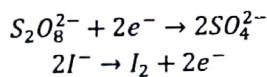


#### 2. Réactions lentes :

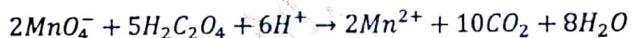
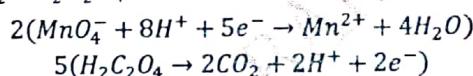
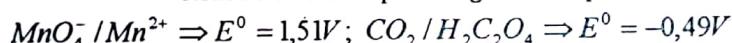
Dans ces réactions, les produits n'apparaissent que progressivement. L'évolution est perceptible à l'œil et peut durer de quelques secondes à plusieurs jours.

Exemples :

- Réaction d'estérification directe
- Réaction de saponification
- Réaction entre les ions iodures et les ions peroxydisulfates :



- Réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique (acide éthane dioïque)



#### 3. Objet de la cinétique chimique :

Le classement que nous venons de faire n'est que qualitatif. La cinétique chimique a pour objet d'étudier l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps. Pour ce faire elle introduit le facteur vitesse dans les réactions.

#### 4. Avancement et tableau d'avancement d'une réaction chimique :

##### a) Avancement x d'une réaction chimique :

Considérons la réaction chimique suivante :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ .

L'avancement x de la réaction s'écrit :

$$x = \frac{n_A^{réa}}{\alpha} = \frac{n_B^{réa}}{\beta} = \frac{n_C^{for}}{\gamma} = \frac{n_D^{for}}{\delta}$$

##### b) Tableau d'avancement d'une réaction chimique :

Le tableau d'avancement nous permet de déterminer la composition molaire du milieu réaction à chaque instant. Considérons la réaction chimique suivante :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ . En notant par :

- $n_A^0$  le nombre de mol initial de A ;
- $n_B^0$  le nombre de mol initial de B.
- $n_A(t)$  le nombre de mol de A à l'instant t.
- $n_B(t)$  le nombre de mol de B à l'instant t.

Equation de la réaction		$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$			
		Nombre de mol			
Etat initial	0	$n_A^0$	$n_B^0$	0	0
		$n_A^0 - \alpha x$	$n_B^0 - \beta x$	$\gamma x$	$\delta x$
Etat intermédiaire	x	$n_A^0 - \alpha x$	$n_B^0 - \beta x$	$\gamma x$	$\delta x$
Etat final	$X_m$	$n_A^0 - \alpha X_m$	$n_B^0 - \beta X_m$	$\gamma X_m$	$\delta X_m$

$n_A(t) = n_A^0 - n_A^{réa}$  or  $n_A^{réa} = \alpha x \Rightarrow n_A(t) = n_A^0 - \alpha x$  ;  $n_B(t) = n_B^0 - n_B^{réa}$  or  $n_B^{réa} = \beta x \Rightarrow n_B(t) = n_B^0 - \beta x$  ;  $n_C^{for} = n_C(t) = \gamma x$  et  $n_D^{for} = n_D(t) = \delta x$ ,  $n_C^0 = n_D^0 = 0$ .

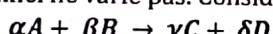
$X_m$  : est l'avancement maximale, on l'obtient à partir du réactif limitant

Exemple : Si A est le réactif limitant alors :  $n_A^0 - \alpha X_m = 0 \Rightarrow X_m = \frac{n_A^0}{\alpha}$ .

6<sup>th</sup> Evolution quantitative d'une réaction chimique :

1. Vitesse de formation d'un corps :

On suppose que le volume du milieu réactionnel ne varie pas. Considérons la réaction :



On peut suivre au cours du temps le nombre de mol  $n_C$  ou  $n_D$  ou la concentration de C ou de D du produit C ou D.

1.1. Vitesse moyenne de formation d'un produit :

— Définition :

La vitesse moyenne de formation d'un produit entre deux instants est définie comme étant le rapport de la variation de son nombre de mol sur la durée qui sépare les deux instants :

$$v_{moy}(C) = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{n_C f - n_C i}{t_f - t_i} \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1}$$

— Détermination graphique :

La vitesse moyenne de formation du corps C entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale à la valeur du coefficient directeur de la droite passant par les points  $M_1$  et  $M_2$  de la courbe  $n_C = f(t)$  d'abscisse  $t_1$  et  $t_2$ .

$$v_{moy}(C) = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

Remarque : vitesse volumique moyenne de formation

La vitesse volumique moyenne de formation d'un produit entre deux instants est définie comme étant le rapport de la variation de sa concentration sur la durée qui sépare les deux instants :

$$v_{moy}(C) = \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{[C]_f - [C]_i}{t_f - t_i} \text{ on l'exprime en mol.L}^{-1}.s^{-1}$$

1.2. Vitesse instantanée de formation d'un produit :

— Définition :

La vitesse instantanée de formation d'un corps C est définie comme étant la dérivée par rapport au temps de son nombre de mol.

$$v(C) = \frac{dn_C}{dt}, \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

— Détermination graphique :

La vitesse instantanée de formation du corps C à l'instant  $t$  est égale à la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $n_C = f(t)$  au point M d'abscisse  $t$ .

Pour la déterminer on choisit deux points  $M_1$  et  $M_2$  sur la tangente au point M( $t$ ) :

$$v_C(t) = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

Remarque : vitesse volumique instantanée de formation

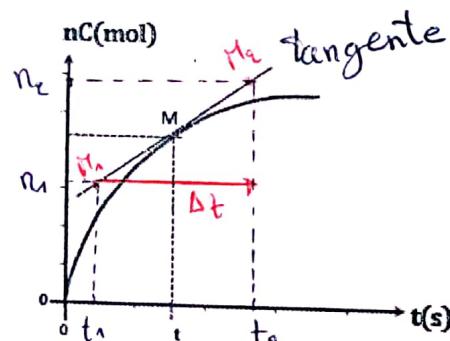
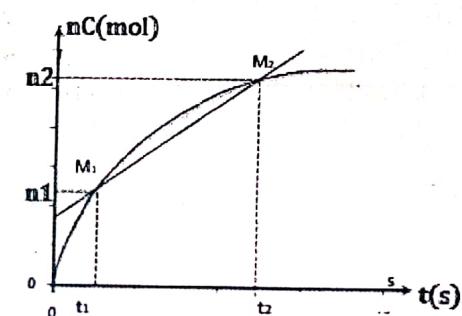
La vitesse volumique instantanée de formation d'un corps C est définie comme étant la dérivée par rapport au temps de sa concentration molaire.

$$v(C) = \frac{d[C]}{dt}, \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Exercice d'application :

On étudie l'action d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  sur une solution d'iodure de potassium KI. Quand on mélange les solutions il apparaît progressivement une coloration jaune devenant marron due à la formation du diiode  $I_2$ .

- 1) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les ions iodures ( $I^-$ ) et les ions peroxydisulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ). On donne  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-} \Rightarrow E^0 = 2,01V$  ;  $I_2 / I^- \Rightarrow E^0 = 0,54V$



## Sciences Physiques

Pour étudier l'évolution de la réaction on mélange à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 500 \text{ mL}$  de solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 500 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A diverses dates on effectue des prélèvements et on dose le diiode formé. On détermine ainsi la concentration du diiode formé dans le mélange réactionnel au cours du temps.

$t \text{ (min)}$	0	2	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{I}_2] \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0	0,5	1,5	2,4	3,5	4,3	5,0	5,5	5,9

a) Tracer la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$ . 1cm pour 5min ; 2cm pour  $1,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

b) Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode entre les instants  $t_1 = 20 \text{ min}$  et  $t_2 = 60 \text{ min}$ .

c) Déterminer la vitesse instantanée de formation du diiode aux dates  $t_0 = 0$  et  $t_3 = 25 \text{ min}$ . Comparer ces deux vitesses.

## 2. Vitesse de disparition d'un corps :

On suppose que le volume du milieu réactionnel ne varie pas.

Considérons la réaction :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

On peut suivre au cours du temps le nombre de mol  $n_A$  ou  $n_B$  ou la concentration de A ou de B du réactif A ou B.

## 2.1. Vitesse moyenne de disparition d'un corps :

## — Définition :

La vitesse moyenne de disparition d'un corps entre deux instants est définie comme étant l'opposé du rapport de la variation de son nombre de mole sur la durée qui sépare les deux instants :

$$v_{\text{moy}}(A) = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\left(\frac{n_{A_f} - n_{A_i}}{t_f - t_i}\right), \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1}$$

## — Détermination graphique :

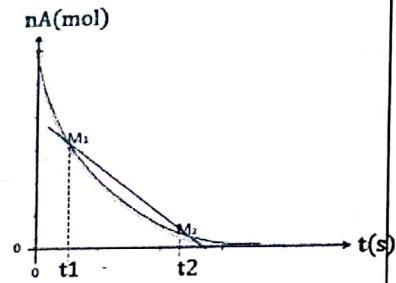
La vitesse moyenne de disparition d'un corps entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale à l'opposé du coefficient directeur de la droite passant par les points  $M_1$  et  $M_2$  de la courbe  $n_A = f(t)$  d'abscisse  $t_1$  et  $t_2$ .

$$v_{\text{moy}}(A) = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\left(\frac{n_{A_2} - n_{A_1}}{t_2 - t_1}\right), \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1}$$

## Remarque : vitesse volumique moyenne de disparition

La vitesse volumique moyenne de disparition d'un corps entre deux instants est définie comme étant l'opposé du rapport de la variation de sa concentration molaire sur la durée qui sépare les deux instants :

$$v_{\text{moy}}(A) = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\left(\frac{[A]_f - [A]_i}{t_f - t_i}\right), \text{ on l'exprime en mol.L}^{-1}.s^{-1}$$



## 2.2. Vitesse instantanée de disparition d'un corps :

## — Définition :

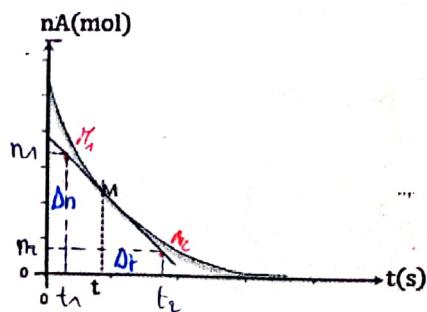
La vitesse instantanée de disparition d'un corps est définie comme étant l'opposé de la dérivée par rapport au temps de son nombre de mole.

$$v(A) = -\frac{dn_A}{dt}, \text{ on l'exprime en mol.s}^{-1}$$

## — Détermination graphique :

La vitesse instantanée de disparition du corps A à l'instant  $t$  est égale à l'opposé de la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $n_A = f(t)$  au point M d'abscisse t. Pour la déterminer on choisit deux points  $M_1$  et  $M_2$  sur la tangente au point M(t) :

$$v_A(t) = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}\right)$$



Remarque : vitesse volumique instantanée de disparition d'un corps.

La vitesse volumique instantanée de disparition d'un corps A est définie comme étant l'opposée de la dérivée par rapport au temps de sa concentration molaire.

$$v(A) = -\frac{d[A]}{dt}, \text{ on l'exprime en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

3. Temps de demi-réaction:

— Définition:

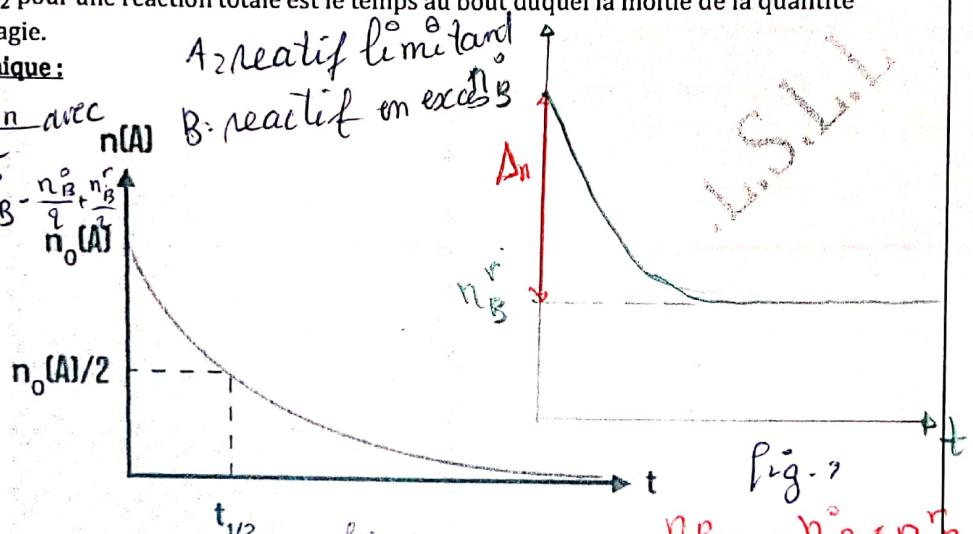
Le temps demi-réaction  $t_{1/2}$  pour une réaction totale est le temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale du réactif limitant réagie.

— Détermination graphique:

$$A \text{ à réactif limitant} \quad A \text{ à réactif limitant} \\ t_{1/2} = n_{B_1} = n_B^0 - \frac{\Delta n}{2} \text{ avec } n(A)$$

$$\Delta n = n_B^0 - n_B^r \Rightarrow n_{B_1} = n_B^0 - \frac{n_B^0 - n_B^r}{2} = \frac{n_B^0 + n_B^r}{2}$$

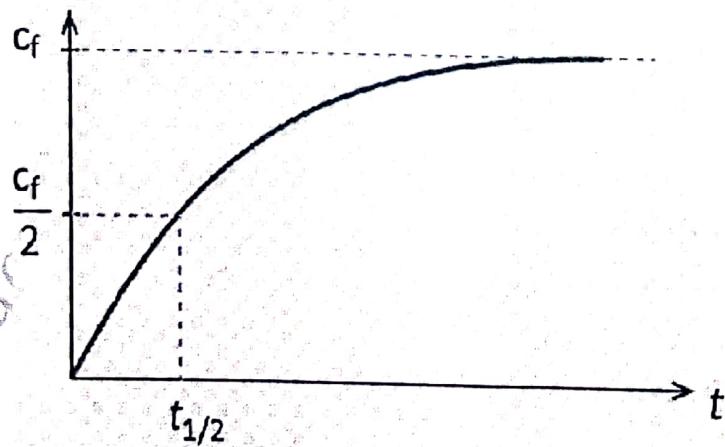
$$n_{B_{1/2}} = \frac{n_B^0 + n_B^r}{2}$$



$$n_{B_{1/2}} = \frac{n_B^0 + n_B^r}{2}$$

Remarque : Cas d'une réaction limitée

Si la réaction est limitée le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  correspond au temps au bout duquel la moitié de l'avancement final réagie.



Exercice d'application:

L'attaque du magnésium par une solution d'acide chlorhydrique est une réaction d'oxydoréduction d'équation bilan :  $Mg + 2H_3O^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2H_2O$  L'expérience est réalisée à une température  $T_1$ .

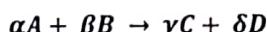
Pour étudier la vitesse de disparition des ions magnésium  $H_3O^+$ , on réalise l'expérience suivante : on laisse tomber 1g de magnésium dans 0,0030 mol d'une solution d'acide chlorhydrique; la concentration des ions hydronium  $H_3O^+$  est donnée à chaque instant dans le tableau suivant :

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[H_3O^+]$	0,079	0,050	0,035	0,025	0,016	0,010	0,006	0,004	0,002	0,0004
mol/L										

- 1) Le mélange est-il dans les proportions stœchiométriques de la réaction ? Justifier. Si non préciser le réactif limitant.
- 2) Tracer la courbe  $[H_3O^+] = f(t)$ . Echelle 1 cm pour 1 min ; 1 cm pour 0,01 mol/L.
- 3) Calculer la vitesse volumique moyenne de disparition des ions  $H_3O^+$  entre les dates  $t_1 = 1$  min et  $t_4 = 4$  min.
- 4) Calculer la vitesse volumique instantanée de disparition des ions  $H_3O^+$  aux dates  $t_0 = 0$ , et  $t_4 = 4$  min. Comment varie la vitesse de disparition des ions  $H_3O^+$  au cours du temps ?
- 5) Calculer le temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$ .

#### 4. Relation entre les vitesses :

Considérons la réaction suivante :



D'après le tableau d'avancement on a :

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A^0 - \alpha x; n_B(t) = n_B^0 - \beta x, n_C(t) = \gamma x \text{ et } n_D(t) = \delta x \\ v_A(t) &= -\frac{dn_A(t)}{dt} = -\frac{d}{dt}(n_A^0 - \alpha x) = \alpha \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v_A(t)}{\alpha}; \\ v_B(t) &= -\frac{dn_B(t)}{dt} = -\frac{d}{dt}(n_B^0 - \beta x) = \beta \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v_B(t)}{\beta}; \\ v_C(t) &= \frac{dn_C(t)}{dt} = \frac{d}{dt}(\gamma x) = \gamma \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v_C(t)}{\gamma}; \\ v_D(t) &= \frac{dn_D(t)}{dt} = \frac{d}{dt}(\delta x) = \delta \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v_D(t)}{\delta} \\ &\Rightarrow \frac{v_A(t)}{\alpha} = \frac{v_B(t)}{\beta} = \frac{v_C(t)}{\gamma} = \frac{v_D(t)}{\delta} \end{aligned}$$

#### Remarque :

On définit la vitesse instantanée de la réaction comme étant la dérivée par rapport au temps de l'avancement :

$$v(t) = \frac{dx}{dt}$$

#### 5. Loi de variation de la vitesse d'une réaction (TS<sub>1</sub>)

##### a) Réaction d'ordre 0 :

Les réactions d'ordre 0 sont des réactions dont la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs, la vitesse est donc constante. Evidemment, cette vitesse ne peut se maintenir constante que tant qu'il reste du réactif. L'expression de la vitesse est :  $v = -\frac{dc}{dt} = k \Rightarrow C = -kt + C_0 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$ .

##### b) Réaction d'ordre 1 :

Les réactions d'ordre 1 sont des réactions dont l'expression de la vitesse est proportionnelle à la concentration d'un réactif :  $v = -\frac{dc}{dt} = kC \Rightarrow \frac{dc}{c} = -kdt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .

Remarque : Pour une réaction d'ordre 2 on a :  $v = -\frac{1}{2} \frac{dc}{dt} = kC^2 \Rightarrow C = \frac{C_0}{1+2kC_0 t}$ .

#### III- Facteurs cinétiques :

Ce sont des facteurs pouvant influencer la vitesse d'une réaction. Parmi ces facteurs on peut citer la concentration initiale des réactifs, la température du milieu réactionnel et le catalyseur.

##### 1. Influence de la concentration des réactifs :

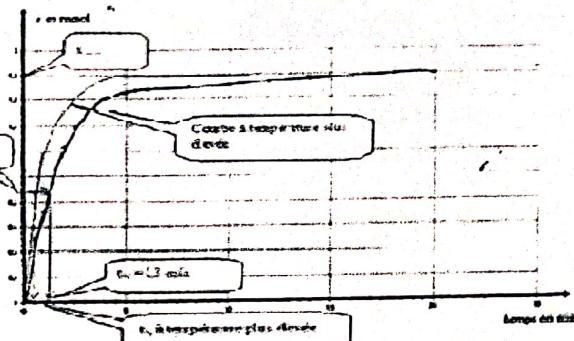
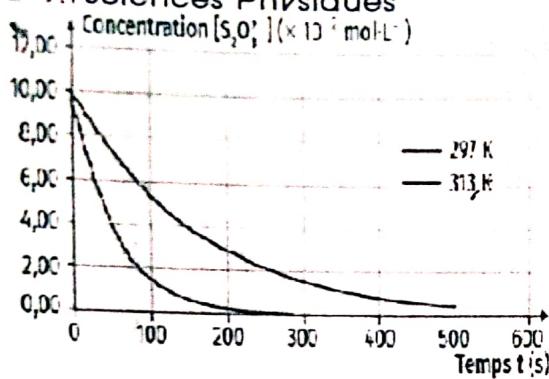
La vitesse d'une réaction chimique évoluant naturellement diminue lorsque la concentration des réactifs diminue. Elle est maximale à la date  $t=0$  car la concentration des réactifs est maximale à cette date.

##### 2. Influence de la température :

La vitesse d'une réaction chimique augmente lorsque la température du milieu réactionnel augmente et inversement.

Remarque : Pour bloquer une réaction chimique on réalise une trempe en ajoutant de la glace dans le milieu réactionnel.

ou on ajoute



### 3. Influence d'un catalyseur :

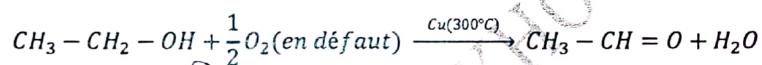
Un catalyseur est une substance qui introduit dans un milieu réactionnel augmente toujours la vitesse de la réaction sans influencer le bilan global de la réaction.

En utilisant un catalyseur dans une réaction chimique, on réalise une catalyse qui peut être homogène ou hétérogène.

#### a) La catalyse hétérogène :

La catalyse est hétérogène si le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène.

Exemple :



#### b) La catalyse homogène :

La catalyse est homogène si le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène.

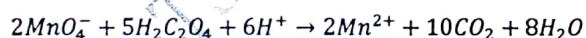
Exemple :

Action des ions Fe<sup>3+</sup> sur la réaction entre les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et les ions I<sup>-</sup>.

#### Remarque : Autocatalyse

Il y a autocatalyse lorsque l'un des corps qui participe à la réaction joue le rôle de catalyseur.

Exemple :



L'ion Mn<sup>2+</sup> formé joue le rôle de catalyseur de la réaction.

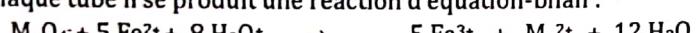
**Fin du chapitre**

## M.Bakhoum PC : série d'exercices sur la cinétique chimique

### Exercice n°1 :

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume  $V = 200 \text{ mL}$ . Avec cette solution on remplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à  $37^\circ\text{C}$ .

Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan :



À des dates données, on dose les ions manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$[\text{Mn}^{2+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

**1.1** Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.

**1.2** Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps.

Echelle : 1 cm pour 2 min et 1 cm pour  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**1.3** Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates  $t_1 = 9 \text{ min}$  et  $t_2 = 19 \text{ min}$ .

**1.4** Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation des ions manganèse et de disparition des ions fer (II). En déduire les vitesses de disparition des ions fer (II) aux dates  $t_1 = 9 \text{ min}$  et  $t_2 = 19 \text{ min}$ .

**1.5** Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré. A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ? On donne : masse molaire atomique  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice n°2 :

Un laborantin se propose de suivre l'évolution de la réaction de saponification de l'éthanoate d'isopropyle avec la solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume supposé constant dans toute la suite).

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.

2.2. Le suivi de la réaction, par une méthode appropriée, a permis le tracé de la courbe d'évolution temporelle du nombre de moles d'éthanoate de sodium formé, noté  $n$  (en  $\mu\text{mol}$ )

2.2.1 Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium à la date  $t = 2 \text{ min}$  puis à  $t = 5 \text{ min}$  et à  $t = 12 \text{ min}$ . Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution.

2.2.2 Définir le temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$

2.2.3 Déterminer graphiquement :

a) la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience;

b) le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

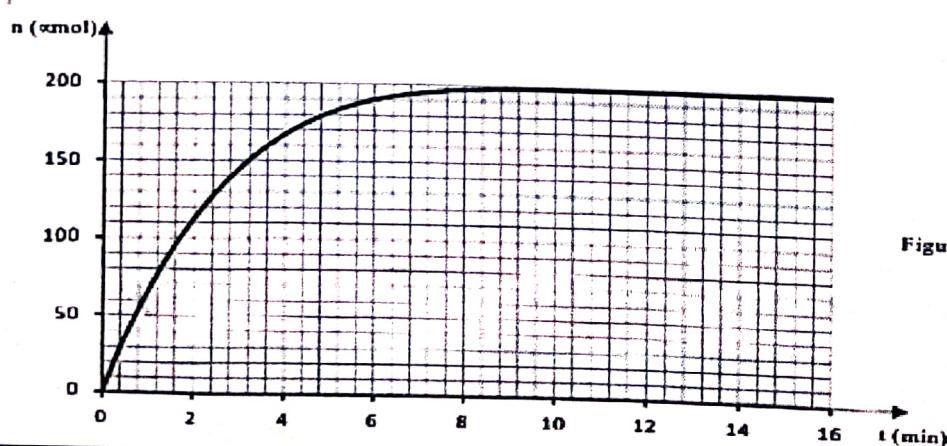


Figure 1

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol permettent de réaliser la synthèse d'un arôme souvent utilisé pour son odeur de poire. Un groupe d'élèves se propose de synthétiser l'arôme tout en suivant l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour ce faire, il dispose, dans le laboratoire de leur lycée, de deux flacons de liquides dont les étiquettes portent les indications ci-après

Flacon 1 : Solution d'acide éthanoïque ; pourcentage en masse d'acide pur 57,10 % ; densité 1,05  
Flacon 2 : Propan-1-ol pur ; masse volumique : 803 kg.m<sup>-3</sup>.

Le groupe préleve des volumes  $V_1$  et  $V_2$  respectivement de propan-1-ol et d'acide éthanoïque de façon à réaliser un mélange de 0,6 mol de propan-1-ol et 0,6 mol d'acide éthanoïque et y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à reflux.

- 1.1 Donner le nom de la réaction qui se produit dans le mélange et préciser ses caractéristiques.
- 1.2 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'arôme synthétisé.

1.3 Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$  initialement mélangés.

1.4 Par une méthode appropriée, les élèves déterminent à divers instants  $t$ , le nombre de moles  $n$  d'acide éthanoïque restant. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-après :

$t$ (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$n$ (mol)	0,60	0,45	0,33	0,26	0,23	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20

1.4.1 Tracer la courbe  $n = f(t)$ . Echelles : 1 cm pour 0,05 mol et 1 cm pour 10 min

1.4.2 Déterminer graphiquement la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque à chacune des dates suivantes :  $t_1 = 25$  min ;  $t_2 = 40$  min ;  $t_3 = 75$  min. Comparer ces vitesses.

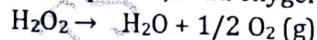
1.4.3 Préciser la date à laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer à cet instant le pourcentage d'acide ayant réagi.

1.4.4 Quel est l'intérêt de procéder à un chauffage à reflux pour synthétiser l'arôme ? Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

On donne les masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> :  $M(C) = 12$  ;  $M(O) = 16$  ;  $M(H) = 1$

#### Exercice n°4 :

Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  connu sous le nom d'eau oxygénée est un agent de blanchiment et de désinfection dans l'industrie pharmaceutique. En solution aqueuse, l'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction totale d'équation :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde d'hydrogène des prélèvements de volume  $V_0 = 10$  mL échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. On désigne par  $C$  la concentration molaire volumique en  $H_2O_2$  à un instant  $t$  et  $C_0$  sa concentration initiale.

1.1 La réaction support du dosage est :  $2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 14H_2O$ .

Montrer que la concentration  $C$  en  $H_2O_2$  à un instant  $t$  et le volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par  $C = \frac{5}{2} \times \frac{C_1 V_1}{V_0}$

1.2 Le graphe ci-contre donne les valeurs du volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence.

1.2.1 Définir la vitesse volumique de disparition  $v(t)$  de l'eau oxygénée à l'instant  $t$  puis l'exprimer en fonction de  $V_0$ ,  $V_1$  et  $C_1$ .

1.2.2 Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphe, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 25$  s. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse.

1.2.3 On admet que la vitesse  $v(t)$  est de la forme  $v(t) = k \cdot C(t)$ , relation où  $k$  est une constante positive. Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression :  $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$

1.2.4 Déduire de la courbe la valeur de la constante  $k$ .

1.2.5 Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

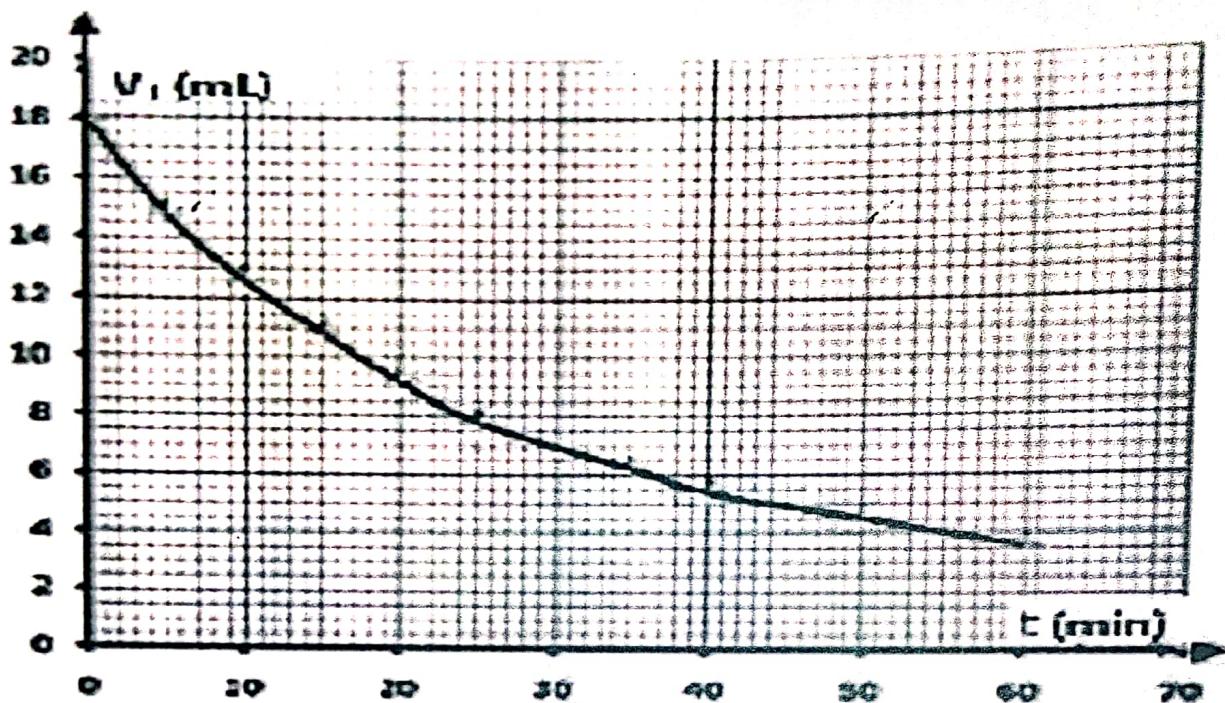


Figure 1

**Exercice n°5 :**

On considère la réaction entre les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  et les ions iodures  $I^-$ , réaction totale dont l'équation bilan s'écrit  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on mélange à la date  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 500$  mL de solution de peroxodisulfate de potassium ( $2K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 0,02$  mol/L avec un volume  $V_2 = 500$  mL solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration molaire  $C_2 = 0,03$  mol/L. On suit l'évolution de la formation du diiode au cours du temps.

- 1) Calculer les quantités de matières initiales des réactifs. Montrer que l'iodure est le réactif limitant.
- 2) En déduire la concentration finale du diiode.
- 3) La concentration molaire instantanée en diiode peut être modélisée par l'expression mathématique :  $[I_2] = \alpha \cdot \frac{a}{1-akt}$ , où  $\alpha$  et  $k$  sont des constantes que l'on se propose de déterminer et  $t$  le temps.  
Que dire de  $t$  à l'état final ? En déduire la valeur de la constante  $\alpha$  ainsi que son unité.
- 4) Par une méthode appropriée on a pu déterminer la concentration molaire du diiode à différentes dates  $t$ . Les résultats sont consignés ci-après.

t (min)	0	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
$[I_2] \cdot 10^{-3}$ mol/L													

- a) Définir la vitesse volumique instantanée du diiode. Etablir l'expression de cette vitesse en fonction des constantes  $\alpha$ ,  $k$  et  $t$ . En déduire l'expression de la vitesse à  $t = 0$ .
- b) Tracer la courbe  $[I_2] = f(t)$ . Echelles : 1 cm pour 5 mn ; 2 cm pour  $10^{-3}$  mol/L.
- c) Déterminer graphiquement la vitesse volumique instantanée de formation du diiode à  $t = 0$  puis à  $t = 10$  mn. Déterminer la valeur numérique de  $k$ .

Cours à domicile : 77 550 04 15

L'acétate d'éthyle est un liquide, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester résultant de l'éthanol et de l'acide acétique utilisé principalement comme solvant.

À la date  $t = 0$ , on mélange 10 mL d'éthanoate d'éthyle de concentration molaire 0,02 mol/L et 10 mL d'hydroxyde de sodium de concentration molaire 0,02 mol/L. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction qui se produit, pour cela on détermine les concentrations molaires résiduelles des ions hydroxydes à certaines dates en dosant des prélèvements effectués sur le mélange.

T(min)	0	3	5	7	10	15	21	25
$[\text{OH}^-](\text{mmol.L}^{-1})$	10	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-](\text{mmol.L}^{-1})$								

2-1). Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. Donner les caractéristiques de cette réaction.

2-2). Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

2-3). Montrer que la concentration molaire des ions hydroxydes dans le mélange à l'instant initial  $t = 0$  est  $[\text{OH}^-]_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

2-4). Montrer que la concentration des ions éthanoates dans le mélange à l'instant  $t$  est  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]$ . Recopier et compléter le tableau.

2-5). Tracer la courbe donnant la concentration molaire des ions éthanoate en fonction du temps.

2-6). En déduire la vitesse de formation des ions éthanoate aux dates :  $t_1 = 7 \text{ min}$ ,  $t_2 = 15 \text{ min}$ .

2-7). Justifier qualitativement l'évolution de la vitesse.

2-8). Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

#### Exercice n°7 :

On dissout 1,85g d'un acide carboxylique saturé A, renfermant  $n$  atomes de carbone dans 250mL d'eau. On obtient une solution acide  $S_A$  de concentration molaire  $C_A$ .

2.1. Exprimer  $C_A$  (en mol/L) en fonction de  $n$ .

2.2. On dose 10mL de cette solution par 20mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration

$C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  en présence de phénolphtaléine. Calculer  $C_A$ . En déduire  $n$  et préciser la formule semi-développée de l'acide.

2.3. On fait réagir cet acide avec un alcool B, de formule brute  $C_4H_{10}O$ , en présence d'acide sulfurique. Il se forme uniquement un ester E et de l'eau. La molécule de l'alcool B a une chaîne carbonée ramifiée ; elle peut également subir une oxydation ménagée.

2.3.1. Donner les formules semi-développées de l'alcool B et de l'ester E.

2.3.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide A et l'alcool B et nommer le produit organique E obtenu.

2.4. On étudie maintenant le déroulement de la réaction d'estérification directe précédente en dosant toutes les heures l'acide restant. Les résultats sont les suivants.

T (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$n_{\text{acide}} (10^{-3} \text{ mol})$	2,5	1,60	1,18	1,04	0,96	0,94	0,92	0,91	0,91	0,91

2.4.1. Tracer sur papier millimétré la courbe  $n = f(t)$ .

2.4.2. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique entre le début de la réaction et la date  $t_1 = 4 \text{ h}$ .

2.4.3. Définir la vitesse de disparition de l'acide à la date  $t$ . Calculer cette vitesse aux dates  $t_0 = 0 \text{ h}$  et  $t_1 = 4 \text{ h}$ . Justifier l'évolution cette vitesse au cours du temps.

2.4.4. Définir le temps de demi-réaction puis le déterminer graphiquement.

2.4.5. A partir de quelle date peut-on dire que l'équilibre est atteint. En déduire le pourcentage d'acide estérifié.

#### Exercice n°8 :

Un groupe d'élèves, sous la supervision de leur professeur, étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle. L'éthanoate d'éthyle est un ester qui peut être utilisé comme solvant.

À la date  $t = 0 \text{ s}$ , il effectue un mélange équimolaire d'ester et d'hydroxyde de sodium, de volume  $V = 1 \text{ L}$  contenant  $n_{\text{ester}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  et  $n_{\text{soude}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . Le mélange est maintenu à une température constante.

Toutes les quatre minutes, le groupe d'élèves préleve 5 mL du mélange qu'il dilue avant de doser l'hydroxyde de

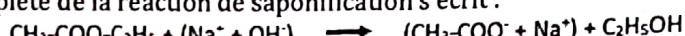
sodium restant par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 10^{-2}$  mol/L. On désigne par  $V_a$  le volume d'acide versé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44
$V_a$ (mL)	25,0	22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0	10,5
[ester] en mol.L <sup>-1</sup>												

1.1 Définir la saponification et rappeler ses caractéristiques.

1.2 Quel est l'intérêt de la dilution avant le dosage ?

1.3. L'équation bilan complète de la réaction de saponification s'écrit :



1.3.1 Montrer que la concentration de l'ester contenu dans chaque prélèvement est donnée par la relation :

$$[Ester] = \frac{0,01V_a}{5} \text{ en mol/L avec } V_a \text{ en mL}$$

1.3.2 Recopier le tableau ci-dessus et le compléter en calculant la concentration de l'ester pour chaque prélèvement.

1.3. Tracer la courbe représentative de la concentration de l'ester en fonction du temps :  $[ester] = f(t)$ .

Echelles : 1 cm pour 4 min ; 1 cm pour  $0,5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

1.4 Le groupe d'élèves s'intéresse à la vitesse de la réaction.

1.4.1 Déterminer graphiquement la vitesse moyenne de disparition de l'ester entre les instants  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 30$  min.

1.4.2. Donner la relation définissant la vitesse instantanée de disparition de l'ester. Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à  $t_0 = 0$  min et à  $t_3 = 20$  min. Dans quel sens évolue la vitesse instantanée ? Justifier cette évolution.

### Exercice n°9 : TS<sub>1</sub>

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ .

L'eau oxygénée est un produit d'usage courant. Il présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. L'eau oxygénée a des vertus stérilisantes et désinfectantes.

2.1. L'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction :  $H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$ .

Une eau oxygénée à  $n$  volumes peut dégager  $n$  litres de dioxygène par litre de solution (volume gazeux mesuré sous la pression  $P = 101,3$  kPa et à la température  $T = 273,15$  K).

Calculer la concentration, en mol/L, d'une eau oxygénée à 10 volumes.

2.2. La décomposition d'une solution de  $H_2O_2$  est suivie en prélevant rapidement des échantillons de même volume  $V_p$  à des instants déterminés, et en dosant rapidement la quantité de  $H_2O_2$  restant au moyen d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_{ox}$ , en milieu acide.

Couples redox mis en jeu sont :  $O_2/H_2O_2$  et  $MnO_4^- / Mn^{2+}$ .

2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre eau oxygénée et les ions permanganate.

2.2.2. Comment repère-t-on pratiquement l'équivalence des réactifs au cours du dosage ?

2.2.3. Etablir la relation entre la concentration  $C$  de la solution d'eau oxygénée, le volume prélevé  $V_p$ ,  $C_{ox}$ , et le volume  $V_{ox}$  de la solution de permanganate nécessaire pour obtenir l'équivalence.

2.3. Les différents volumes  $V_{ox}$  de permanganate de potassium, nécessaires pour doser les prélèvements effectués aux différentes dates, sont notés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	0	5	10	20	40
$V_{ox}$ (mL)	30,7	24,7	19,9	13,1	5,5

On montre que l'évolution de la concentration  $C$  en fonction du temps  $t$  suit la loi exponentielle la concentration  $C = C_0 e^{-kt}$ , où  $k$  est une constante (constante de vitesse) et la concentration  $C_0$  est la valeur de la concentration à  $t = 0$ .

2.3.1. Calculer la valeur de la constante  $k$  ; (on précisera l'unité).

2.3.2. Partant d'une eau oxygénée à 10 volumes, après combien de temps obtiendra-t-on une eau oxygénée à 5 volumes ?

2.3.3. Calculer la vitesse initiale de décomposition de cette eau oxygénée (préciser l'unité).  
On donne : la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Un laborantin se propose de suivre l'évolution de la réaction de saponification de l'éthanoate d'isopropyle avec la solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante (25°C), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume supposé constant dans toute la suite).

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.

2.2. Dans une première expérience, le suivi de la réaction, par une méthode appropriée, a permis le tracé de la courbe d'évolution temporelle du nombre de moles d'éthanoate de sodium formé, noté  $n$  (en  $\mu\text{mol}$ ) (fig.1).

2.2.1 Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium à la date  $t = 2\text{ min}$  puis à  $t = 5\text{ min}$ .

Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution.

2.2.2 Définir le temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$ . 2.2.3 Déterminer graphiquement :

- la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience ;
- le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

2.3. Dans une seconde expérience, le laborantin a effectué des mesures lui permettant d'obtenir le tableau suivant

$\ln\left(\frac{C_0}{[OH^-]}\right)$	0,0	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	5,6	6,4
$t (\text{min})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16

Dans ce tableau, la notation  $\ln$  signifie logarithme népérien ;  $C_0$  est la concentration des ions  $OH^-$  dans le milieu à l'instant initial  $t=0$  où les réactifs ont été mélangés et  $[OH^-]$  est la concentration de ces ions à l'instant  $t$ .

2.3.1. a) Tracer la courbe représentative de  $\ln(C_0/[OH^-]) = f(t)$  (à rendre avec la feuille de copie).

Echelles : 1cm pour 1min et 2cm pour une unité de  $\ln(C_0/[OH^-])$ .

b) En déduire la relation entre  $\ln(C_0/[OH^-])$  et  $t$ .

2.3.2 Exprimer la concentration en ions hydroxyde  $[OH^-]_{1/2}$  à la date  $t_{1/2}$  en fonction de la concentration  $C_0$  de ces ions dans le mélange à l'instant initial.

2.3.3 Montrer, en utilisant les résultats précédents, que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  a pour expression :  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ , relation où  $k$  est une constante dont on précisera la valeur.

2.3.4 En déduire une valeur de  $t_{1/2}$  et comparer à la valeur trouvée à la question 2.2.3). On prendra :  $\ln 2 = 0,70$

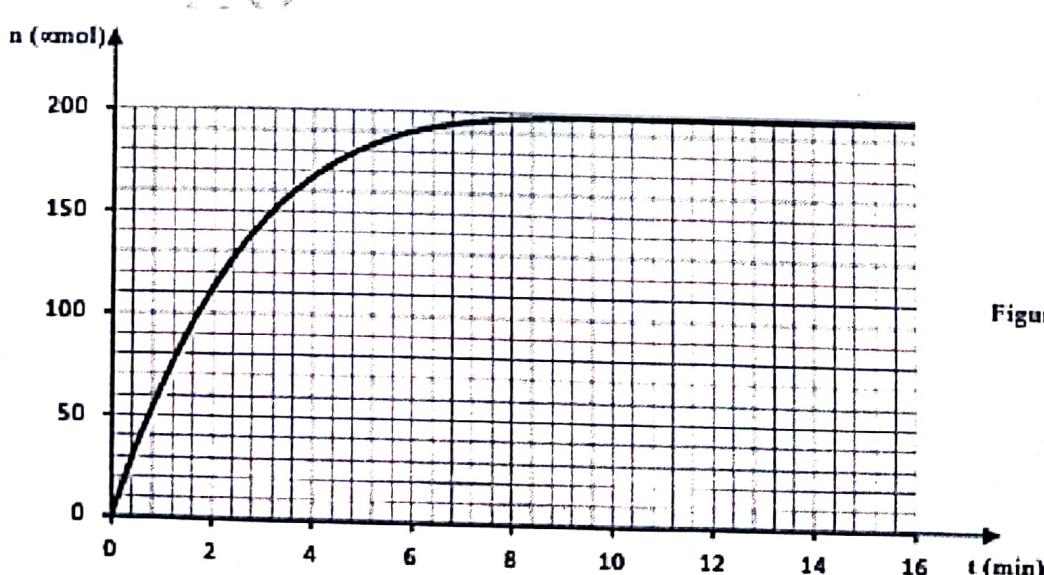


Figure 1

Exercice n°11 : TS<sub>1</sub>

Le pentoxyde de diazote  $N_2O_5$  se décompose selon la réaction :  $2 N_2O_5(g) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$   
Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300 K, on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression  $P = 0,732$  bar et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux Pt au cours du temps.

1) On note  $n$  la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant  $t$

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
Pt (bar)	0,746	0,756	0,766	0,783	0,797	0,807	0,814	0,820	0,822	0,825
[NO <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )										

a) Exprimer en fonction de  $n$  les quantités de matière de dioxygène  $O_2$  et de dioxyde d'azote  $NO_2$  apparues au même instant.

b) En déduire, en fonction de  $n$  la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.

2) 2.1) Exprimer alors  $n$  en fonction de Pt et  $P_0$  et  $n_0$  quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.

2.2) Compléter le tableau.

2.3) Tracer la courbe de variation de [NO<sub>2</sub>] en fonction du temps.

a) Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant  $t = 2$  min 30 s

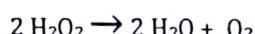
b) Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date  $t = 240$  s.

Exercice n°12 : TS<sub>1</sub>

L'eau oxygénée est un produit qui présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. Le plus souvent ce produit est utilisé comme agent de blanchiment.

L'eau oxygénée a également des vertus stérilisantes et désinfectantes.

La décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente représentée par l'équation-bilan suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit de l'eau oxygénée dans un ballon avec du chlorure de fer III (qui sert de catalyseur) de façon à obtenir une solution dont la concentration molaire initiale en eau oxygénée est de 6 mmol.L<sup>-1</sup>. La température est maintenue constante. On effectue des prélèvements réguliers, qui sont ensuite dosés par une solution titrée de permanganate de potassium en milieu acide. Les mesures réalisées ont permis de tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'eau oxygénée restante en fonction du temps (document 1).

2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage sachant que les couples oxydants-réducteurs mis en jeu sont :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$ .

2.2. Définir la vitesse volumique de disparition  $v(t)$  de l'eau oxygénée à la date  $t$ .

Déterminer graphiquement sa valeur à l'instant  $t = 0$ .

2.3 Déterminer le temps de demi-réaction et la valeur de la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée à cette date.

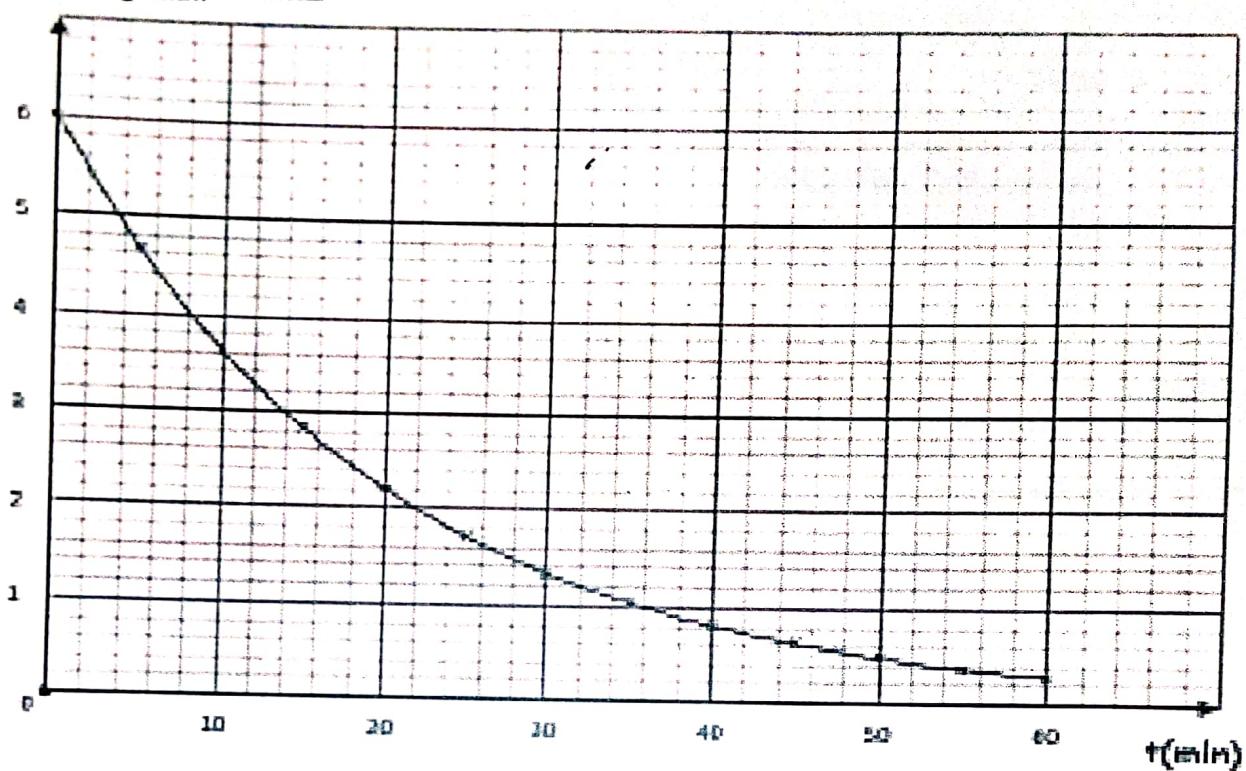
2.4 Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier cette évolution.

2.5. On cherche à déterminer une relation simple entre la vitesse instantanée volumique de disparition de l'eau oxygénée et sa concentration molaire dans le milieu réactionnel.

2.5.1. Dans les conditions de l'expérience la concentration instantanée  $C_t$  en eau oxygénée évolue conformément à la relation  $C_t = C_0 e^{-Kt}$  où  $C_0$  est la concentration d'eau oxygénée à la date  $t = 0$  et  $K$  une constante.

Etablir la loi de variation  $v(t)$  de la vitesse de disparition en fonction du temps  $t$ .

2.5.2. Tenant compte de la valeur trouvée à la question 2.2, calculer  $K$ . En déduire une relation simple entre la vitesse de disparition  $v(t)$  et la concentration  $C_t$  de l'eau oxygénée à l'instant  $t$ .  
En utilisant ce résultat, calculer la valeur de  $v(t)$  à  $t = 14$  min.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{réact}} \text{ mmol.L}^{-1}$ **Document 1****Exercice n°13 : TS<sub>1</sub>**

On donne les couples rédox et leur potentiel :  $E_1^o(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E_2^o(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$  ;  $E_1^o(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$  ;

On étudie la réaction :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ . Cette réaction est catalysée par les ions ferriques ou ion fer III  $\text{Fe}^{3+}$

2.1 Ecrire les équations-bilan des réactions qui font, d'une part réagir les ions ferriques et d'autre part les font régénérer. En déduire alors l'équation-bilan de la réaction étudiée

2.2 Lors d'une séance de trapaux pratiques, on suit la variation de la concentration molaire de l'ion peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  au cours du temps. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau ci-dessous : on pose  $\frac{C_0}{C} = x$  ;  $C_0$  : concentration molaire des ions peroxydisulfate à l'instant initial  $t=0$

t(s)	0	90	192	300	436	590	786	1030	1380	1960
C (mmol)	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
$\ln x$										

2.2.1 Tracer la courbe  $C = f(t)$  **Echelle** : abscisse : 1 cm  $\leftrightarrow$  200 s ; ordonnée : 2 mmol.L<sup>-1</sup>

2.2.2 Déterminer graphiquement la vitesse de disparition de l'ion peroxydisulfate à la date  $t=0$  s.

2.2.3 On reprend l'étude précédente en ajoutant au milieu réactionnel une pincée d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Donner sur le même graphique l'allure de la courbe  $C(t)$  traduisant la variation de la concentration molaire C des ions peroxydisulfate

2.3 Recopier et compléter le tableau puis tracer  $\ln(\frac{C_0}{C})$  en fonction du temps

**Echelle** : abscisse : 1 cm  $\leftrightarrow$  200 s ; ordonnée : 1 cm  $\leftrightarrow$  0,2 pour  $\ln(\frac{C_0}{C})$

2.4 Déduire de la courbe l'équation numérique  $\ln(\frac{C_0}{C}) = h(t)$  et en déduire une expression analytique de C en fonction du temps

2.5 En déduire la vitesse de disparition de l'ion peroxydisulfate à  $t=0$

2.6 Sachant que l'ion peroxydisulfate est le réactif limitant dans la réaction étudiée, déterminer par deux méthodes, le temps  $\tau$  de demi-réaction. **Fin de la série**

## Chapitre V : Autoprotolyse de l'eau, pH d'une solution aqueuse

### I- Généralités sur les solutions aqueuses :

#### 1. Définition :

Une solution est un mélange homogène formé d'un solvant et d'un ou de plusieurs soluté(s). On parle de solution aqueuse si le solvant est l'eau.

#### 2. Concentration d'une solution :

##### — Concentration massique :

La concentration massique de l'espèce A dans une solution de volume V s'écrit :  $C_m = \frac{m_A}{V}$ , exprimée en g. mol<sup>-1</sup>.

##### — Concentration molaire :

La concentration molaire de l'espèce A dans une solution de volume V s'écrit :  $C = \frac{n_A}{V}$ , exprimée en mol. L<sup>-1</sup>.

Remarque :  $C_m = C \times M$  ; avec M la masse molaire de A.

##### — Concentration molaire d'une solution commerciale :

Une solution commerciale est caractérisée par :

- Son pourcentage en masse pure de soluté :  $P = \frac{m_p \times 100}{m_t}$  ;
- Sa masse volumique  $\rho$  ou sa densité  $d$  par rapport à l'eau :  $\rho = d \times \rho_e = 1000d$  ;
- La masse molaire M du soluté.

$$C = \frac{n_p}{V} = \frac{\frac{m_p}{M}}{V} = \frac{m_p}{MV}, \text{ avec } m_p = \frac{P \times m_t}{100}, \text{ on a } C = \frac{P \times m_t}{100MV}, \text{ or } m_t = \rho \times V \Rightarrow C = \frac{P \times \rho \times V}{100MV} \Rightarrow C = \frac{P \times \rho}{100M} = \frac{10Pd}{M}.$$

### 3. Préparation d'une solution :

#### a) Par dissolution :

Elle consiste à préparer une solution en dissolvant une certaine masse de soluté dans un volume de solvant. Pour cela il faut :

- Déterminer la masse de soluté nécessaire :  $m = nM = CVM$
- Dissoudre cette masse dans un petit volume de solvant
- Verser ce volume dans une fiole jaugée au volume final
- Compléter avec du solvant jusqu'au trait de jauge.
- Fermer puis agiter la fiole pour rendre homogène.

Verrière nécessaire : bêchers, fiole jaugée, pissette, agitateur

#### b) Par dilution :

La dilution consiste à préparer une solution à partir d'une autre solution déjà préparée (solution mère). Elle se fait par ajout de solvant et a pour but de diminuer la concentration. Pour cela il faut :

- Prélever avec une pipette jaugée le volume de la solution mère nécessaire ;
- Verser ce volume dans une fiole jaugée au volume final ;
- Compléter avec du solvant jusqu'au trait de jauge ;
- Fermer puis agiter la fiole pour rendre homogène.

Verrière nécessaire : bêchers, fiole jaugée, pissette, pipette jaugée.

Remarque : Au cours d'une dilution on a une conservation de la quantité de matière du soluté.

$$S_i \left\{ \begin{array}{l} C_i \\ V_i \end{array} \right. \rightarrow S_f \left\{ \begin{array}{l} C_f \\ V_f \end{array} \right. \Rightarrow n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$$

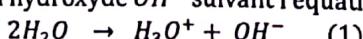
En diluant n fois une solution on a :  $V_f = nV_i$  et  $C_f = \frac{C_i}{n}$ , avec n le facteur de dilution.

## II- Autoprotolyse de l'eau, production ionique :

### 1. Autoprotolyse de l'eau :

#### a) Définition :

La protolyse est une réaction au cours de laquelle on a un transfert d'un proton  $H^+$  entre deux molécules. On parle de réaction d'autoprotolyse lorsque le transfert se fait entre deux molécules identiques. Celle de l'eau donne un ion hydronium  $H_3O^+$  et un ion hydroxyde  $OH^-$  suivant l'équation :



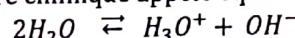
Cours à domicile : 77 550 04 15

b) Équilibre ionique de l'eau :

La réaction (1) est limitée par la réaction de dosage acido-basique entre les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  :



Les réactions (1) et (2) forment un équilibre chimique appelé équilibre ionique de l'eau notée :



(1) : Réaction d'autoprotolyse de l'eau : très limitée

(2) : Réaction de dosage acido-basique : quasi-totale.

2. Produit ionique de l'eau :

Dans toute solution aqueuse quelque soit la nature des substances dissoute dans l'eau le produit de la concentration des ions  $H_3O^+$  par celle des ions  $OH^-$  est constant à une température donnée. On l'appelle produit ionique noté  $K_E$ .

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

Exemple :  $K_E = 10^{-14}$  à  $25^\circ C$

Remarque : Le produit ionique  $K_E$

On définit le  $pK_E$  par :  $pK_E = -\log K_E \Rightarrow K_E = 10^{-pK_E}$

À  $25^\circ C$ ,  $pK_E = 14$

Le  $pK_E$

III- pH d'une solution aqueuse - indicateurs colorés :

1. Expression du pH

Le pH d'une solution aqueuse se calcule à partir de la concentration des ions  $H_3O^+$  exprimée en mol/L. Il est donné par l'expression :

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ valable pour } 10^{-6} < [H_3O^+] < 10^{-1}$$

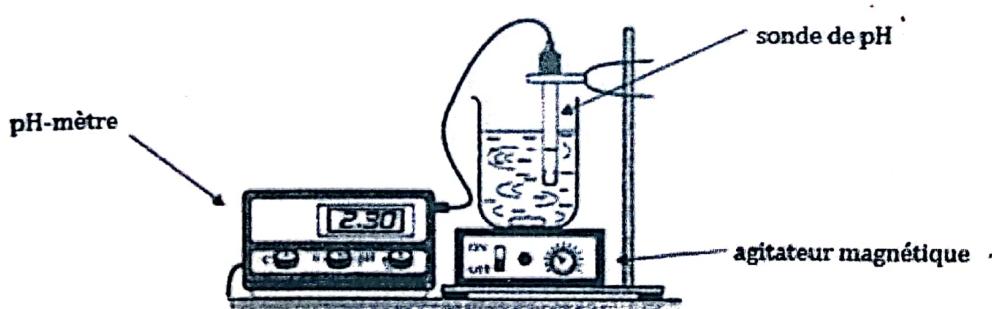
Exemples :

$$\triangleright [H_3O^+] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log(3,2 \cdot 10^{-3}) = 2,5$$

$$\triangleright pH = 2,4 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

2. Mesure du pH d'une solution aqueuse :

Pour mesurer le pH d'une solution aqueuse on peut utiliser un pH-mètre ou un indicateur coloré.



a) Utilisation d'un pH-mètre :

Avec le pH-mètre la mesure du pH est rapide et précise.

b) Utilisation d'un indicateur coloré :

Un indicateur coloré est une substance qui peut exister sous deux formes de couleurs différentes dépendant de la concentration des ions  $H_3O^+$  donc du pH de la solution. A chaque couleur correspond un intervalle de pH bien déterminé.

Selon la valeur du pH l'une des formes peut prédominer et imposer sa couleur. Si les deux formes sont en proportion équivalente on a une superposition des deux couleurs qui donne une couleur intermédiaire appelée teinte sensible.

L'intervalle de pH de la teinte sensible est la zone de virage de l'indicateur coloré.

Principaux indicateurs colorés	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Vert de malachite (1 <sup>er</sup> vir.)	Jaune	0,1 - 2,0	
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 - 4,6	Bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 - 5,4	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 - 8,8	Rouge
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose
Vert de malachite (2 <sup>er</sup> vir.)		11,5 - 13,2	incolore
Carmin d'indigo (2 <sup>er</sup> vir.)	bleu	11,6 - 14,0	Jaune

### 3. Classification des solutions aqueuses :

#### a) A une température quelconque :

- Si  $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < \frac{1}{2}pK_E$  : la solution est acide.
- Si  $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > \frac{1}{2}pK_E$  : la solution est basique.
- Si  $[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = \frac{1}{2}pK_E$  : la solution est neutre.

#### b) A 25°C ; $pK_E = 14$

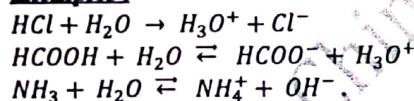
- Si  $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$  : la solution est acide.
- Si  $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$  : la solution est basique.
- Si  $[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7$  : la solution est neutre.

### 4. Caractères généraux d'une solution :

#### a) Nature de l'ionisation

Elle peut être totale ou partielle

#### Exemples :

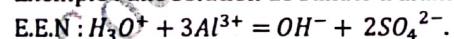


#### b) Equation d'électroneutralité (E.E.N)

Toute solution aqueuse doit être électriquement neutre : le nombre de charge positive doit être égal au nombre de charge négative. L'équation d'électroneutralité s'écrit :

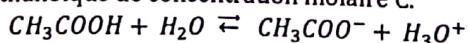
$$[H_3O^+] + \sum n[A^{n+}] = [OH^-] + \sum n[B^{n-}]$$

Exemple : une solution de sulfate d'aluminium contient les :  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $Al^{3+}$  et  $SO_4^{2-}$



#### c) Equation de conservation de la matière (E.C.M) :

Considérons une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire C.



E.C.M s'écrit :  $n_{CH_3COOH}^0 = n_{CH_3COO^-} + n_{CH_3COOH, restant}$

En divisant par le volume on a :  $C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

Si le volume varie alors :  $\frac{n_{CH_3COOH}^0}{V_{total}} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

Fin du chapitre

## M.Bakhoum PC : série d'exercices sur autoprotolyse de l'eau - pH

### Exercice n°1:

- Le pH de l'eau pure vaut 7,27 à 10°C. Déterminer à cette température avec deux chiffres significatifs le pH d'une solution aqueuse dont la concentration en ions hydroxyde est égale à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Calculer le pH d'une solution aqueuse dont la concentration molaire en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est  $2.10^{-5} \text{ mol/L}$  et celui d'une solution dont la concentration en ions hydroxyde est  $6.10^{-4} \text{ mol/L}$ .  $K_e=10^{-14}$
- Quelles sont les concentrations en ions hydronium et hydroxyde d'une solution aqueuse dont le pH à 25 °C est égal à 8,67?
- Le produit ionique de l'eau pure à 50 °C est  $K_e=5,5.10^{-11}$ . Calculer le pH de l'eau pure à 50°C.
- Quel volume de chlorure d'hydrogène HCl doit-on dissoudre dans de l'eau distillée pour obtenir 0,5 L d'une solution de concentration  $2.10^{-2} \text{ mol/L}$ ?  $V_m=22,4 \text{ L/mol}$

### Exercice n°2 :

Le sulfate de sodium du commerce est un solide ionique hydraté de formule  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

- Quelle masse de ce composé faut-il placer dans une fiole de 250 mL pour que la solution aqueuse obtenue après la dilution ait une concentration  $C=0,2 \text{ mol/L}$ ?
- Quelles sont les concentrations des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qu'elle contient, sachant que la dissolution s'accompagne d'une dispersion totale de ces ions?
- La solution de sulfate de sodium est-elle électriquement neutre?
- Quelle masse d'une solution de chlorure de sodium pur faudrait-il peser pour obtenir 100 mL d'une solution aqueuse de même concentration en ion  $\text{Na}^+$ ?

### Exercice n°3:

Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'ammoniac, on peut lire : masse molaire : 17 g/mol; masse volumique : 450 Kg/m<sup>3</sup>; pourcentage massique 33 %.

- Calculer la concentration de la solution commerciale.
- Quel volume  $V_0$  faut-il prélever pour préparer 500 mL d'une solution S de concentration  $C=0,1 \text{ mol/L}$
- Décrire le mode opératoire pour préparer les 500 mL de S.
- La solution a un pH=11,1 à 25°C, calculer les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans S.

### Exercice n°4:

On dispose d'une bouteille d'acide méthanoïque titrant 98% en masse. La masse volumique de l'acide est 1,22 g/cm<sup>3</sup>. Avec une pipette, on prélève 11,5 cm<sup>3</sup> de l'acide que l'on verse dans une fiole jaugée de 1 L. On verse ensuite de l'eau pure pour obtenir 1L de solution que l'on note S<sub>1</sub>.

- Déterminer la masse m d'acide méthanoïque prélevée.
- Déterminer la concentration C<sub>1</sub> de la solution S<sub>1</sub>.
- Quel volume d'eau pure faut-il verser sur 20 mL de S<sub>1</sub> pour avoir une solution S<sub>2</sub> de concentration C<sub>2</sub>=0,1 mol/L.
- On dilue 10 fois la solution S<sub>2</sub>. Calculer la concentration de la solution S<sub>3</sub> obtenue et le volume d'eau nécessaire à cette dilution.

### Exercice n°5:

Pour évaluer le pH d'une solution aqueuse S, on effectue divers prélèvements à l'aide de bêchers. On ajoute ensuite dans chacun des bêchers un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

Indicateurs	Hélianthine	Bleu de bromocrésol	BBT	Rouge de méthyle
Couleur de la solution	orange	vert	jaune	orange

- Evaluer le pH de la solution S en utilisant les résultats ci-dessus et le tableau suivant :
- L'utilisation de l'un de ces indicateurs est superflue. Quel est cet indicateur ? Expliquer.
- Après détermination du pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre, on calcule la valeur de la concentration en ion hydroxyde. On trouve  $2.10^{-10} \text{ mol/L}$ . Quelle est la valeur mesurée du pH de la solution S. Cette valeur est-elle en accord avec le résultat obtenu à l'aide des indicateurs colorés ?

Cours à domicile : 77 550 04 15

Indicateur	Teinte	Zone de virage	teinte
Hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
Bleu de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
Rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune

**Exercice n°6 :**

Une solution d'acide chlorhydrique a une concentration  $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. A l'aide de cette solution, on souhaite préparer  $V_1 = 1$  L de solution  $S_1$  de concentration  $C_1 = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

1. Calculer le volume  $V_0$  de la solution  $S_0$  nécessaire.
2. Décrire les différentes étapes de la préparation en précisant la verrerie utilisée.
3. Calculer le volume de chlorure d'hydrogène nécessaire pour préparer 1 L de solution  $S_0$ .  $V_m = 24$  L/mol.

**Exercice n°7 :**

Une solution  $S$  d'hydroxyde de sodium a pour concentration molaire  $C = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Cette solution a été obtenue par dissolution d'une masse  $m$  d'hydroxyde de sodium dans 500 mL d'eau.

1. Calculer la masse  $m$ .
2. On admet que l'hydroxyde de sodium donne dans l'eau des ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) et hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) dans une réaction totale :  $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire le pH de la solution et sa nature (acide, basique ou neutre).
3. On ajoute 500 mL d'une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ) de concentration  $10^{-3}$  mol/L à la solution  $S$ . Calculer les concentrations des espèces présentes dans le mélange. En déduire le pH de la nouvelle solution.

**Exercice n°8 :**

1. A  $25^\circ\text{C}$ , une solution  $S$  est telle que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 25 \cdot 10^{-8} \times [\text{OH}^-]$ . Calculer les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Que vaut le pH de la solution ? Quelle est sa nature ?
2. A  $70^\circ\text{C}$ , le produit ionique de l'eau vaut  $15,5 \cdot 10^{-14}$ . A cette température une solution de  $\text{pH} = 6,6$  est-elle, acide, basique ou neutre ? Quel est le pH de l'eau pure à cette date ? Comment évolue le produit ionique de l'eau avec la température.

**Exercice n°9 :**

Lors d'une séance de travaux pratiques au lycée, les élèves de la terminale D préparent une solution  $S_0$  d'acide chlorhydrique (HCl) par dissolution d'un volume  $V_0 = 280$  mL de chlorure d'hydrogène gazeux dans 250 mL d'eau distillée. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est  $V_m = 22,4$  L/mol.

1. Calculer la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$ .
2. Les élèves diluent la solution  $S_0$  de façon à obtenir une solution  $S_1$  de concentration molaire volumique  $C_1 = 6,25 \cdot 10^{-3}$  mol/L
  - 2.1 Calculer le volume d'eau  $V_e$  qu'il a fallu ajouter à  $S_0$  pour obtenir  $S_1$ .
  - 2.2 Déterminer le facteur de dilution  $k$ .
3. Dans un volume  $V_0 = 50$  mL de  $S_0$ , ces élèves ajoutent une masse  $m = 4,2$  g de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) solide puis ils complètent avec de l'eau distillée pour obtenir un mélange final  $M$  de volume  $V_M = 450$  mL.
  - 3.1 Ecrire les équations de dissociation des deux composés cités puis faire le bilan des espèces chimiques présentes dans le mélange  $M$ .
  - 3.2 Déterminer la quantité de matière de chacun des ions présents dans le mélange.
  - 3.3 En déduire leur concentration. Calculer le  $\text{pH}_M$  du mélange final.  $M(\text{Ca}) = 40$  g/mol ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$

**Exercice n°10 :**

- 1) On donne le pH de l'eau pure pour différentes températures exprimées en kelvin (K).

T (K)	273	288	298	303	333
pH	7,5	7,2	7,0	6,9	6,5

- a) Tracer la courbe  $\text{pH} = f(1/T)$  et déterminer son équation.
- b) Pour quelle valeur de la température le pH est-il égal 7,3 ? Calculer le produit ionique de l'eau  $K_e$  puis  $\text{pK}_e$  à cette température.
- c) Déterminer le pH de l'eau pure à  $80^\circ\text{C}$ .



2) A 37°C, le produit ionique de l'eau pure est tel que  $pK_e = 13,6$ .

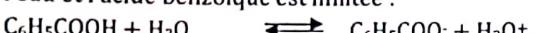
- Définir à cette température ce qu'est une solution neutre, acide et basique.
- La salive a un pH de 6,85 à 37°C. Est-elle acide, basique ou neutre ?

**Exercice n°11 :**

1) On dispose d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , son pH est égal à 2.

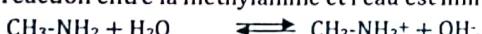
La réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau est totale :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ . Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution et calculer leur concentration.

2) On dispose d'une solution d'acide benzoïque de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , son pH est 3,1. La réaction entre l'eau et l'acide benzoïque est limitée :



Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution et calculer leur concentration.

3) On dispose d'une solution aqueuse de méthylamine de concentration molaire  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 11,3$ . La réaction entre la méthylamine et l'eau est limitée :



Faire l'inventaire des espèces en solution et calculer leur concentration.

**Exercice n°12 :**

Une acidité très élevée affaiblit les systèmes d'auto-défense de notre corps. Pour lutter contre la surproduction d'acide chlorhydrique par le suc gastrique qui peut provoquer des remontées acides ou brûlures d'estomac, on peut utiliser des antiacides. Ces derniers sont des bases qui permettent de neutraliser le surplus d'acide.

Un groupe d'élèves prépare une solution  $S_s$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_s$  afin de l'utiliser comme antiacide. Pour neutraliser 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même pH que le suc gastrique que l'on prendra égal à 2, il a fallu que le groupe ajoute 50 mL de la solution  $S_s$ .

1.1.1 Montrer que la concentration molaire  $C_s$  de la solution  $S_s$  d'hydroxyde de sodium vaut  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1.2 Les 50 mL de la solution  $S_s$  d'hydroxyde de sodium ont été préparés à partir d'une solution commerciale  $S_0$  d'hydroxyde de sodium dont l'étiquette porte les indications suivantes : hydroxyde de sodium ; densité 1,25 ; pourcentage massique 8% ; masse molaire  $40 \text{ g.mol}^{-1}$ .

1.1.2.1 Calculer la concentration molaire  $C_0$  de la solution commerciale  $S_0$ .

1.1.2.2 Décrire la préparation de la solution  $S_s$  à partir de la solution commerciale  $S_0$  en indiquant le volume  $V_0$  à prélever et le matériel à utiliser.

**Fin de la série**

Cours à domicile : 77 550 04 15

## Chapitre VI : Acides forts, bases fortes, réaction entre un acide fort et une base, dosage

### I- Acides forts :

#### 1. Les monoacides forts :

##### a) Définition :

Un monoacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en donnant une mole d'ions hydronium par mole de soluté.

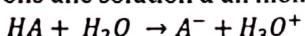
L'équation d'ionisation s'écrit :  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

##### Exemples :

- HCl : chlorure d'hydrogène ;  $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$
- HBr : bromure d'hydrogène ;  $HBr + H_2O \rightarrow Br^- + H_3O^+$
- $HNO_3$  : acide nitrique ;  $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$
- $HClO_4$  : acide perchlorique ;  $HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$

##### b) pH d'une solution d'un monoacide fort :

Considérons une solution d'un monoacide fort de concentration molaire C.



t=0	C	-	-
t <sub>f</sub>	0	C	C

$$\Rightarrow [H_3O^+] = C \text{ avec } pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log C$$

#### 2. Les diacides forts :

##### a) Définition :

Un monoacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en donnant deux moles d'ions hydronium par mole de soluté.

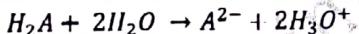
L'équation d'ionisation s'écrit :  $H_2A + 2H_2O \rightarrow A^{2-} + 2H_3O^+$

##### Exemples :

- $H_2SO_4$  : acide sulfurique ;  $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$
- $H_2CO_3$  : acide carbonique ;  $H_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_3O^+$
- $H_2CrO_4$  : acide chromique ;  $H_2CrO_4 + 2H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_3O^+$

##### b) pH d'une solution d'un diacide fort :

Considérons une solution d'un diacide fort de concentration molaire C.



t=0	C	-	-
t <sub>f</sub>	0	C	2C

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 2C \text{ avec } pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log 2C$$

### Exercice d'application :

- 1) On considère une solution de  $S_1$  d'acide perchlorique de concentration molaire  $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH à 25 °C donne pH=2.
  - a) Montrer que l'acide perchlorique est un monoacide fort.
  - b) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide perchlorique.
- 2) On mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  d'acide sulfurique de concentration molaire  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a) Calculer le pH du mélange obtenu.
  - b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le mélange.

### II- Les bases fortes :

#### 1. Les monobases fortes :

##### a) Définition :

Une monobase forte est une espèce chimique qui dans l'eau libère une mole d'ions hydroxyde par mole de soluté.

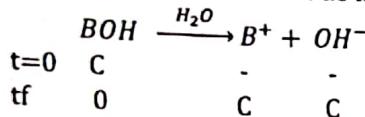
L'équation de la réaction s'écrit :  $BOH \xrightarrow{H_2O} B^+ + OH^-$

Exemple :

- NaOH : hydroxyde de sodium :  $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$
- KOH : hydroxyde de potassium :  $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$
- $R-O^-$  : ion alcoolate :  $R-O^- + H_2O \rightarrow ROH + OH^-$

**b) pH d'une solution de monobase forte :**

Considérons une solution de monobase forte de concentration molaire C.



$$\Rightarrow [OH^-] = C \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_E}{C} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_E}{C} = -\log K_E + \log C \text{ or } -\log K_E = pH - \log C$$

**2. Les dibases fortes :**

**a) Définition :**

Une dibase forte est une espèce chimique qui dans l'eau libère deux moles d'ions hydroxyde par mole de soluté.

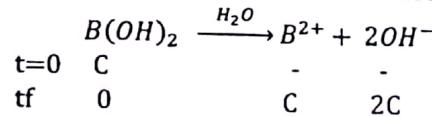
L'équation de la réaction s'écrit :  $B(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} B^{2+} + 2OH^-$

Exemple :

- $Ca(OH)_2$  : hydroxyde de calcium :  $Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$
- $Ba(OH)_2$  : hydroxyde de baryum :  $Ba(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+} + 2OH^-$
- $Mg(OH)_2$  : hydroxyde de magnésium :  $Mg(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+} + 2OH^-$

**b) pH d'une solution de dibase forte**

Considérons une solution de monobase forte de concentration molaire C.



$$\Rightarrow [OH^-] = 2C \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_E}{2C} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_E}{2C} = -\log K_E + \log 2C \text{ or } -\log K_E = pH - \log 2C$$

**Exercice d'application :**

- 1) On considère une solution de  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH à 25 °C donne pH=12.
  - a) Montrer que l'hydroxyde de sodium est une monobase forte.
  - b) Ecrire l'équation de la réaction sa dissociation dans l'eau.
- 2) On mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  d'hydroxyde de potassium de concentration molaire  $C_2$ . Le pH du mélange obtenu est pH= 12,5
  - a) Calculer la concentration molaire  $C_2$  de la solution d'hydroxyde de potassium.
  - b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le mélange.

**III- Réaction entre un acide fort et une base forte - dosage :**

**1. Réaction entre un acide fort et une base forte :**

**a) Exemple de la réaction entre l'acide chlorhydrique ( $H_3O^+; Cl^-$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $Na^+; OH^-$ ) :**

La réaction est rapide, totale et exothermique. On a une neutralisation des ions  $H_3O^+$  de l'acide par les ions  $OH^-$  de la base : on parle de neutralisation acido - basique.

L'équation de la réaction s'écrit :  $(H_3O^+; Cl^-) + (Na^+; OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+; Cl^-)$

La forme réduite de cette réaction s'écrit :  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

**Remarque :** Les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  permettent d'assurer l'électroneutralité de la solution. Leurs quantités au cours de la réaction se conservent : on dit que ce sont des ions aprotiques ou spectateurs. Leurs concentrations dans le milieu réactionnel sont données par :

$$[Cl^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{C_A + V_B} \quad ; \quad [Na^+] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{C_A + V_B}$$

b) Généralisation :

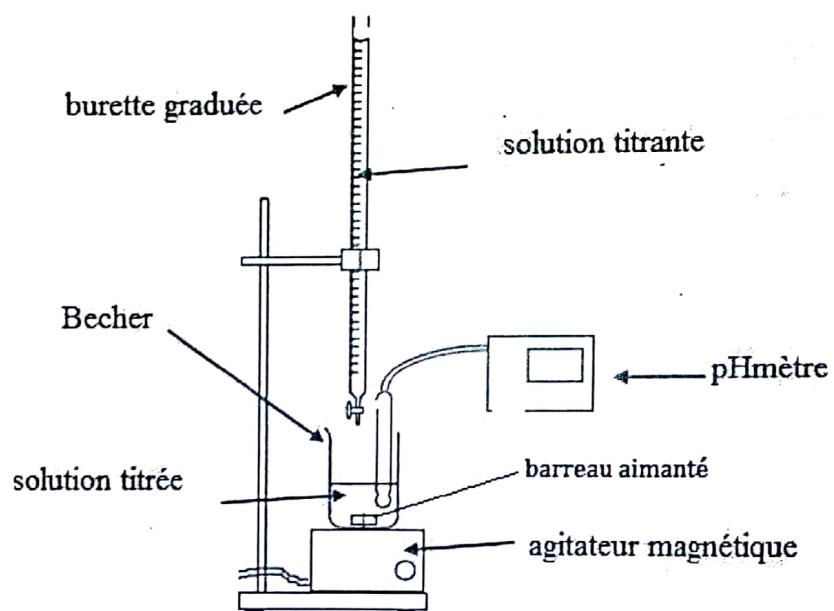
La réaction entre un acide fort et une base forte est toujours totale et se réduit en une réaction entre les ions  $H_3O^+$  de l'acide et les ions  $OH^-$  de la base :  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ .

2. Dosage :

a) Principe

Dosser ou titrer une solution, c'est déterminer la concentration ou la quantité d'une espèce chimique dans la solution. Lors du dosage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré (réactif à doser et le réactif titrant (réactif qui dose) : cette réaction s'appelle réaction support du dosage. Elle est en général rapide et totale. Le dosage peut se faire par mesure de pH (dosage pH-métrique) ou par utilisation d'un indicateur coloré (dosage colorimétrique).

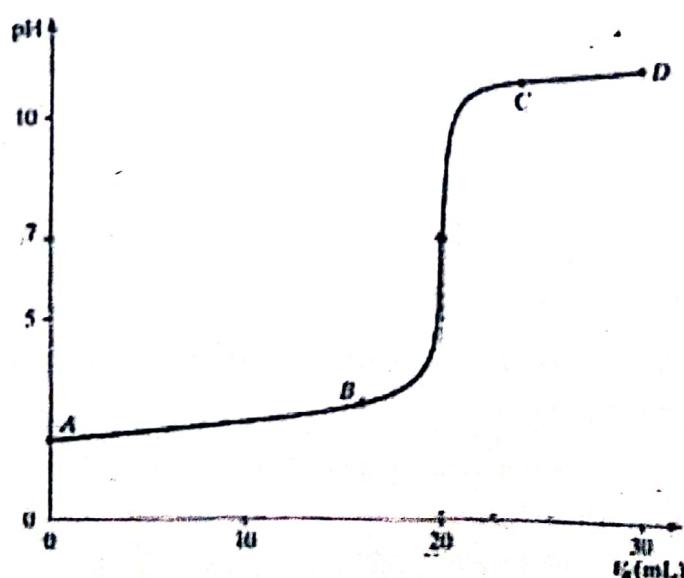
b) Schéma du dispositif d'un dosage :



c) Courbes de dosage :

❖ Allure de la courbe de dosage d'un acide fort par une base forte.

C'est la courbe  $pH = f(V_B)$  traduisant les variations du pH en fonction du volume de base versé.



La courbe présente trois parties :

- ✓ De A à B : la courbe est légèrement croissante et présente une concavité tournée vers le haut.
- ✓ De B à C : la courbe est pratiquement verticale : on dit qu'il y a un saut de pH.
- ✓ De C à D : la courbe est de nouveau légèrement croissante et présente une concavité tournée vers le bas.

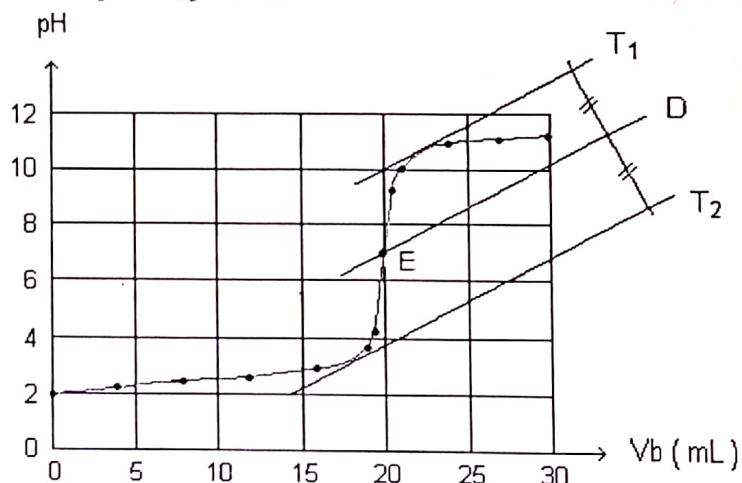
**Remarque :**

La courbe changeant de sens de concavité présente un point d'inflexion situé entre B et C : c'est le point d'équivalence noté E.

— Détermination du point d'équivalence :

Graphiquement le point d'équivalence est obtenu par la méthode des tangentes.

- ✓ On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point équivalent.
- ✓ On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son point d'intersection avec la courbe détermine le point équivalent E.



Le pH au point d'équivalence est égal à 7.

**Remarque :**

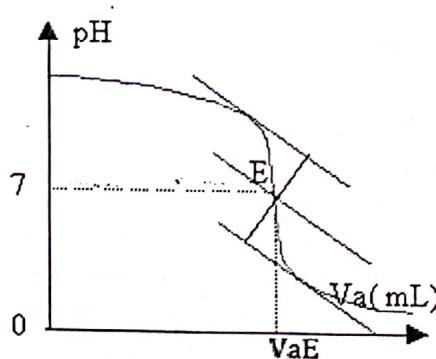
Dans le cas d'un dosage colorimétrique le point équivalent peut être repérer par un indicateur coloré convenable c'est - à - dire i=un indicateur coloré dont la zone de virage encadre la valeur du pH à l'équivalence (le BBT par exemple).

— Conclusion :

La courbe de dosage d'un acide fort par une base forte présente un seul point d'inflexion : le point d'équivalence E caractérisé par une valeur du pH=7 (solution neutre à l'équivalence).

❖ Allure de la courbe de dosage d'une base forte par un acide fort :

C'est la courbe  $pH = f(V_a)$  traduisant les variations du pH en fonction du volume d'acide versé.



**6) Equivalence acido-basique :**

Il y a équivalence acido-basique lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction c'est à dire lorsque le nombre de mol d'ions  $H_3O^+$  est égal au nombre de mol d'ion  $OH^-$

La relation d'équivalence s'écrit :  $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$ .

- Dans le cas d'une réaction entre un monoacide fort et une monobase forte la relation d'équivalence donne :  $C_A V_A = C_B V_B$ .
- Dans le cas d'une réaction entre un diacide fort et une monobase forte la relation d'équivalence donne :  $2C_A V_A = C_B V_B$ .
- Dans le cas d'une réaction entre un monoacide fort et une dibase forte la relation d'équivalence donne :  $C_A V_A = 2C_B V_B$ .

**Remarque :**

Pour déterminer la nature (acide, basique ou neutre) d'un mélange d'un acide fort et d'une base forte on compare le nombre de mole d'ions  $H_3O^+$  apporté par l'acide au nombre de mole d'ions  $OH^-$  apporté par la base :

- Si  $n_{H_3O^+}^0 > n_{OH^-}^0$  alors le mélange est acide et son pH est :  $pH = -\log\left(\frac{n_{H_3O^+}^0 - n_{OH^-}^0}{V_T}\right)$  ;
- Si  $n_{H_3O^+}^0 < n_{OH^-}^0$  alors le mélange est basique et son pH est :  $pH = 14 + \log\left(\frac{n_{OH^-}^0 - n_{H_3O^+}^0}{V_T}\right)$  ;
- Si  $n_{H_3O^+}^0 = n_{OH^-}^0$  alors le mélange est neutre et son pH = 7.

**Exercice d'application :**

On mélange un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de magnésium de concentration  $C_2 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$

- 1) Déterminer la nature (acide, basique ou neutre) du mélange obtenu.
- 2) Calculer son pH.
- 3) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le mélange.

Fin du chapitre

## M.Bakhoum PC : série d'exercices sur acides forts – bases fortes

### Exercice n°1 :

#### Partie A :

Une solution aqueuse d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de concentration molaire  $C_1 = 3.10^{-2} \text{ mol/L}$  a un pH = 1,5.

- Montrer que l'acide nitrique est un acide fort. En déduire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- Donner les espèces chimiques en solution et calculer leur concentration molaire.

#### Partie B :

Un flacon d'acide chlorhydrique commercial porte les indications :

- Formule chimique :  $\text{HCl}$
- Masse volumique :  $\rho = 1190 \text{ Kg/m}^3$ .
- Pourcentage massique  $P = 46 \%$ .

- Calculer la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.
- On préleve un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  de la solution commerciale que l'on verse dans une fiole jaugée de 500 mL, puis on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Nommer l'opération effectuée.  
Calculer la concentration molaire  $C$  de la solution préparée.

#### Partie C :

On réalise maintenant le mélange de  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'acide nitrique de concentration molaire  $C_1 = 3.10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire inconnue  $C_2$ . Le pH du mélange est 1,8.

- Donner les espèces chimiques dans le mélange et calculer leur concentration molaire.
- Déterminer la valeur de  $C_2$ .

#### Partie D

Au mélange précédent on ajoute un volume  $V_3 = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de calcium de concentration  $C_B = 4.10^{-2} \text{ mol/L}$ .

- Donner les espèces chimiques dans le mélange et calculer les concentrations molaires.
- Quel est le pH du mélange.

### Exercice n°2 :

L'iodure d'hydrogène ( $\text{HI}$ ) est un monoacide fort. On dispose d'une solution commerciale titrant 28% en masse, de densité 1,26 et dénommée solution d'acide iodhydrique.

#### 1.1. Ecrire l'équation de l'iodure d'hydrogène avec l'eau.

#### 1.2.

1.2.1. Quel volume de la solution commerciale faut-il utiliser pour obtenir 1L de solution  $S_1$  d'acide iodhydrique de concentration  $C_a = 5.10^{-2} \text{ mol/L}$  ?

1.2.2. Quel est le pH de la solution ainsi préparée.

1.2.3. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 50 mL de  $S_1$  et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de pH = 2,5.

1.3. Quel volume d'une solution centimolaire d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  faut-il ajouter à 10 mL de  $S_1$  pour obtenir une solution de pH = 7.

1.4. On ajoute 90 mL de la solution centimolaire d'hydroxyde de calcium précédente à 10 mL de  $S_1$ .

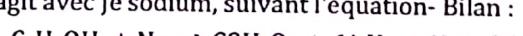
1.4.1. Quel est le pH de la solution obtenue ?

1.4.2. Déterminer les concentrations molaires volumiques de toutes les espèces chimiques dissoutes dans cette solution

### Exercice n°3 :

Données : masse volumique de l'éthanol:  $\rho = 790 \text{ g.L}^{-1}$ ; masses molaires atomiques (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ):  $\text{H} = 1$ ;  $\text{C} = 12$ ;  $\text{O} = 16$ ;  $\text{Na} = 23$ .

L'éthanol, de formule  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , réagit avec le sodium, suivant l'équation- Bilan :



L'ion éthanolate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  formé au cours de cette réaction, réagit totalement avec l'eau en donnant de l'éthanol et des ions hydroxydes : l'équation-bilan de cette réaction sera l'équation (2).

Dans 1,4 mL d'éthanol pur on introduit 552 mg de sodium; une réaction assez vive, exothermique se produit, accompagné d'un dégagement gazeux important. Après s'être assuré que tout le sodium a disparu, on refroidit le

Cours à domicile : BAKHOUM PC 77 550 04 15

Cours de Chimie TS : M. BAKHOUM L.S.L.L

61) Mélange réactionnel: On lèvera dans une fiole jaugée de 1000 mL contenant déjà un peu d'eau distillée. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Soit  $S_B$  la solution homogène obtenue et  $C_B$  sa concentration molaire. On dose une prise d'essai de 10,0 mL de la solution  $S_B$  par une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Etude des réactions 1 et 2.

1.1. Montrer que le mélange initial d'éthanol et de sodium est stoechiométrique. En déduire la quantité (en mole) d'ions éthanolate formée lors de la réaction (1).

1.2. L'ion éthanolate est une base forte ; donner la définition d'une base forte ; puis écrire l'équation-bilan de la réaction (2).

1.3. Déterminer la concentration molaire  $C_B$  de la solution  $S_B$

2. Dosage de la solution  $S_B$

2.1. Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser le dosage de la solution  $S_B$ .

2.2. Le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé pour atteindre l'équivalence est  $V_E = 12 \text{ mL}$ . Comment peut-on repérer cette équivalence ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage.

2.3. Déduire du volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence la quantité (en mole) d'ions hydroxyde présents dans les 1000 mL de la solution  $S_B$ . Comparer ce résultat à celui obtenu à la question 1.1; puis conclure.

2.4. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange à l'équivalence ; puis calculer leur concentration molaire.

2.5. Lors du dosage de la solution  $S_B$ , on considère le mélange obtenu après addition d'un volume  $V_A = \frac{1}{2} V_E$ , calculer le pH de ce mélange.

Exercice n°4 :

L'acide picrique de formule brute  $C_6H_3N_3O_7$  se présente sous la forme de cristaux jaunes à température ordinaire. Pour simplifier, l'acide picrique sera désigné  $AH$  dans la suite de l'exercice.

On dispose d'une solution commerciale d'acide picrique à 1% (1 g d'acide picrique pour 100 mL de solution).

On veut vérifier l'indication de l'étiquette du flacon en effectuant un dosage de cette solution commerciale par différentes solutions d'hydroxyde de sodium ou soude.

- Masse molaire de l'acide picrique : 229 g/mol
- Zone de virage de quelques indicateurs colorés.

Indicateur	Héliantine	B.B.T	Phénolphtaléine
Zone de virage	3,1 - 4,4	6,0 - 7,6	8,2 - 10

2.1. Etude théorique préalable :

On dose à une température de 25°C un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide picrique par une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient les résultats suivants :

$V_B$ (mL)	0	4,0	8,0	12,0	16,0	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	22,0	24,0	26,0	28,0	30,0
pH	2,0	2,2	2,4	2,6	2,9	3,5	4,2	7,0	9,4	10,1	10,3	10,9	11,0	11,1	11,2

2.1.1. Tracer le graphe  $\text{pH} = f(V_B)$  ; échelle ; 1 cm ----- 2 cm<sup>3</sup> et 1 cm ----- 1 unité de pH.

2.1.2. Donner les caractéristiques la courbe permettant d'affirmer que l'acide picrique est fort.

2.1.3. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage de l'acide picrique.

2.1.4. Déterminer la valeur de la concentration  $C_A$  de la solution d'acide picrique.

2.1.5. Quel indicateur coloré convient le mieux au dosage. Justifier.

2.2. Dosage d'essai

Un élève prélève un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de la solution commerciale à l'aide de ... (1) ..., le verse dans un bêcher et ajoute un indicateur coloré. Il remplit ... (2) ... avec la solution  $S_2$  de soude de concentration  $C_2 = 1 \text{ mol/L}$  et le verse progressivement dans le bêcher ; le changement de couleur de l'indicateur est obtenu pour un volume  $V_2 = 0,8 \text{ mL}$ .

Cours à domicile : BAKHOUM PC : 77 550 04 15

2.2.1. Identifier les instruments notés (1) et (2).

2.2.2. Au vu des résultats, l'élève décide de doser une autre prise d'essai de même volume 20 mL de la solution commerciale en utilisant le même indicateur coloré, mais avec une solution  $S_3$  de soude de concentration  $C_3 = 0,05 \text{ mol/L}$ . Justifier sans calcul cette décision.

2.2.3. Choisir la verrerie nécessaire à la préparation de 100 mL de  $S_3$  à partir de  $S_2$ .

**2.3. Dosage de précision :**

L'élève réalise le dosage avec la solution  $S_3$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_3 = 17,7 \text{ mL}$ .

2.3.1. Définir l'équivalence acido-basique.

2.3.2. Calculer la valeur de la concentration  $C$ .

2.3.3. En déduire la masse d'acide picrique dissoute dans 100 mL de solution commerciale. Ce résultat est-il compatible avec l'indication portée par l'étiquette ?

**Exercice n°5 :**

On prépare une solution en dissolvant une masse  $m$  d'un monoacide fort de masse molaire  $M$  dans un volume  $V$  d'eau pure. On négligera la variation de volume consécutive à la dissolution de l'acide.

1.1 Exprimer le pH de la solution en fonction de  $m$ ,  $M$  et  $V$ .

1.2 On mesure les pH de plusieurs solutions obtenues chacune par dissolution d'une masse  $m$  de cet acide dans un volume  $V = 1 \text{ L}$  d'eau. Le graphe  $\text{pH} = f(\log m)$  est reproduit en annexe [courbe (I)].

a) Montrer, à partir du graphe, que le pH peut se mettre sous la forme :  $\text{pH} = a \log m + b$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes dont on déterminera les valeurs.

b) Déduire des résultats précédents la masse molaire  $M$  de l'acide et l'identifier parmi les acides de formules :  $\text{HCl}$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_3$

**Données :** masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$ ;  $M(\text{O}) = 16$ ;  $M(\text{S}) = 32$ ;  $M(\text{N}) = 14$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$

2 On prélève un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  d'une des solutions de l'acide de  $\text{pH} = 2,1$  et on y ajoute un volume  $V_B = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde sodium de concentration molaire  $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.1 Le mélange obtenu est-il acide, basique, ou neutre ? Justifier la réponse.

2.2 Calculer le pH de ce mélange.

2.3 Quel volume de la solution d'hydroxyde sodium devrait-on ajouter pour neutraliser exactement le volume d'acide prélevé ?

**Exercice n°6 :**

Dans un bêcher contenant  $V_B = 20 \text{ cm}^3$  d'une solution de dihydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) de molarité  $C_B$  inconnue, on verse à l'aide d'une burette, une solution aqueuse centimolaire d'un monoacide fort HA. On mesure le pH en fonction du volume  $V_A$  d'acide versé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$V_A \text{ cm}^3$	0	2	3	4	5	6	7	8	9	9,5	9,9	10	10,1	10,5	11	12	13	14
pH	11,7	11,55	11,5	11,4	11,3	11,2	11	10,85	10,55	10,2	9,5	7	4,5	3,8	3,5	3,2	3	2,9

Le dihydroxyde de magnésium est une dibase forte.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les solutions d'acide HA et de la base utilisée.

2) Calculer  $C_B$  à partir de la valeur du pH de la solution initiale de base ( $V_A = 0$ ).

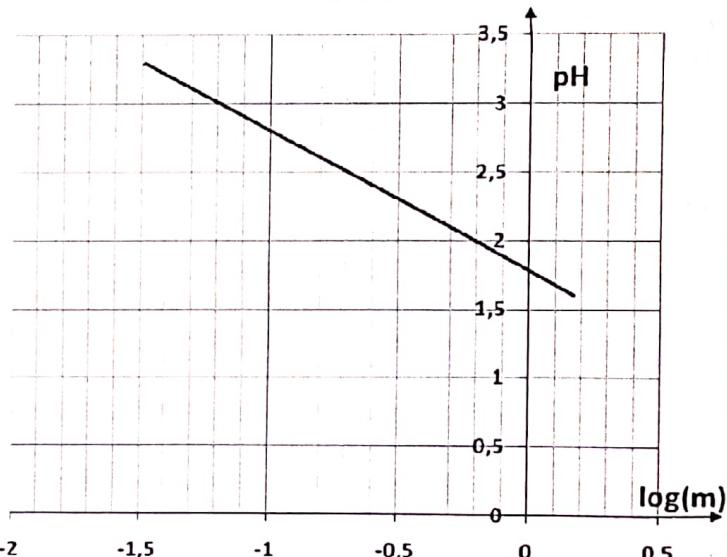
3) Tracer sur papier millimétré la courbe de la variation du pH en fonction du volume  $V_A$  d'acide versé.

Echelles : abscisse : 1 cm pour  $1 \text{ cm}^3$ ; ordonnée : 1 cm pour 1 unité de pH.

4) Déterminer les coordonnées du point équivalent E. En déduire une valeur approchée de la concentration  $C_B$ . Comparer cette valeur à celle trouvée en 2).

5) Le mélange obtenu à l'équivalence est complètement déshydraté. Le produit X obtenu a une masse  $m = 7,4 \text{ mg}$ .

- Déterminer la masse molaire moléculaire de l'acide utilisé.
- Donner le nom de cet acide à partir du tableau suivant :



Acides	Acide chlorhydrique (HCl)	Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Acide nitrique (HNO <sub>3</sub> )
Masse molaire moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	36,5	98	63

- 6) Le dosage précédent peut-être suivi à l'aide d'un indicateur coloré. Lequel des indicateurs colorés suivants est approprié pour ce dosage ? On indiquera la raison :

pH de la zone de virage

Hélianthine :	3,1.....4,4
Bleu de bromothymol :	6,0.....7,6
Phénophthaléine :	8.....10

- 7) Calculer les molarités des différentes espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu lorsqu'on verse les volumes suivants d'acide :

a.  $V_A = 5\text{cm}^3$ ; b.  $V_A = 11\text{cm}^3$ .

On donne en g.mol<sup>-1</sup> les masses molaires atomiques : Mg : 24 ; H : 1 ; Cl : 35,5 ; N : 14 ; O : 16 ; S : 32.

Exercice n°7 :

Une solution S ne contient que de l'acide chlorhydrique et du chlorure de sodium dissous. Afin de déterminer la concentration de chacun des ions présents dans cette solution, on réalise deux dosages.

1. On prélève 5,0mL de S que l'on fait réagir avec du nitrate d'argent en excès. Le précipité obtenu est filtré, rincé, séché puis pesé. Sa masse vaut  $m = 61\text{mg}$ .
  - a) De quel ion cette manipulation permet-elle de déterminer la concentration ?
  - b) Ecrire l'équation bilan de la réaction de précipitation. En déduire la concentration dans la solution de l'ion ainsi dosé.
  - c) On laisse le produit à la lumière. Qu'observe-t-on ?
2. On dose 20,0mL de solution S par une solution B d'hydroxyde de potassium (ou potasse), de concentration molaire  $C_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  en présence de phénol phthaléine comme indicateur coloré. L'équivalence est obtenue pour  $V_B = 18,8\text{mL}$ .
  - a) Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.
  - b) Quelle évolution de teinte observe-t-on au virage de l'indicateur coloré ?
  - c) De quel ion cette manipulation permet-elle de déterminer la concentration ?
  - d) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. En déduire la concentration de l'ion ainsi dosé dans la solution S.
  - e) Donner l'allure de la courbe qui donne les variations du pH du mélange en fonction du volume de potasse versé en précisant les coordonnées du point d'équivalence.
3. a) Déterminer la concentration des ions hydroxyde présents dans la solution S à 25°C.  
b) En déduire la concentration des ions sodium dans S.

Données : Masse molaire atomique en g.mol<sup>-1</sup> : H : 1 ; N : 14 ; O : 16 ; Na : 23 ; Cl : 35,5 ; Ag : 108.

Exercice n°8 :

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol fumant, est un composé chimique de formule H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les batteries au plomb pour les voitures et autres véhicules, le traitement des minerais, la fabrication des engrains, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques.

On supposera que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse volumique  $= 1,83 \text{ g.cm}^{-3}$ .

On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique titrant 28 % en masse. Masse molaire de l'acide sulfurique, M = 98 g.mol<sup>-1</sup>.

4.1. Calculer le volume de la solution commerciale à utiliser pour obtenir 1,0 L d'une solution S d'acide sulfurique de concentration  $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

4.2. Calculer la valeur du pH de la solution S ainsi préparée.

4.3. A 25°C, on ajoute 25 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à 20 mL de la solution S d'acide sulfurique préparée.

Le mélange obtenu est-il acide, neutre ou basique ? Justifier.

4.4. Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu. Puis vérifier que ce mélange est électriquement neutre.

Exercice n°9 : On étudie la variation du pH d'une solution d'hydroxyde de sodium à laquelle on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-3}$  mol/L. Le bécher où est réalisé le mélange contient initialement  $10\text{cm}^3$  d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

$V(\text{HCl})$ ( $\text{cm}^3$ )	0	4	8	12	14	16	17	17,5	18	18,5	19	20	22	26
pH	11,3	11	10,7	10,4	10,2	9,9	9,5	9,2	7	4,7	4,5	4,2	3,9	3,7

1. Tracer le graphe  $\text{pH} = f(V(\text{HCl}))$ .
2. Quel est le volume de HCl versé à l'équivalence ? Quelle est la concentration de l'hydroxyde de sodium utilisé ?
3. Calculer la concentration des ions présents dans le mélange quand on verse  $12\text{cm}^3$  de solution d'acide chlorhydrique.
4. Vers quelle valeur tendrait le pH du mélange si on continuait à ajouter la solution chlorhydrique ?
5. A l'équivalence, quelle masse de chlorhydrique de sodium se trouve dissous dans la solution ? Cette masse augmente-t-elle après l'équivalence ?

Exercice n°10 :

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on place 20 mL d'un monoacide fort de concentration inconnue et on complète jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée.

La solution obtenue est dosée par une solution de soude de soude de concentration  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ; le dosage, suivi au pH-mètre, a fourni les résultats suivants où  $V$  est le volume de soude versé.

$V(\text{mL})$	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10,0	10,1	11,0	12,0	14,0	16,0
pH	2,5	2,6	2,8	3,1	3,4	4,4	7,0	9,6	10,6	10,9	11,2	11,4

- 1) Tracer la courbe donnant le pH en fonction du volume de soude ajoutée.
- 2) Calculer la concentration de la solution acide initiale.
- 3) Déterminer, graphiquement et par le calcul, le pH de la solution acide après la dilution.
- 4) Au lieu de suivre le dosage au moyen d'un pH-mètre, on utilise un indicateur coloré, l'hélianthine, dont le début du virage se produit pour un pH voisin de 3,3. Quelle erreur relative commet-on sur le dosage, si on arrête l'addition de soude dès le début du virage de l'hélianthine ?

Exercice n°11 : Deux élèves de terminale S, Mohamed et Ndeye disposent d'une solution commerciale d'un produit caustique, une solution d'hydroxyde de sodium  $S_0$  portant les indications suivantes : Densité  $d=1,03$ ; pourcentage  $P=16\%$ .

Ils se proposent de doser cette solution en réalisant un suivi pH-métrique de la réaction entre l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et cette solution.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage qu'ils veulent utiliser.
2. Ndeye affirme "la concentration molaire  $C_0$  de cette solution d'hydroxyde de sodium vaut environ  $4,12 \text{ mol/L}$ " Vérifier que Ndeye dit vrai".
3. Mohamed dit "il vaudrait mieux diluer 50 fois cette solution pour obtenir une nouvelle solution  $S_b$  avant de la doser". Déterminer la concentration  $C_b$  de la solution  $S_b$  qu'ils ont dosée.
4. Les élèves décident alors de vérifier cette concentration  $C_b$  en dosant un volume  $V_b=100 \text{ mL}$  de  $S_b$  par une solution d'acide nitrique de concentration  $C_a=0,8 \text{ mol/L}$ . L'expérience réalisée leur a permis d'obtenir le tableau suivant :

$V_a(\text{mL})$	0	2,5	4	5	6,5	7	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12,5	14	15	16
pH	12,9	12,8	12,7	12,6	12,5	12,4	12,2	12,1	12	11,7	11,3	2,7	2,3	2	1,8	1,6	1,5	1,4

- a. Faire un schéma annoté du montage utilisé.
- b. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  :  $1\text{cm} \leftrightarrow 1\text{mL}; 1\text{cm} \leftrightarrow 1 \text{ unité de pH}$ .
- c. Déduire de la courbe les coordonnées du point équivalent et la concentration  $C_b$  de  $S_b$ .
- d. Conclure.

Indicateurs colorés	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique
Rouge de méthyle	Rouge	4,8 - 6,0	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,0 - 8,8	Rouge
Jaune brillant	Jaune	6,6 - 7,8	Rouge
Bleu de thymol	Jaune	8,0 - 9,6	Bleu

5. Dans le tableau ci-contre, se trouvent des indicateurs colorés : Parmi les indicateurs ci-dessus, dire quel(s) est (sont) celui (ceux) qui pourrait (pourraient) être utilisé(s) pour le dosage de la base.

Justifier la réponse.

Fin de la série

## Chapitre VII : Acides et bases faibles, couple acide/base, constante d'acidité, classification des couples acide/base

### I- Acides et bases faibles :

#### 1. Les acides faibles :

##### a) Définition :

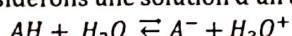
Un acide faible est une espèce chimique qui produit des ions hydroniums  $H_3O^+$  dans une réaction limitée avec l'eau. L'équation de la réaction d'ionisation s'écrit :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

##### Exemples :

- Les acides carboxyliques :  $RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$
- L'ion ammonium ( $NH_4^+$ ) :  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
- Les ions alkylammoniums ( $R - NH_3^+$ ) :  $R - NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons R - NH_2 + H_3O^+$

##### b) Coefficient d'ionisation $\alpha$ :

Considérons une solution d'un acide faible de concentration molaire  $C$ .



$t=0$	$C$	-	-
$t_f$	$C - x$	$x$	$x$

On définit le coefficient d'ionisation par :  $\alpha = \frac{[A^-]}{C} \times 100$ .

##### Remarque :

- Pour un acide faible la valeur de  $\alpha$  est inférieure à 100%.
- Le coefficient d'ionisation augmente avec la dilution.

##### Exercice d'application :

On considère une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $C = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. La mesure du pH à 25°C donne pH=3,9.

- 1) Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque.
- 3) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes en solution. En déduire le coefficient d'ionisation.

##### 2. Les bases faibles :

##### a) Définition :

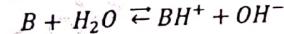
Une base faible est une espèce chimique qui produit des ions hydroxydes  $OH^-$  dans une réaction limitée avec l'eau. L'équation de la réaction d'ionisation s'écrit :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

##### Exemples :

- L'ammoniac :  $(NH_3) : NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
- Les amines :  $RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$
- Les ions carboxylates ( $RCOO^-$ ) :  $RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$

##### b) Coefficient d'ionisation :

Considérons une solution de base faible de concentration molaire  $C$ .



$t=0$	$C$	-	-
$t_f$	$C - x$	$x$	$x$

On définit le coefficient d'ionisation par :  $\alpha = \frac{[BH^+]}{C} \times 100$ .

Exercice d'application : On considère une solution d'ammoniac de concentration molaire  $C = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. La mesure du pH à 25°C donne pH=10,2.

- 1) Montrer que l'ammoniac est une base faible.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'ammoniac.
- 3) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes en solution. En déduire le coefficient d'ionisation.

### 1. Définition d'un acide et d'une base au sens de Brönsted:

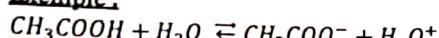
Selon Brönsted :

- Un acide est une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs proton(s) :  $acide \rightarrow base + H^+$  (1).
- Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s) :  $base + H^+ \rightarrow acide$  (2).

On peut résumer ces deux passages par :  $acide \rightleftharpoons base + H^+$ .

- La réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle on a un transfert de proton de l'acide vers la base.

**Exemple :**



$CH_3COOH$  est un acide au sens de Brönsted et  $H_2O$  est une base de Brönsted.

### 2. Cas de l'eau ou des espèces amphotères :

L'eau peut se comporter comme un acide ( $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ) ou comme une base ( $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$ ) au sens de Brönsted : on dit que l'eau est un amphotile ou une espèce amphotère.

Les espèces chimiques qui peuvent se comporter comme l'eau sont également des amphotiles.

**Exemples :**  $H_2PO_4^-$ ;  $HSO_4^-$

### 3. Notion de couple acide/base :

#### a) Exemple du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$ :

Dans l'eau on peut passer de l'une des formes à l'autre :

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \Rightarrow CH_3COOH$  est un acide de Brönsted et  $CH_3COO^-$  est sa base conjuguée.

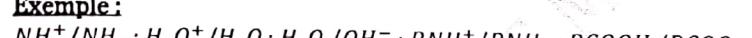
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \Rightarrow CH_3COO^-$  est une base de Brönsted et  $CH_3COOH$  est son acide conjugué

On dit que  $CH_3COOH$  et  $CH_3COO^-$  sont des espèces conjuguées ou qu'elles forment un couple acido-basique noté :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

#### b) Généralisation :

A tout acide correspond une base conjuguée et à toute base correspond un acide conjugué. L'acide et sa base conjuguée ou l'inverse forment un couple acido-basique noté : Acide/Base

**Exemple :**



### III- Constante d'acidité d'un couple Acide/Base :

#### 1. Expression :

##### a) Exemple du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$ :

Considérons l'équilibre :  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ .

On définit la constante de réaction de cet équilibre par :  $K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$ , or  $[H_2O] = cte$ .

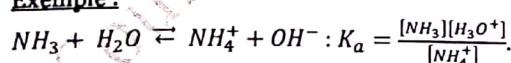
On définit la constante de réaction réduite encore appelée constante d'acidité notée  $K_a$  du couple

$CH_3COOH/CH_3COO^-$  par :  $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ .

#### b) Généralisation :

Pour un couple Acide/Base la constante d'acidité s'écrit :  $K_a = \frac{[Base][H_3O^+]}{[Acide]}$ .

**Exemple :**



**Remarque :**

On définit le  $pK_a$  d'un couple Acide/Base par :  $pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$ .

**Exercice d'application :** Toutes les solutions sont à 25°C. On dissout une masse  $m=12g$  d'acide éthanoïque pur dans l'eau de façon à obtenir une solution A de volume  $V = 2L$  et de  $pH = 2,9$ .

1 Calcule la concentration molaire volumique de la solution A.

2 Vérifie que l'acide éthanoïque est faible en solution puis donne son équation de dissociation avec l'eau.

3 Calcule les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution A.

4 Détermine le  $K_a$  et le  $pK_a$  du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

**2. pH d'une solution d'acide ou de base faible :**

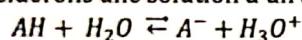
On a :  $pH = -\log[H_3O^+]$  avec  $K_a = \frac{[Base][H_3O^+]}{[Acide]}$   $\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a[Acide]}{[Base]} \Rightarrow$

$$pH = -\log\left(\frac{K_a[Acide]}{[Base]}\right) = -\log K_a - \log\left(\frac{[Acide]}{[Base]}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$$

**Conséquences :**

— **Cas d'une solution d'acide faible :**

Considérons une solution d'un acide faible AH de concentration molaire C faiblement ionisé.



$t=0 \text{ C}$

$t_f \quad C-x \quad x \quad x$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (1)$$

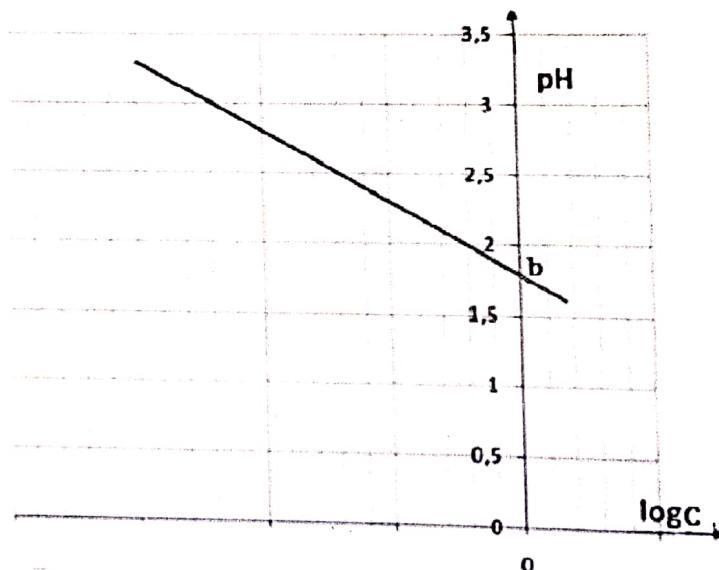
$$\text{E.E.N : } [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \text{ or } [OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] \quad (2)$$

$$\text{E.C.M : } [A^-] + [AH] = C \Rightarrow [AH] = C - [A^-] \text{ or l'ionisation est faible} \Rightarrow [A^-] \ll C \Rightarrow [AH] = C \quad (3)$$

$$(2) \text{ et } (3) \text{ dans } (1) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[H_3O^+]}{C}\right) = pK_a + \log[H_3O^+] - \log C \Rightarrow pH - \log[H_3O^+] = pK_a - \log C$$

$$\Rightarrow 2pH = pK_a - \log C \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$$

**Remarque :** La courbe  $pH = f(\log C)$  permet de déterminer le  $pK_a$  du couple AH/A<sup>-</sup>.

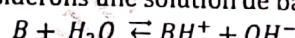


Graphiquement on a une droite d'équation  $pH = a \log C + b$

Par identification on  $\frac{1}{2}pK_a = b \Rightarrow pK_a = 2b$

— **Cas d'une solution de base faible :**

Considérons une solution de base faible de concentration molaire C faiblement ionisé.



$t=0 \text{ C}$

$t_f \quad C-x \quad x \quad x$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) \quad (1)$$

$$\text{E.E.N : } [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \Rightarrow [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \text{ or } [OH^-] \gg [H_3O^+] \Rightarrow [BH^+] = [OH^-] \quad (2)$$

$$\text{E.C.M : } [B] + [BH^+] = C \Rightarrow [B] = C - [BH^+] \text{ or l'ionisation est faible} \Rightarrow [BH^+] \ll C \Rightarrow [B] = C \quad (3)$$

$$(2) \text{ et } (3) \text{ dans } (1) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{C}{[OH^-]}\right) = pK_a + \log C - \log[OH^-] \text{ or } [OH^-] = \frac{K_E}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log C - \log\left(\frac{K_E}{[H_3O^+]}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log C - \log K_E + \log[H_3O^+] \Rightarrow 2pH = pK_a + \log C + pK_E$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a + \log C + pK_E); \text{ à } 25^\circ\text{C} : \Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C)$$

3. Zone de prédominance des formes acide et basique d'un couple :

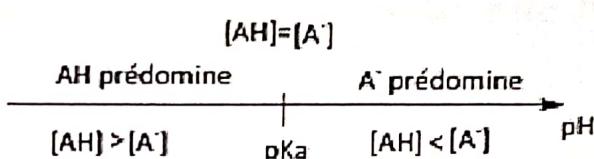
a) Cas d'un couple Acide/Base :

Dans une solution d'acide ou de base faible on a la coexistence des espèces conjuguées. L'une des espèces prédomine si sa concentration est supérieure à celle de l'autre. Ce qui correspond à un intervalle de pH bien déterminé.

Pour le couple  $AH/A^-$  :

- Si  $pH < pK_a$  l'acide  $AH$  prédomine ;
- Si  $pH > pK_a$ , la base  $A^-$  prédomine.

Le diagramme de prédominance s'écrit :

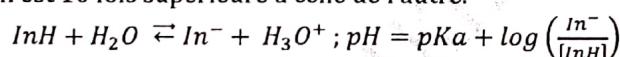


Exemple : Pour le couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$   $pK_a = 4,8$

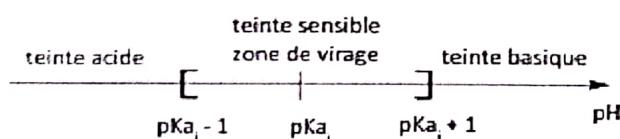
- Si  $pH = 5,4$  la base  $CH_3COO^-$  prédomine ;
- Si  $pH = 3,2$  l'acide  $CH_3COOH$  prédomine

b) Cas d'un indicateur coloré :

Un indicateur coloré est un couple acide/base qu'on peut noter par  $InH/In^-$ . On admet que l'une des formes prédomine si sa concentration est 10 fois supérieure à celle de l'autre.



Le diagramme de prédominance s'écrit :



**IV- Classification des couples Acide/Base – constante de réaction :**

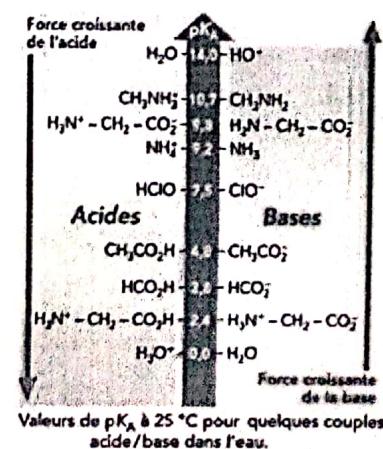
1. Classification des couples Acide/Base :

- Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement un proton
- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton
- Entre deux acides faibles, le plus fort est celui qui appartient au couple ayant le  $K_a$  le plus élevé donc le  $pK_a$  le plus petit.
- Entre deux bases faibles, la plus forte est celle qui appartient au couple ayant le  $pK_a$  le plus élevé donc le  $K_a$  le plus petit.

Exemple :

$CH_3COOH/CH_3COO^-$   $pK_a_1 = 4,8$  et  $K_a_1 = 10^{-4,8}$ ;  $NH_4^+/NH_3$   $pK_a_2 = 9,2$  et  $K_a_2 = 10^{-9,2}$ .

- L'acide  $CH_3COOH$  est plus fort que l'acide  $NH_4^+$  ( $pK_a_1 < pK_a_2 \Rightarrow K_a_1 > K_a_2$ )
- La base  $NH_3$  est plus forte que la base  $CH_3COO^-$  ( $pK_a_2 > pK_a_1 \Rightarrow K_a_2 < K_a_1$ )



Lycee limamou lay

## Sciences Physiques

2. Constante de réaction : La constante de réaction notée  $K_r$  nous permet de déterminer le caractère total ou partiel d'une réaction chimique. La réaction est totale si  $K_r > 10^4$

Considérons les couples suivants :

- $A_1H/A_1^-$  caractérisé par  $Ka_1$  et  $pKa_1$
  - $A_2H/A_2^-$  caractérisé par  $Ka_2$  et  $pKa_2$

Si l'acide  $A_1H$  réagit avec la base  $A_2^-$  on a :  $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$  :

$$K_r = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \times \frac{[A_2H]}{[A_2^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Si l'acide  $A_2H$  réagit avec la base  $A_1^-$  on a :  $A_2H + A_1^- \rightleftharpoons A_2^- + A_1H$

$$K_r = \frac{[A_2^-][A_1H]}{[A_2H][A_1^-]} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} \times \frac{[A_1H]}{[A_1][H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

### Exemples :

- $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$   
Acide            base

$$K_r = \frac{Ka(CH_3COOH/CH_3COO^-)}{Ka(H_3O^+/H_2O)}$$

- $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$   
Base      acid

$$K_r = \frac{Ka(H_2O/OH^-)}{Ka(NH_4^+/NH_3)}$$

### Exercice d'application :

L'étiquette d'un flacon contenant une solution commerciale S<sub>0</sub> de propylamine (ou propan-1-amine) porte les indications suivantes : " densité d=1,475, pourcentage en masse de propylamine pur 20%, masse molaire de propylamine M=59 g/mol "

1. On prépare à partir de  $S_0$  un volume  $V_1=1\text{L}$  de solution  $S_1$  de concentration molaire  $C_1$  50 fois plus faible que celle de  $S_0$ .

  - 1.1. Déterminer le volume  $V_0$  à prélever. Calculer la valeur de  $C_1$ .
  - 1.2. Décrire succinctement le mode opératoire en précisant la verrerie à utiliser.

2. On mesure à  $25^\circ\text{C}$  le pH de la solution  $S_1$  ainsi préparée, on trouve  $\text{pH}=11,8$ .

  - 2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'ionisation de la propylamine dans l'eau.
  - 2.2. Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution  $S_1$  et en déduire le  $\text{p}K_A$  du couple acide/base présent dans  $S_1$ .

3. On considère un composé B isomère de la propylamine.

  - 3.1. Sachant que B est sans action avec le chlorure d'éthanoyle, donner la formule semi-développée et le nom de B.
  - 3.2. On dissout une masse  $m$  de B dans l'eau distillée pour préparer un volume  $V_2=400\text{ mL}$  de solution  $S_2$ . Le pH de la solution  $S_2$  mesuré à  $25^\circ\text{C}$  est  $\text{pH}=11,25$  et la constante  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  a pour valeur  $\text{p}K_A=9,8$ . Déterminer la concentration  $C_2$  de la solution  $S_2$  puis en déduire la valeur de  $m$ .
  - 3.3. En justifiant, classer par basicité croissante la propylamine et B.

## Fin du chapitre

**M.Bakhoum PC : série d'exercices sur acides faibles – bases faibles****Exercice n°1 :**

A partir d'une solution  $S_0$  contenant 1L d'acide éthanoïque de concentration  $C_0=0,1$  mol/L, on prépare des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  diluées respectivement 2 fois, 10 fois et 20 fois.

1. Le pH de la solution de  $S_0$  est égal à 2,9.
  - a. Déterminer la quantité de matière d'ions  $H_3O^+$  présents dans la solution  $S_0$ .
  - b. Comparer la quantité de matière précédente à celle d'acide éthanoïque et conclure.
2. Quelles sont les concentrations  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  ?
3. Le pH des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  vaut respectivement 3; 3,4 et 3,5.
  - a. Déterminer la concentration molaire en ions  $H_3O^+$  présents dans chaque solution diluée.
  - b. Déterminer le coefficient d'ionisation de chaque solution.
  - c. En déduire l'effet de la dilution sur la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

**Exercice n°2 :**

1. Une solution aqueuse d'un acide AH, de concentration molaire  $C=10^{-3}$  mol/L a un pH=4,5.
  - a. L'acide est – il fort ou faible ? Justifier.
  - b. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation avec l'eau.
  - c. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces présentes en solution. En déduire le coefficient d'ionisation.
2. On dissout un volume  $v=2,24$  L de gaz ammoniac  $NH_3$  dans un volume  $V=0,5$  L d'eau.
  - a. Ecrire l'équation de dissolution sachant que l'ammoniac est une base. Calculer la concentration C de la solution d'ammoniac.
  - b. La mesure du pH donne 11,25. La base est – elle faible ou forte ? Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes et en déduire le degré d'ionisation de la solution.

**Exercice n°3 :**

1. Donner la formule brute d'une monoamine primaire saturée dont la molécule contient n atomes de carbone. Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote.
2. L'analyse de 4,5 g de l'amine montre qu'elle renferme 1,4 g d'azote.
  - a) En déduire sa formule moléculaire.
  - b) Donner sa formule développée et son nom. Possède-t-elle un isomère de classe différente ? Justifier.
3. On dissout dans un litre d'eau pure 0,1 mol de l'amine primaire, le pH de la solution est 11,8. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution et en déduire le  $pK_a_1$  du couple acido-basique étudié.
4. La diéthylamine est une monobase faible.
  - a) Donner sa formule semi-développée et écrire l'équation de son interaction avec l'eau.
  - b) Connaissant les  $pK_a$  des couples suivants : couple diéthylamonium / diéthylamine :  $pK_a_2 = 11,8$  ; couple ammonium / ammoniac :  $pK_a_3 = 9,2$ . Classer les différentes bases selon les basicités croissantes et expliquer dans quelle mesure le radical alkyle influe-t-il sur la force des bases.

**Exercice n°4 :**

La fonction amine recouvre un ensemble très étendu de composés organiques azotés dont l'intérêt réside, entre autres, dans l'utilisation qu'on en fait dans l'industrie. La méthylamine et l'éthylamine sont utilisés comme solvants et comme matières premières dans la synthèse des colorants et d'insecticides. Quant à la diéthylamine ou N-éthyléthanamine, de formule brute  $C_4H_{11}N$ , elle est utilisée comme inhibiteur de corrosion dans la fabrication de résines ainsi que dans le domaine pharmaceutique. On pourrait citer bien d'autres utilisations industrielles des amines.

1. Ecrire la formule semi-développée de la diéthylamine. Préciser la classe de l'amine.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de la diéthylamine avec l'eau. Préciser les couples acide-base mis en jeu.

3. La solution obtenue est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier la réponse. Proposer une expérience simple permettant de vérifier cela.

4. On dispose au laboratoire, d'une solution de diéthylamine peu diluée. La concentration molaire volumique de la solution est  $C$ .

4-1 Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes en solution.

4-2 Rappeler l'expression du produit ionique de l'eau  $K_e$  et donner sa valeur à  $25^\circ C$ .

4-3 Quelle relation existe entre le pH de la solution, le  $pK_a$  du couple ion diéthylammonium/diéthylamine, la concentration en diéthylamine et la concentration en ion diéthylammonium dans la solution à l'équilibre ?

4-4 En utilisant des approximations qu'il est légitime de faire, montrer que le pH de solution de diéthylamine peut se mettre sous la forme  $pH = 1/2(pK_e + pK_a - pC)$  ; relation où  $pC = -\log C$ .

Calculer alors le pH d'une solution de diéthylamine à  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. On prendra  $pK_a = 10,5$ .

**Exercice n°5 :**

Une solution aqueuse d'acide 2-bromopropanoïque noté  $HA_1$  de concentration molaire  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> a un pH = 2,2. Une solution aqueuse d'acide 3-bromopropanoïque noté  $HA_2$  de même concentration molaire que la solution précédente a un pH = 2,7.

1) Ecrire les équations-bilan relatives aux actions des deux acides sur l'eau.

2) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque solution.

3) Calculer les coefficients de dissociation  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des deux acides  $HA_1$  et  $HA_2$  dans les solutions étudiées. La comparaison des valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  suffit-elle pour classer les acides  $HA_1$  et  $HA_2$  suivant leur force ?

Justifier la réponse.

4) Calculer  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$  relatifs aux deux couples.

5) On donne le tableau suivant à compléter :

Acide	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA <sub>1</sub>	HA <sub>2</sub>
pK <sub>A</sub>	4,9	1,5	2,2	.....	.....

Classer, par force croissante, les cinq acides. En déduire l'influence sur leur force :

- du nombre d'atomes de brome dans la molécule ;
- de la position des atomes de brome dans la molécule.

**Exercice n°6 :**

On préleve  $V_0 = 10\text{mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_0 = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> ; On ajoute un volume variable  $V$  d'eau distillée.

V (mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,80	3,87
C						
pC = -log C						

1) Proposer un montage pour réaliser cette expérience.

2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3) Soit  $C$  la nouvelle concentration de la solution.

Etablir la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $V_0$  et  $V$ .

4) on mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de  $V$ .

a) Compléter le tableau. Tracer la courbe  $pH = f(-\log C)$  et en déduire l'équation de la courbe obtenue.

b) Mettre cette équation sous la forme  $pH = 1/2(\text{constante} + pC)$ . En déduire la valeur du  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et la constante d'acidité  $K_a$ .

**Exercice n°7 :**

**Partie I :** On veut préparer deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'ammonium, l'autre d'ammoniac, de même concentration molaire volumique  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Ces solutions sont respectivement notées (A) et (B).

1. Quelle masse de chlorure d'ammonium anhydre doit-on dissoudre dans l'eau pour préparer un litre de solution (A) ?

2. Pour préparer la solution d'ammoniac, on dispose d'une solution mère de concentration  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le volume de cette solution mère à préparer pour obtenir  $200\text{mL}$  de solution (B).

3. Parmi le matériel suivant, qu'utiliserez-vous pour préparer la solution (B) ?

Béchers gradués de  $250\text{mL}$  ; éprouvettes graduées de  $250\text{mL}$  ; fioles jaugées de  $250\text{mL}$ ,  $200\text{mL}$ ,  $100\text{mL}$  ; pipettes jaugées de  $20\text{mL}$ ,  $10\text{mL}$ ,  $5\text{mL}$  ; poire aspirante (propipette).

4. Quelles précautions particulières prendriez-vous au cours de cette opération ?

**Partie II :** On mélange un volume  $V_A = 10\text{mL}$  de la solution (A) et un volume  $V_B = 20\text{mL}$  de la solution (B). Le pH du mélange est égal à 9,6.

1. a) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans le mélange en négligeant les espèces ultraminoritaires.

b) Exprimer le rapport de la concentration de la base à la concentration de son acide conjugué en fonction des volumes  $V_A$  et  $V_B$  mélangés.

2. On admettra que le résultat précédent reste valable tant que  $0,1 < \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < 10$ . Différents mélanges des

solutions (A) et (B) sont réalisés. On mesure à chaque fois leur pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$V_A (\text{mL})$	20	20	20	20	5	10	15
$V_B (\text{mL})$	5	10	15	20	20	20	20
pH	8,70	9,00	9,18	9,30	9,90	9,60	9,43

a. Pour chaque mélange, calculer le rapport de la concentration de la base à la concentration de son acide conjugué, soit  $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$ .

b. Tracer sur papier millimétré la courbe :  $pH = f(\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]})$ . Echelles : en abscisses 1 cm pour 0,1 unité de  $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$  et en ordonnées 1 cm pour 0,1 unité de pH. On placera  $pH = 8,5$  à l'origine des axes.

3. Utiliser la courbe pour trouver :

a. La relation entre le pH et  $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$ .

b. La constante d'acidité ( $K_a$ ) du couple ion ammonium/ammoniac.

#### Exercice n°8 :

On dissout 0,1 mole de chlorure d'ammonium dans l'eau pure, de façon à obtenir 1 litre de solution ; le pH de la solution obtenue est égal à 5,1.

1. Calculer les concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$ , des espèces chimiques présentes dans cette solution ; en déduire le  $pK_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

2. On dissout dans l'eau pure un acide faible, l'hélianthine, dont on schématisé la formule par  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ .

3. Ecrire l'équation de cette réaction avec l'eau.

a) Le  $pK_a$  du couple correspondant à l'hélianthine est 3,5. Comparer la force de l'acide  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$  à celle de l'acide du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

b) La forme acide du couple correspondant à l'hélianthine donne à la solution une couleur rose si sa concentration est au moins 10 fois supérieure à celle de la forme basique.

La forme basique du couple correspondant à l'hélianthine donne à la solution une couleur jaune si sa concentration est au moins 10 fois supérieure à celle de la forme acide.

En agissant sur le pH de la solution de l'hélianthine, on peut faire varier la concentration des deux formes acide et basique en présence.

Déterminer pour quelles valeurs du pH la solution de l'hélianthine a d'une part, la coloration nette de la forme basique et d'autre part la coloration nette de la forme basique.

On rappelle que le pka d'un couple acide base donnée est indépendant de la présence d'autres espèces chimiques.

4. On ajoute à la solution de chlorure d'ammonium étudiée quelques gouttes de la solution d'hélianthine.

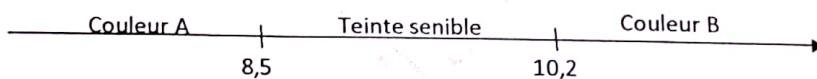
Le pH de cette solution n'est pas modifié par cette adjonction. Quelle est la couleur observée ?

**Exercice n°9 :**

1. On considère une solution  $S_0$  d'ammoniac de concentration  $C_0 = 0,01 \text{ mol/L}$  et de  $\text{pH} = 10,6$ .
  - 1.1. Montrer que l'ammoniac est une base faible.
  - 1.2. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.
  - 1.3. En supposant que l'ammoniac est faiblement ionisé montrer que  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_0)$ .
  - 1.4. En déduire la valeur du pka du couple acide/base correspondant à l'ammoniac.
2. On mesure le pH pour différentes solutions d'ammoniac obtenues par dilution de la solution  $S_0$ , les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
$C(\text{mol/L})$	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$
pH	10,6	10,25	10,34	10,40	10,52	9,6
$\log C$						

- 2.1. Compléter le tableau et tracer la courbe  $\text{pH} = f(\log C)$ .
- 2.2. Montrer, en exploitant la courbe, que l'on peut écrire :  $\text{pH} = A \log C + B$ , où A et B des constantes que l'on déterminera.
- 2.3. Retrouver la valeur du pka du couple acide/base correspondant à l'ammoniac à partir de la courbe.
3. Un indicateur coloré a une zone de virage :



On ajoute quelques gouttes de cet indicateur à un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$ .

- 3.1. Préciser la coloration de l'indicateur dans la solution  $S_0$ .
- 3.2. Quel est le volume minimal d'eau à ajouter à la solution  $S_0$  qui permet d'observer un changement de couleur ? Quelle est la nouvelle coloration ?
- 3.3. Retrouver ce résultat à partir de la courbe.

**Exercice n°10 :**

On dispose d'une solution commerciale d'un monoacide  $\text{RCOOH}$  de densité  $d$ , de pourcentage massique  $p\%$  et de masse molaire moléculaire  $M$ .

- 2.1. Montrer que la concentration  $C_0$  de la solution commerciale est donnée par la relation :  $C_0 = \frac{10pd}{M}$
- 2.2. On préleve un volume  $V_0$  de cette solution commerciale et on lui ajoute un volume  $V_e$  d'eau, on obtient ainsi une solution de concentration  $C$ . Exprimer  $C$  en fonction de  $C_0$ ,  $V_0$  et  $V_e$ .
- 2.3. La mesure du pH des différentes solutions de concentration  $C$  ainsi préparées à partir d'un volume  $V_e$  d'eau variable a donné le tableau de mesures suivant :

pH	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7
$C(10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	100	40	25	16	10	6,3	4,0	2,5
$-\log C$								

- 2.3.1. Recopier le tableau, le compléter et tracer le graphique  $\text{pH} = f(-\log C)$

Echelle : 5 cm pour une unité de  $(-\log C)$  et 2,5 cm pour une unité de pH.

- 2.3.2. En déduire l'équation numérique de la courbe (c'est-à-dire la relation reliant pH à  $-\log C$ ).
- 2.4. L'acide  $\text{RCOOH}$  est faiblement dissocié.

2.3.1 Montrer que :  $\frac{[H_3O^+]}{[RCOOH]} = \frac{10^{pH}}{C}$ .

2.4.2. On admettra que l'égalité précédente est utilisable dans tous les domaines d'étude. Etablir la relation entre le pH, la constante pKa du couple auquel appartient l'acide et logC.

Cette relation est-elle en accord avec l'équation numérique trouvée à la question 2.3.2 ? Si oui, en déduire la valeur de la constante pKa.

2.4.3. Identifier l'acide parmi les composés donnés dans le tableau suivant:

Acide	Acide 2-chloroéthanoïque	Acide méthanoïque	Acide éthanoïque
pKa	2,9	3,8	4,8

### Exercice n°11

On désigne par  $A_1H$  l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$ , par  $A_1^-$  sa base conjuguée ;  $A_2H$  l'acide chloroéthanoïque  $CH_2ClCOOH$ , par  $A_2^-$  sa base conjuguée ; par  $A_3H$  l'acide dichloroéthanoïque  $CHCl_2COOH$ , par  $A_3^-$  sa base conjuguée et par  $A_4H$  l'acide trichloroéthanoïque  $CCl_3COOH$ , par  $A_4^-$  sa base conjuguée.

a) Le pH d'une solution aqueuse de  $A_1H$  de concentration molaire  $C_1 = 0,01\text{ mol/l}$  vaut  $pH_1 = 3,4$ . Montrer par calcul que l'acide éthanoïque  $A_1H$  est un acide faible. En déduire sa constante d'acidité  $K_{a_1}$  et son pKa<sub>1</sub>.

b) Dans une solution aqueuse de  $A_3H$  dont le pH a pour valeur  $pH_3 = 1,3$ , les concentrations molaires des espèces conjuguées  $A_3H$  et  $A_3^-$  sont égales. En déduire donc la constante d'acidité  $K_{a_3}$  et le pKa, noté pKa<sub>3</sub>, du couple acide base  $A_3H/A_3^-$ .

c) Dans une solution aqueuse de  $A_4H$  de pH égale à  $pH_4 = 1$ , le coefficient de dissociation  $\alpha = 67\%$ . En déduire que l'acide  $A_4H$  est un acide faible et calculer la constante d'acidité  $K_{a_4}$  et le pKa, noté pKa<sub>4</sub>, du couple  $A_4H/A_4^-$ .

2- L'étude quantitative d'une solution aqueuse de  $A_2H$  montre que le pKa du couple  $A_2H/A_2^-$  est égal à pKa<sub>2</sub> = 2,9

a) Dresser un tableau permettant de classer les quatre acides et les quatre bases conjuguées. Que remarque-t-on

b) Préciser l'influence sur les propriétés acides du remplacement de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène du groupe méthyle  $-CH_3$  par 1, 2 ou 3 atomes de chlore.

### Exercice n°12 :

1.1. Donner les noms et classes des alcools saturés ayant chacun trois atomes de carbone.

1.2. On réalise une oxydation ménagée catalytique mais totale dans le dioxygène de l'air un mélange de ces deux alcools. On obtient deux organiques dont l'un à un caractère acide.

a) Ecrire les équations bilan d'oxydation ménagée catalytique.

b) Donner les formules semi-développées et les noms des corps organiques obtenus.

1.3. On isole l'acide AH obtenu, on le dilue dans l'eau de façon à obtenir 2 L de solution. Le pH de cette solution de concentration molaire Ca est égal à 3.

a) Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite lors de la dilution, et donner les noms des espèces chimiques obtenues.

b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques ioniques en solution. En déduire la concentration molaire Ca sachant que la constante pKa de l'acide AH obtenu est égale à 4,9.

c) Quelle masse d'acide a été obtenue lors de l'oxydation ménagée de l'un des alcools ?

d) Quelle est la composition en masse du mélange initial des deux alcools sachant que l'on n'est parti d'une masse de mélange  $m = 15\text{ g}$  ?

1.4. On considère le tableau suivant qui regroupe six acides carboxyliques dont l'acide AH étudié ci-dessus :

Acide	Acide méthanoïque	Acide éthanoïque	Acide AH	Acide 2-chloro propanoïque	Acide 3-chloro propanoïque	Acide dichloro éthanoïque
pKa	3,8	4,8	4,9	2,4	4	1,3

a) Classer par force croissante, les six acides carboxyliques consignés sur le tableau.

b) Donner quatre conclusions relatives à l'influence de la substitution en atome de chlore et de sa position d'une part et d'autre part du nombre d'atome de chlore et de carbone dans la molécule sur la force d'un acide carboxylique.

**Fin de la série**

## Chapitre VIII : Réaction entre un acide faible et une base forte (vice versa), dosage, effet tampon

### I- Réaction entre un acide faible et une base forte:

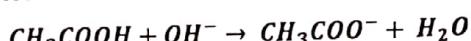
#### 1. Caractère de la réaction :

##### a) Exemple de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium :

Faisons réagir une solution d'acide éthanoïque avec une solution d'hydroxyde de sodium.

On donne :  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$  ; ;  $pK_a(H_2O/OH^-) = 14$

L'équation bilan de la réaction s'écrit :



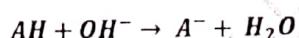
Pour déterminer le caractère total ou partiel de la réaction, on calcule la constante de réaction

$$Kr = \frac{K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)}{K_a(H_2O/OH^-)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 1,58 \cdot 10^9$$

$Kr = 1,58 \cdot 10^9 > 10^4 \Rightarrow$  la réaction est totale.

#### b) Généralisation :

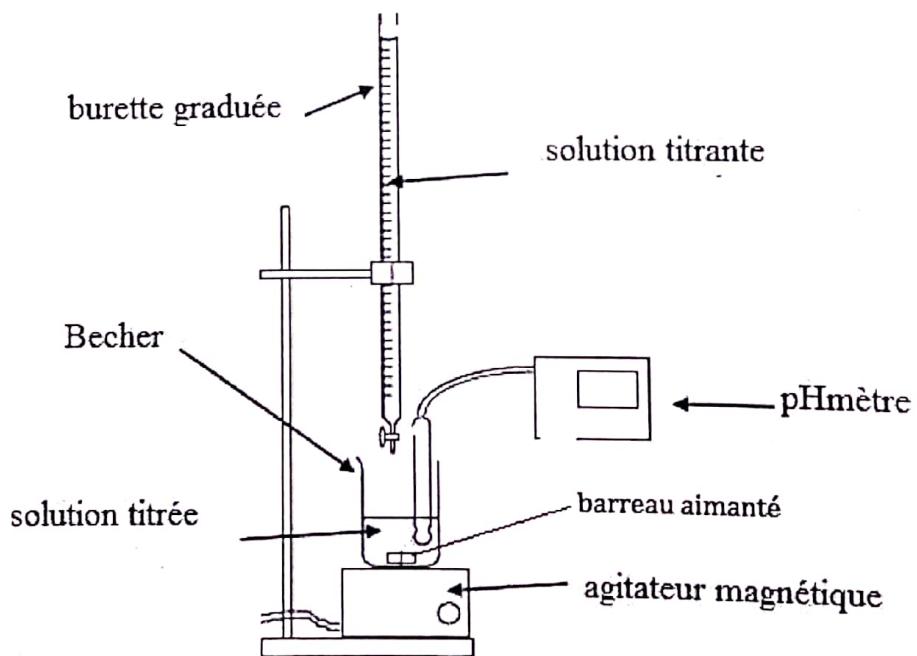
La réaction entre un acide faible AH et une base forte est toujours totale et se résume en une réaction entre l'acide et les ions  $OH^-$  de la base forte.



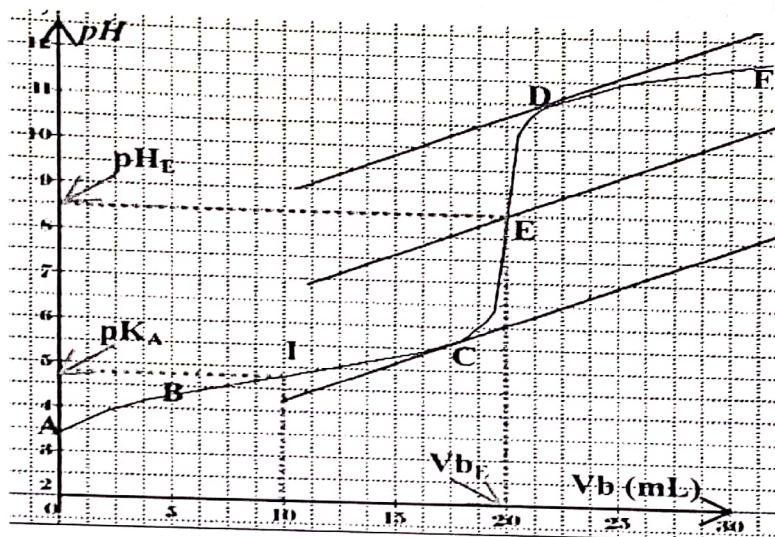
$$Kr = \frac{K_a(AH/A^-)}{K_a(H_2O/OH^-)} > 10^4 \Rightarrow$$
 la réaction est totale.

#### 2. Dosage d'un acide faible par une base forte :

##### a) Schéma du dispositif du dosage :



— Allure de la courbe de dosage :  
C'est la courbe  $pH = f(V_B)$  traduisant les variations du pH en fonction du volume de base versé.



— Caractéristiques de la courbe :

La courbe change deux fois de sens de concavité donc elle présente deux points d'inflexion :

- ✓ **Le point d'équivalence E :** situé entre C et D, caractérisé par une valeur du  $pH > 7$  (solution basique à l'équivalence) et où on a l'égalité :  $n_{AH} = n_{OH^-} \Rightarrow C_A V_A = n_{OH^-} \Rightarrow C_A = \frac{n_{OH^-}}{V_A}$ .
- ✓ **Le point de demi-équivalence I :** situé entre B et C caractérisé par une valeur du  $pH = pK_A$  du couple de l'acide faible.

Remarque :

Dans le cas d'un dosage colorimétrique le point équivalent peut être repéré par un indicateur coloré convenable c'est - à - dire un indicateur coloré dont la zone de virage encadre la valeur du pH à l'équivalence.

Exercice d'application :

On dose un volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide méthanoïque de concentration  $C_A$ , en y versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les deux solutions. Calculer la constante de réaction  $K_r$ . Conclure. On donne  $pK_A (\text{HCOOH}/\text{HCOO}) = 3,7$   $pK_A (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$  et  $pK_a (\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$ .

2) Le point équivalent a pu être déterminé expérimentalement, soit E ( $V_{BE} = 10 \text{ mL}$ ;  $pH_E = 8,2$ ).

a) Déterminer la concentration  $C_A$  de la solution d'acide méthanoïque.

b) En justifiant, préciser si le mélange obtenu à l'équivalence, est acide, basique ou neutre.

3) On indique les zones de virage des indicateurs colorés suivants : hélianthine (3,1 ; 4,4) ; bleu de bromothymol (6,0 ; 7,6) ; phénophthaléine (8,1 ; 10).

a) Rappeler la signification de « virage » d'un indicateur coloré.

b) Indiquer, en justifiant l'indicateur coloré le plus approprié, pour repérer le point d'équivalence du dosage réalisé.

4) a) Evaluer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution initiale de l'acide méthanoïque de  $pH = 2,4$ .

b) Quelle valeur du  $pK_A$  du couple de l'acide méthanoïque en déduit-on ? Comparer cette valeur calculée à celle qui est donnée à la question 1.

5) A partir de quelques points particuliers que l'on précisera ébaucher la courbe  $pH = f(V_B)$ .

## Sciences Physiques

## Réaction entre un acide fort et une base faible

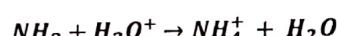
## 1. Caractère de la réaction :

## a) Exemple de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniac :

Faisons réagir une solution d'acide chlorhydrique avec une solution d'ammoniac.

On donne :  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  ;  $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$

L'équation bilan de la réaction s'écrit :



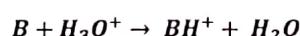
Pour déterminer le caractère total ou partiel de la réaction, on calcule la constante de réaction

$$Kr = \frac{K_a(H_3O^+/H_2O)}{K_a(NH_4^+/NH_3)} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 1,58 \cdot 10^9$$

$Kr = 1,58 \cdot 10^9 > 10^4 \Rightarrow$  la réaction est totale.

## b) Généralisation :

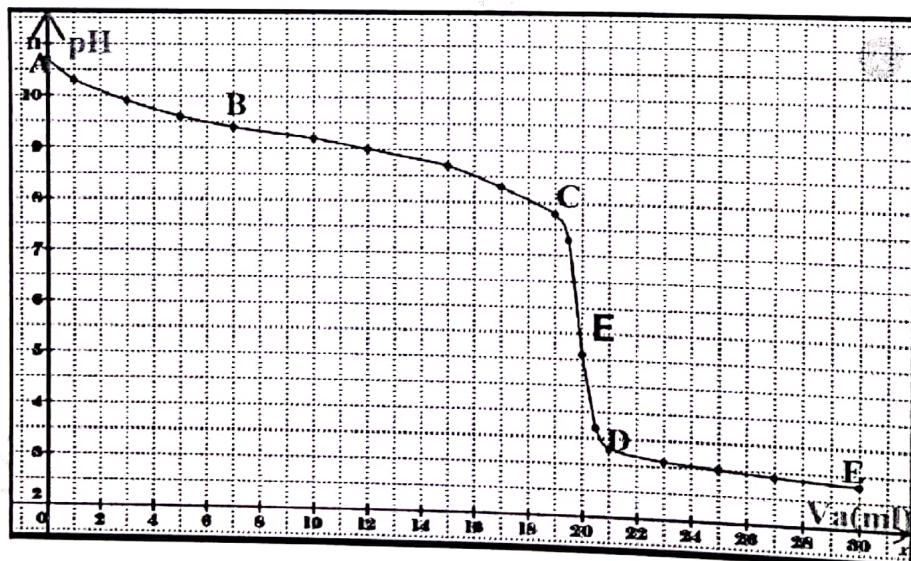
La réaction entre une base faible B et un acide fort est toujours totale et se résume en une réaction entre la base et les ions  $H_3O^+$  de l'acide fort.



$Kr = \frac{K_a(H_3O^+/H_2O)}{K_a(BH^+/B)} > 10^4 \Rightarrow$  la réaction est totale.

## 2. Dosage d'une base faible par un acide fort :

## — Allure de la courbe de dosage :



## — Caractéristiques de la courbe :

La courbe change deux fois de sens de concavité donc elle présente deux points d'inflexion :

- ✓ **Le point d'équivalence E** : situé entre C et D, caractérisé par une valeur du  $pH < 7$  (solution acide à l'équivalence) et où on a l'égalité :  $n_B = n_{H_3O^+} \Rightarrow C_B V_B = n_{H_3O^+} \Rightarrow C_B = \frac{n_{H_3O^+}}{V_B}$ .
- ✓ **Le point de demi-équivalence I** : situé entre B et C caractérisé par une valeur du  $pH = pK_a$  du couple de la base faible.

L'éthanamine ou éthylamine, de formule  $C_2H_5NH_2$ , est un composé organique azoté. Elle est utilisée comme solvant et comme matière première dans la synthèse de colorants et d'insecticides. On se propose de vérifier que l'éthanamine est une base faible et de réaliser le dosage acido-basique d'une solution d'éthanamine.

### 2.1. Basicité de l'éthanamine.

Dans une première expérience, on mesure le pH d'une solution aqueuse d'éthanamine de concentration molaire volumique  $C_b = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On trouve  $\text{pH} = 11,4$ .

2.1.1 Ces données prouvent-elles que l'éthanamine est une base faible ? Justifier la réponse.

2.1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'éthanamine avec l'eau.

2.1.3. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse d'éthanamine et déterminer leurs concentrations molaires volumiques. En déduire le  $pK_a$  du couple  $C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$

Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$

### 2.2. Etude du dosage de l'éthanamine.

Dans une deuxième expérience, on effectue le dosage pH-métrique d'un volume  $V_b' = 50 \text{ cm}^3$  de la solution d'éthanamine précédente par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient le tableau de mesures suivant :

$V_a (\text{cm}^3)$	0	4	8	12	16	20	24	26	27	28	29	30	31
pH	11,4	11,20	11,05	10,90	10,75	10,55	10,30	10,15	10,05	9,95	9,85	9,65	9,45
	32	32,2	32,5	32,7	33	34	35	36	38	40	44	48	
	8,95	8,75	6,45	4,30	3,90	3,45	3,20	3,10	2,90	2,80	2,60	2,50	

2.2.1. Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.

2.2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage.

2.2.3. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$ . Echelles : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour  $2 \text{ cm}^3$ .

2.2.4. Déterminer graphiquement le point d'équivalence  $E (V_{aE}, \text{pH}_E)$ .

2.2.5. Quelle valeur de la concentration molaire volumique de la solution d'éthanamine peut-on déduire de cette expérience ? Comparer avec la valeur indiquée en 2.1.

### III- Solution tampon :

#### 1. Effet tampon :

L'analyse des deux courbes précédentes montre qu'au voisinage des points de demi - équivalence on a une faible variation du pH : c'est l'effet tampon. La zone qui entoure le point de demi - équivalence est appelée zone tampon.

#### 2. Définition :

Une solution tampon est une solution formée d'un mélange équimolaire d'acide faible et de sa base conjuguée ou de base faible et de son acide conjugué. Le pH d'une telle solution est égal au  $pK_a$  du couple correspondant.

#### Remarque :

La solution peut être considérée comme une solution tampon si  $\text{pH} \approx pK_a$  c'est si  $0,2 \leq \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \leq 5$ .

#### 3. Caractéristiques d'une solution tampon :

Le pH d'une solution tampon varie peu lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte ou lors d'une dilution modérée.

#### 4. Préparation d'une solution tampon :

Pour préparer une solution tampon on peut :

➤ Réaliser un mélange équimolaire entre un acide faible et sa base conjuguée en mélangeant  $n$  moles de l'acide avec  $n$  moles de la base :  $\begin{cases} n_A = n_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_A V_A = C_B V_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases}$

➤ Faire réagir un acide faible avec une base forte jusqu'à la demi - équivalence en mélangeant  $2n$  moles de l'acide avec  $n$  moles de la base :  $\begin{cases} n_A = n_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_A V_A = C_B V_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases}$

➤ Faire réagir une base faible avec un acide fort jusqu'à la demi - équivalence en mélangeant  $2n$  moles de la base avec  $n$  moles de l'acide :  $\begin{cases} 2n_A = n_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2C_A V_A = C_B V_B \\ V_A + V_B = V_T \end{cases}$

Fin du chapitre

## M. Bakhoun PC : série d'exercices sur les solutions tampons

### Exercice n°1

Un professeur de lycée cherche à faire identifier un acide carboxylique par un groupe d'élèves de son établissement. Pour cela il fait dissoudre 7,43 g de l'acide, noté AH, dans 1 L d'eau pure. De la solution ainsi préparée, les élèves prélèvent un volume  $V = 20 \text{ mL}$ , qu'ils dosent avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . En notant  $V_b$  le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé dans la solution d'acide, ils obtiennent le tableau de mesures suivant, dans les conditions standard :

$V_b (\text{mL})$	0	1	2	3	6	10	12	15	17	19
pH	3,0	3,7	4,0	4,2	4,5	4,9	5,1	5,3	5,6	6,2

$V_b (\text{mL})$	19,5	20	20,5	21	23	25	27	30
pH	6,5	8,7	11,0	11,3	11,8	12,0	12,1	12,2

Noms	pKa du couple
Acide chloroéthanoïque	2,87
Acide benzoïque	4,20
Acide propionique	4,90
Acide méthanoïque	3,80

1.1 Faire le schéma annoté du dispositif expérimental permettant de réaliser le dosage de la solution d'acide.

1.2 Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide AH et la solution d'hydroxyde de sodium.

1.3 Tracez la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  : Echelles : en abscisses 1cm pour 2 mL ; en ordonnées 1cm pour 1 unité de pH.

1.4 Déterminer la concentration de la solution de l'acide carboxylique AH et le pKa du couple AH/A<sup>-</sup>.

1.5 En déduire la masse molaire et la formule brute de l'acide AH.

1.6 Le professeur donne aux élèves un extrait d'une liste d'acides avec les pKa des couples correspondants. Identifier l'acide AH à partir des informations du tableau. Ce résultat est-il en accord avec la formule brute trouvée à la question 1.5 ?

### Exercice n°2 :

#### Données :

- Masse volumique du vinaigre :  $\rho_v = 1,02 \text{ g/mL}$
- Masse volumique de l'acide éthanoïque pur :  $\rho_A = 1,05 \text{ g/mL}$
- Masse molaire de l'acide éthanoïque :  $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Dans cet exercice, les solutions considérées sont prises à 25°C.

Lycéen passionné par la chimie, un élève se pose beaucoup de questions...

5-1). L'élève se demande si deux solutions d'acides différents, mais de même concentration, ont le même pH. Il dispose d'une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)  $S_1$  et d'une solution d'acide éthanoïque  $S_2$  de même concentration en soluté apporté  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il mesure un pH de 2,0 pour  $S_1$  et un pH de 3,4 pour  $S_2$ .

Déterminer la concentration des ions hydronium dans chacune des solutions.

5-2). L'élève veut connaître le comportement des solutions  $S_1$  et  $S_2$  par rapport à la dilution.

5-2-1). Décrire le mode opératoire pour préparer avec précision au laboratoire 100 mL de solution fille diluée 10 fois à partir d'une solution mère. La mesure du pH des solutions filles obtenues donne 3,0 pour l'acide chlorhydrique et 3,9 pour la solution d'acide éthanoïque.

5-2-2). Dans la solution obtenue après dilution, dans chaque cas, la concentration des ions hydronium a-t-elle été divisée par 10 ? Justifier.

5-3). L'élève découvre une relation remarquable entre les concentrations d'espèces chimiques en solution ...

5-3-1). Pour la solution d'acide éthanoïque  $S_2$  de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer la valeur du rapport

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

5-3-2). Aux incertitudes expérimentales près, on constate que l'on obtient la même valeur pour la solution diluée 10 fois. Quel nom donne-t-on à cette valeur caractéristique du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ?

5-4). L'élève lit sur une bouteille de vinaigre l'indication pourcentage massique : « 7,0% d'acidité ». Il se demande si l'indication est la bonne.

Pour le savoir, il considère le vinaigre comme une solution aqueuse d'acide éthanoïque et procède à un titrage pH-métrique de  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de vinaigre dilué 10 fois par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration en ions hydroxyde  $c_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il note ses résultats expérimentaux :

- Volume de soude versé à l'équivalence :  $V_{BE} = 23,8 \text{ mL}$
- pH à l'équivalence :  $\text{pH}_E = 8,4$ .

5-4-1). Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.

Cours à domicile : 77 550 04 15

## Sciences Physiques

6.2) Donner, en la justifiant, l'expression de la concentration  $c_1$  en acide éthanoïque du vinaigre dilué 10 fois en fonction de  $V_1$ ,  $c_B$  et  $V_{BE}$ . Calculer  $c_1$ .

5-4-3). En déduire la concentration  $c_0$  du vinaigre en acide éthanoïque.

5-4-4). Montrer que la masse  $m_a$  d'acide éthanoïque dissous dans 1,00 L de vinaigre est  $m_a = 71,4$  g.

5-4-5). En déduire le volume  $V_a$  d'acide éthanoïque pur correspondant à cette masse  $m_a$ .

5-4-6). D'après les résultats obtenus, l'indication sur la bouteille correspond-elle au pourcentage d'acidité ? Justifier.

## Exercice n°3 :

Un composé organique B a pour formule brute  $C_2H_7N$ .

1. Donner les formules semi-développées possibles, les noms et classes de ces isomères.
2. Une solution aqueuse (S) du composé B de concentration molaire volumique  $C_b = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH égal à 11,8 à 25°C.
  - a) Le composé B est-il une base faible ou une base forte ? Justifier.
  - b) Déterminer par le calcul la valeur du  $pK_a$  du couple acide/base relatif au composé B.
3. Pour vérifier la valeur de ce  $pK_a$  on procède au dosage d'un volume  $V_b = 30 \text{ mL}$  de (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe de variation du pH du milieu réactionnel est représentée ci-dessous.
  - a) Déterminer le point d'équivalence et en déduire ses coordonnées.
  - b) En quoi la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  confirme-t-elle la force de la base explicitée à la question 2a. ?
  - c) Déterminer graphiquement la valeur du  $pK_a$  du couple acide/base relatif au composé B et la comparer à celle déterminer théoriquement à la question 2b.
4. Lors du dosage de la solution (S), on peut repérer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré. Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est le plus approprié pour repérer le point d'équivalence ? (Justification à l'appui).
 

Indicateurs : hélianthine (zone de virage : 3,1 - 4,4) ; B.B.T (zone de virage : 6 - 7,6) ; phénolphtaléine (zone de virage : 8,2 - 10,0).
5. On désire préparer 100 mL d'une solution tampon de  $\text{pH} = pK_a$  un mélangeant un volume  $V'_b$  de la solution (S) avec un volume  $V'_a$  de la solution d'acide chlorhydrique.
  - a) Définir une solution tampon. Donner ses caractéristiques.
  - b) Calculer les valeurs des volumes  $V'_a$  et  $V'_b$ .

## Exercice n°4 :

L'acide ascorbique, de formule brute  $C_6H_8O_6$ , couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes.

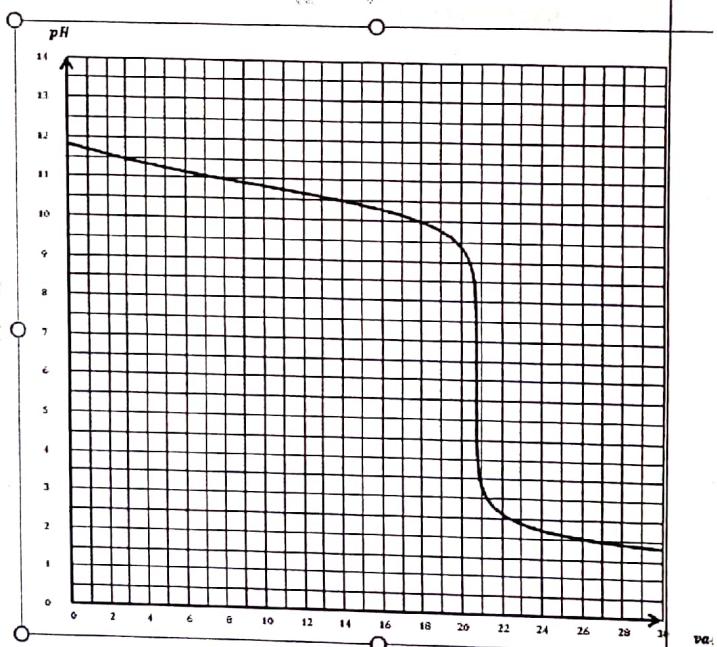
On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume et aider dans le traitement de certains cancers. En pharmacie, il est vendu sous forme de comprimés de « 500 mg ».

1.1 Un élève de terminale S se propose de vérifier l'indication de masse d'un comprimé de « 500 mg » de vitamine C. Pour cela, il dissout un comprimé dans un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  d'eau. Soit  $S_0$  la solution obtenue. Il procède au dosage d'un volume  $v = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  par une solution de soude de concentration  $C_b = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré approprié. Le virage de l'indicateur est obtenu quand le volume de la solution de soude versé est 11,7 mL.

1.1.1 Qu'entend-t-on par indicateur coloré approprié ?

1.1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide ascorbique avec la soude (l'acide ascorbique sera noté AH, sa base conjuguée A<sup>-</sup>)

1.1.3 A l'équivalence, le pH est de 8. Justifier qualitativement le caractère basique de la solution.



1.1.1 Déterminer la concentration  $C_0$  de l'acide dans la solution  $S_0$ , puis la masse d'acide ascorbique présente dans le comprimé. Conclure.

1.2 L'élève lit plus attentivement la notice du médicament et y trouve les indications suivantes : vitamine C tamponnée, acide ascorbique : 247,7 mg, ascorbate de sodium : 281,4 mg, acide ascorbique total : 500 mg

1.2.1 Calculer, à partir des indications de la notice, les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes dans un comprimé.

1.2.2 On admet que les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes à l'équilibre dans la solution obtenue par l'élève sont les mêmes que dans le comprimé.

Ecrire la relation liant le pH de la solution au  $pK_a$  du couple et en déduire la valeur prévisible du pH de la solution  $S_0$ . Quelles propriétés présente la solution  $S_0$ ? Quel est son intérêt ?

1.2.3 Sachant que le pH à l'intérieur de l'estomac est voisin de 1, justifier alors, par le calcul, l'indication « acide ascorbique total : 500 mg » portée sur la notice.

Données :  $pK_a$  du couple  $AH/A^- = 4,1$ ; masses molaires :  $M(AH) = 176 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(ANa) = 198 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Exercice n°5 :

Données :  $M(\text{g.mol}^{-1})$  :  $M(C) = 12$ ;  $M(O) = 16$ ;

$M(H) = 1$ ;  $M(Cl) = 35,5$

$pK_a$  de quelques couples acides - bases :

Couple	$pK_a$
$H_2O/H_3O$	0
$CO_2(\text{dissous})/HCO_3^-$	6,4
$CH_3COO-C_6H_5-COOH$ /ion acétylsalicylate	3,5

L'ensemble des sécrétions gastriques constitue le suc gastrique. Parmi elles, le mucus, l'acide chlorhydrique et le pepsinogène ont un rôle particulier dans la digestion des aliments. La forte acidité du suc gastrique ( $\text{pH}=1$  à 2) est donnée par l'acide chlorhydrique. Un à deux litres d'acide chlorhydrique peuvent être produits chaque jour.

2.1 On prendra pH du suc gastrique égal à 2 pour les applications numériques.

On désire préparer 2 litres d'une solution  $S$  d'acide chlorhydrique de même pH que celui du suc gastrique.

2.1.1 Quelle doit être la concentration  $C$  de cette solution  $S$  ?

2.1.2 Cette solution  $S$  peut être préparée à partir d'une solution commerciale  $S_0$ .

L'étiquette de la solution commerciale porte les indications suivantes : acide chlorhydrique ; densité 1,46 ; pourcentage massique 10%.

Décrire la préparation de la solution  $S$  à partir de  $S_0$  en indiquant le matériel utilisé, le volume à prélever et les précautions à prendre.

2.2 Pour contrecarrer la surproduction d'acide chlorhydrique, on intègre des médicaments appelés antiacides qui neutralisent le surplus d'acide. Ils sont formés de substances basiques.

On considère un antiacide particulier l'Alka Seltzer, formé essentiellement d'hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate de sodium)  $NaHCO_3$ . Cette substance est aussi secrétée par des cellules de la membrane stomacale pour abaisser l'acidité.

On dissout le contenu d'un sachet de l'antiacide dans un verre d'eau et on avale la solution obtenue.

2.2.1 Ecrire l'équation de la dissolution du bicarbonate de sodium solide dans l'eau.

2.2.2 Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions hydronium.

Calculer la constante de la réaction. Conclure.

2.2.3 Quel est le principal inconvénient de l'utilisation de ce médicament pour réguler le pH de l'estomac ?

2.2.4 En réalité, l'Alka Seltzer solide contient en plus de l'hydrogénocarbonate de sodium, de l'acide acétylsalicylique  $CH_3COO-C_6H_5-COOH$ .

a) Donner la formule semi-développée de la base conjuguée de cet acide acétylsalicylique.

b) Lorsqu'on dissout un comprimé d'Alka Seltzer dans l'eau, les espèces  $CH_3COO-C_6H_5-COOH$  et  $HCO_3^-$  sont présentes dans la solution. Qu'observe-t-on ? Ecrire l'équation de la réaction.

#### Exercice n°6 :

Les médicaments sont le plus souvent des acides ou des bases faibles. La concentration de la forme non ionique dépend du  $pK_a$  du médicament et du pH du milieu dans lequel il se trouve. Un acide faible se trouvera essentiellement sous forme non ionisée en milieu acide et son absorption sera favorisée dans l'estomac. A

*Une base basée faible, très fortement ionisée en milieu acide, ne sera pas absorbée au niveau de l'estomac mais sera absorbée au niveau intestinal où le pH est plus élevé.*

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'une solution d'une monobase inconnue par une solution d'un monoacide fort.

1). Avant le démarrage du dosage, la mesure du pH d'un échantillon de cette solution basique donne 10,6.

1-1). Peut-on connaître la concentration inconnue  $C$  de la base avec la valeur du pH ? Justifier votre réponse.

1-2). Faire un schéma annoté du dispositif expérimental du dosage.

2). On procède alors au dosage d'un volume  $V = 10 \text{ mL}$  de la base considérée. La solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire  $C' = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V'$  de la solution ajoutée sont données dans le tableau ci-dessous.

$V' (\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	10	10,5	11	11,8	12,3	13	14	15	16	18
pH	10,6	9,9	9,5	9,1	8,7	8,3	7	3,6	3,3	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5

2-1). Tracer soigneusement la courbe  $\text{pH} = f(V')$

2-2). Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence acido-basique tout en précisant sur le graphe la méthode utilisée. Déduire la concentration  $C$  de la base.

2-3). Montrer que la base ainsi dosée est faible.

3). On propose les valeurs des pka de quelques couples acide/base.

couple acide/base	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
pka	9,3	10,7	4,2

3-1). Donner le nom et la formule brute de la base tout en justifiant votre réponse.

3-2). Ecrire l'équation - bilan de la réaction du dosage. Calculer la constante de réaction.  $\text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})=0$

3-3). Donner la limite de la valeur du pH du mélange réactionnel c'est-à-dire si  $V'$  est très grand par rapport à  $V$ .

### Exercice n°7 :

Données : masses molaires en g mol<sup>-1</sup>  $M(C) = 12$  ;  $M(O) = 16$   $M(H) = 1$ .

2.1 La solucitrine est un médicament indiqué pour le traitement des maux de gorge. Ce médicament contient de l'acide ascorbique de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

On prépare une solution  $S_0$  en dissolvant un comprimé de «solucitrine 500» dans 100 mL d'eau distillée. On prélève 20 mL de cette solution  $S_0$  que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . La mesure du pH du milieu réactionnel a permis d'obtenir le tableau suivant :

$V_b (\text{mL})$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
pH	3,63	3,74	3,83	3,92	4,01	4,10	4,19	4,28
$[\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol L}^{-1})$								
$\frac{1}{V_b} (\text{mL}^{-1})$								

2-1-1 Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'acide ascorbique, noté AH, et la solution d'hydroxyde de sodium, au cours du dosage.

2-1-2 Définir l'équivalence acido-basique.

2-2 On note  $n_a$  la quantité de matière d'acide restant dans le milieu réactionnel,  $v_{bE}$  le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé dans ce milieu réactionnel à l'équivalence.

2-2-1 Etablir la relation  $n_a = C_b (v_{bE} - v_b)$ .

2-2-2 Vous aidant de la relation établie en (2-2-1) exprimer, en fonction de  $v_b$  et  $v_{bE}$  le rapport  $\frac{[AH]}{[A^-]}$

2-2-3 Exprimer ensuite la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $v_b$ ,  $v_{bE}$  et la constante d'acidité  $K_a$  du couple AH/A<sup>-</sup>.

2-3 Exploitation du tableau de valeurs.

2-3-1 Recopier puis compléter le tableau de valeurs.

2-3-2 Tracer la courbe  $[\text{H}_3\text{O}^+] = f\left(\frac{1}{V_b}\right)$

2-3-3 Déterminer, graphiquement, le  $\text{pK}_a$  du couple AH/A<sup>-</sup> ainsi que le volume  $V_{bE}$ .

2-4 Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé de solucitrine. Justifier l'appellation « solucitrine 500 ».

Exercice n°8 :

On introduit 4,83g d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1 litre de solution. Dans un bêcher contenant 30mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . A chaque volume d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau ci-dessous :

$V_b(\text{mL})$	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

- 1) Tracer la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume  $V_b$  de base versé.

Echelles : 1cm pour 5mL d'hydroxyde de sodium versé et 1cm pour 1 unité de pH.

- 2) Déduire graphiquement :

- Une valeur approchée de la concentration molaire volumique  $C_a$  de la solution aqueuse d'acide. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide.
- Le  $pK_a$  du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.
- Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bêcher lorsqu'on a ajouté un volume  $V_b = 28\text{mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium.
- On désire réaliser une solution-tampon de  $\text{pH} = \text{pka}$  et de volume  $V = 266\text{mL}$  à partir de l'acide considéré et de la solution de soude de concentration molaire volumique  $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.
  - Proposer une méthode pour obtenir cette solution-tampon.

Exercice n°9 :

L'acide lactique, de formule  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$  est souvent désigné comme le principal responsable des crampes musculaires des sportifs lors de leurs sprints. On le retrouve dans le lait, le vin.... Dans le lait, les bactéries présentes provoquent, au cours du temps, la transformation d'une partie du lactose en acide lactique. Dans le vin l'acide lactique se forme lors de la fermentation malolactique au cours de laquelle s'opère la décarboxylation de l'acide malique  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ .

- 1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation d'acide lactique dans le vin.

1.2. La présence d'acide lactique dans un lait est un indice de l'état de fraîcheur de ce lait. Plus la concentration d'acide lactique est élevée, moins le lait est frais. Par convention, dans l'industrie agro-alimentaire, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic ( $^{\circ}\text{D}$ ). Un lait bien conservé (lait frais) présente une acidité Dornic inférieure à  $18^{\circ}\text{D}$ , ce qui correspond à une concentration massique de  $1,8\text{g.L}^{-1}$  d'acide lactique dans le lait.

Un laborantin du service d'hygiène se propose de déterminer l'état de fraîcheur d'un lait retrouvé sur le marché. Il dose 20,0 mL du lait, additionnés de 100 mL d'eau distillée, par une solution d'hydroxyde de potassium ( $\text{K}^+;\text{HO}^-$ ) de concentration molaire volumique  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de phénolphthaleïne. Le virage de l'indicateur est obtenu après addition d'un volume  $V_{BE} = 8,4 \text{ mL}$  de base.

- 1.2.1 Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.

1.2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction support de dosage du lait. Montrer, par un calcul, que cette réaction est totale.

1.2.3 Définir l'équivalence acido-basique puis en déduire la concentration massique  $C_m$  en acide lactique du lait étudié. Conclure sur l'état de fraîcheur du lait dosé.

1.2.4 Étant donnée la transformation, au cours du temps, d'une partie du lactose en acide lactique, sur quel facteur cinétique peut-on agir et comment afin d'avoir un lait frais?

1.2.5 En fait le lait étudié a un pH initial égal à 4,9. Dresser un diagramme de prédominance puis dire quelle est la forme acide ou basique du couple acide lactique / ion lactate qui prédomine dans ce lait.

Données :  $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

$\text{pKa}(\text{acide lactique/ion lactate}) = 3,9$  ;  $\text{Ka}(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 10^{-14}$  ;  $\text{Ka}(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1$ .

Cours à domicile : 77 550 04 15

Données : Toutes les solutions sont à la température de 25°C ;  $K_a(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 10^{-14}$  ;  $K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1$  ;  $K_a(\text{acide méthanoïque}/\text{base conjuguée}) = 1,58 \cdot 10^{-4}$

L'acide méthanoïque, de formule  $\text{HCOOH}$ , est secrété comme poison par les fourmis.

2.1 Rappeler, au sens de Bronsted, la définition d'un acide. Donner la formule et le nom de la base conjuguée de l'acide méthanoïque.

2.2 Une solution aqueuse A d'acide méthanoïque a une concentration  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et un  $\text{pH} = 3,25$ .

2.2.1 Définir le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide méthanoïque en solution.

2.2.2 Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque dans la solution considérée.

2.2.3 Peut-on qualifier l'acide méthanoïque d'acide faible ? (Réponse à justifier).

2.3 On verse dans un bécher un volume  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution A. On y ajoute progressivement un volume  $V_b$  d'une solution aqueuse B d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions A et B.

2.4 On note  $V_{bE}$  le volume de la solution B qu'il faut verser dans le volume  $V_a$  de la solution A pour atteindre l'équivalence acido-basique. On verse un volume  $V_b = \frac{1}{2} V_{bE}$  dans le volume  $V_a$  de la solution A. Le mélange ainsi obtenu a un  $\text{pH} = 3,80$ .

2.4.1 Préciser, en justifiant, la nature du mélange ainsi obtenu. Rappeler une propriété caractéristique du mélange.

2.4.2 Donner, justification à l'appui, la valeur du  $\text{pKa}$  du couple acide/base associé à l'acide méthanoïque.

2.5 On se propose de réaliser un mélange de même nature que celui obtenu en 2.4 à l'aide d'une solution  $S_1$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une  $S_2$  de méthanoate de sodium de concentration  $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer les volumes  $V_1$  de  $S_1$  et  $V_2$  de  $S_2$  nécessaires à la réalisation d'un mélange de volume  $V = 100 \text{ mL}$  et de  $\text{pH} = 3,80$ .

**Exercice n°11 :**

Toutes les solutions sont prises à 25°C. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau. On dispose de deux solutions aqueuses de même concentration  $C_A$ , l'une de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (acide fort) et l'autre d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On dose, séparément, un volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+; \text{OH}^-$ ) de concentration  $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On obtient les courbes (1) et (2) du graphique ci-contre.

1. a. Montrer que la courbe (2) correspond au dosage de la solution  $\text{HCl}$ .

b. Ecrire l'équation de la réaction de ce dosage.

c. En exploitant la courbe (2), déterminer  $C_A$ .

2. Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.

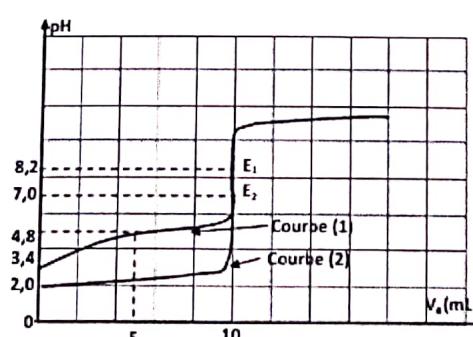
3. a. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.

b. Dresser le tableau d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique.

c. Etablir, en fonction de  $C_A$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , l'expression de  $K_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Calculer la valeur de son  $\text{pKa}$ .

d. En justifiant la réponse, retrouver cette valeur par exploitation de la courbe (1).



## Chapitre IX : Les acides $\alpha$ aminés

### 1- Notion de stéréochimie :

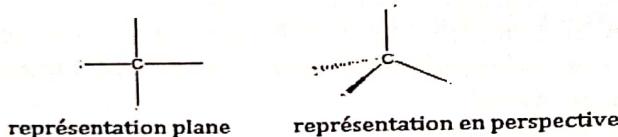
#### 1. Définition :

La stéréochimie est la partie de la chimie qui étudie la façon dont les atomes d'une molécule sont disposés dans l'espace.

#### 2. Carbone asymétrique :

##### — Carbone tétraédrique :

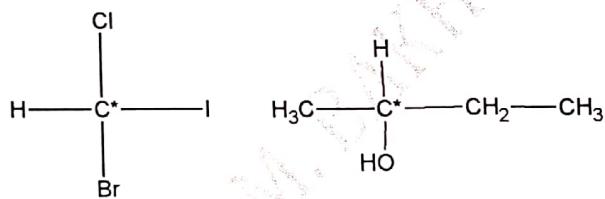
C'est un atome de carbone qui s'engage dans quatre liaisons covalentes simples.



##### — Carbone asymétrique :

C'est un atome de carbone tétraédrique relié à quatre atomes ou quatre groupes d'atomes différents. Il est noté  $C^*$ .

Exemples :

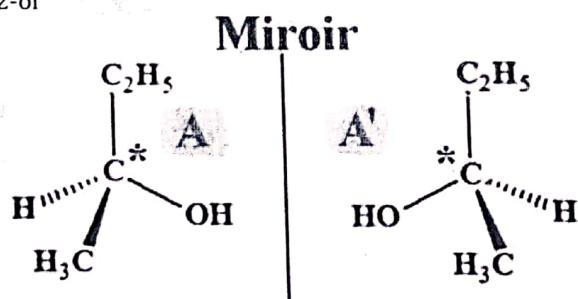


### 3. Notion de chiralité

##### — Définition :

Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image par rapport à un miroir plan.

Exemple : molécule du butan-2-ol



A et A' sont non superposables : la molécule de butan-2-ol est chirale.

##### — Condition de chiralité :

Toute molécule chirale possède un atome de carbone asymétrique.

##### — Isomères optiques ou énantiomères :

On appelle énantiomère deux molécules non superposables et images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan.

##### — Mélange racémique :

C'est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il est optiquement inactif.

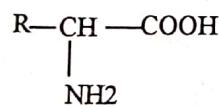
Cours à domicile : 77 550 04 15

*Cours de Chimie TS : M. BAKHOUM L.S.L.L*



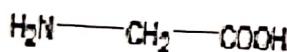
1. Définition :

Les acides α amines sont des composés organiques qui possèdent dans leur structure une fonction acide carboxylique ( $-COOH$ ) et une fonction amine ( $-NH_2$ ) reliées au même atome de carbone. Leur formule générale s'écrit :

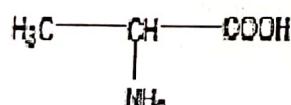


2. Nomenclature :

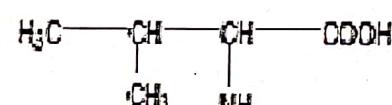
Les acides α amines sont nommés comme les acides carboxyliques. Le groupe ( $-NH_2$ ) est considéré comme un substituant qu'on désigne par amino. Parfois on utilise le nom usuel de l'acide α aminé. Exemples :



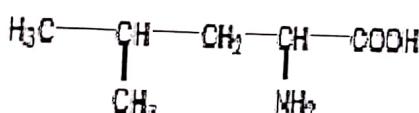
acide 2-amino éthanoïque (glycine)



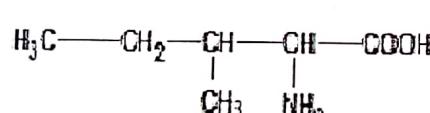
acide 2-aminopropanoïque (alanine)



acide 2-amino-3-méthylbutanoïque (valine)



acide 2-amino-4-méthylpentanoïque (Leucine)



acide 2-amino-3-méthylpentanoïque (isoleucine)

Si R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, la formule générale des acides α aminés s'écrit :  $C_nH_{2n+1}O_2N$  avec  $n \geq 2$ .

3. Stéréochimie des acides α aminés

3.1. Chiralité des acides α aminés :

A l'exception de la glycine toutes les molécules d'acide α aminé possèdent un atome de carbone asymétrique. Elles sont donc sauf la glycine, chirales et peuvent exister sous deux formes énantiomères l'une de l'autre.

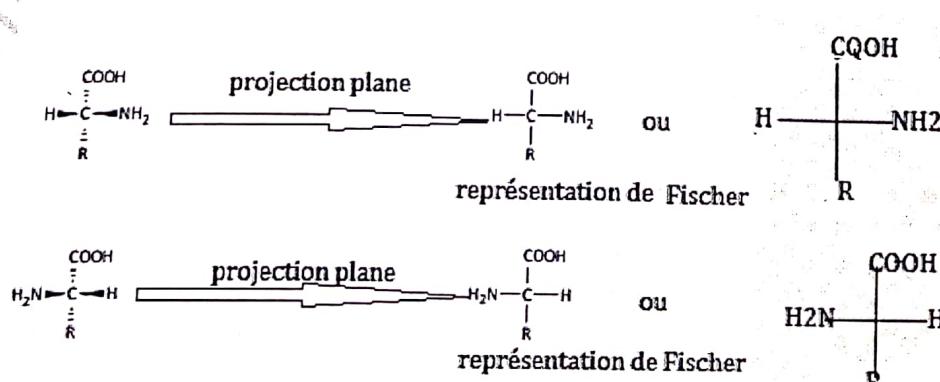
3.2. Représentation de Fischer :

a) Conventions :

La chaîne carbonée, contenant le group -R, est placée dans un plan vertical, le groupe -COOH est toujours en haut et le groupe -R en bas de façon à ce que :

- Les liaisons  $C^* - R$  et  $C^* - COOH$  pointent vers l'arrière ;
- Les liaisons  $C^* - H$  et  $C^* - NH_2$  pointent vers l'avant

Une projection plane de la molécule donne la représentation de Fischer.

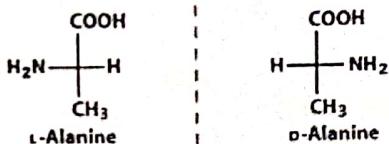




Un acide  $\alpha$  amine est :

- De configuration D si le groupe  $\text{NH}_2$  se projette à droite en représentation de Fischer ;
- De configuration L si le groupe  $\text{NH}_2$  se projette à gauche en représentation de Fischer.

Exemple :



### III- Propriétés acido-basiques des acides $\alpha$ aminés :

#### 1. Les acides $\alpha$ aminés à l'état pur :

Dans une molécule d'acide  $\alpha$  aminé la proximité du groupe  $-\text{COOH}$  (acide) et du groupe  $-\text{NH}_2$  (basique) facilite un transfert d'un proton  $\text{H}^+$  de l'acide vers la base conduisant à la formation d'un ion mixte bipolaire appelé amphion ou zwittérion.

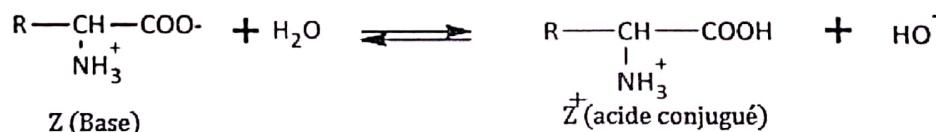


A l'état pur et en solution aqueuse les acides  $\alpha$  aminés se présentent sous forme de zwittérion.

#### 2. Caractère amphotère du zwittérion :

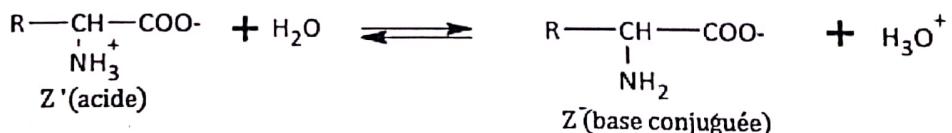
Le zwittérion peut se comporter :

- Comme une base :



On a le couple  $\text{Z}^+/\text{Z}$  caractérisé par une constante d'acidité :  $K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}]}{[\text{Z}^+]}$  et un  $pK_{A1} = -\log K_{A1} \approx 2$ .

- Comme un acide :



On a le couple  $\text{Z}/\text{Z}^-$  caractérisé par une constante d'acidité :  $K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{Z}]}$  et un  $pK_{A2} = -\log K_{A2} \approx 2$ .

#### 3. Domaine de prédominance :

Dans toute solution aqueuse d'acide  $\alpha$  aminé, on a la présence des trois formes  $\text{Z}^+$ ,  $\text{Z}^-$  et  $\text{Z}$ .

- Si  $\text{pH} < \text{p}K_{A1}$  le cation  $\text{Z}^+$  prédomine ;
- Si  $\text{p}K_{A1} < \text{pH} < \text{p}K_{A2}$  le zwittérion  $\text{Z}$  prédomine ;
- Si  $\text{pH} > \text{p}K_{A2}$  l'anion  $\text{Z}^-$  prédomine.

cation  $Z^+$

Cours de Chimie TS : M.BAKHOUUM L.S.L.L

Amphion  $Z$

anion  $Z^-$

pH

pKa<sub>1</sub>

pKa<sub>2</sub>

### Remarque : point isoélectrique, pH isoélectrique

Au point isoélectrique on a l'égalité :  $[Z^+] = [Z^-]$ , la valeur du pH en ce point est appelée pH isoélectrique.

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[Z^+]} ; K_{A2} = \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[Z]} \Rightarrow K_{A1} \times K_{A2} = \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[Z^+]} \times \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[Z]} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow$$

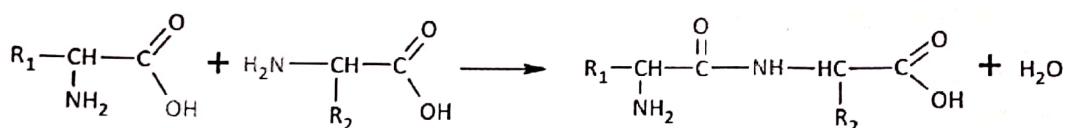
$$-\log(K_{A1} \times K_{A2}) = -\log[H_3O^+]^2 \Rightarrow -\log K_{A1} - \log K_{A2} = 2(\log[H_3O^+]) \Rightarrow pK_{A1} + pK_{A2} = 2pHi$$

$$\Rightarrow pHi = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

## IV- Synthèse peptidique :

### 1. Liaison peptidique :

On appelle liaison peptidique le groupe ( $-CO-NH-$ ) qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux acides  $\alpha$  aminés suivant l'équation :



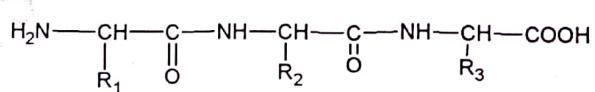
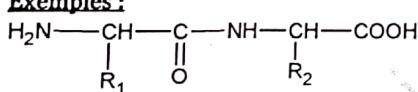
### 2. Ecriture et nomenclature d'un peptide

Un peptide est un composé possédant une ou plusieurs liaison(s) peptidique(s).

#### — Ecriture :

L'acide  $\alpha$  amine qui conserve son groupe  $-NH_2$  est placé à l'extrême gauche : on l'appelle acide  $\alpha$  amine N-terminal. Celui qui conserve son groupe  $-COOH$  est placé à l'extrême droite : on l'appelle acide  $\alpha$  amine C-terminal. Les groupes alkyles sont écrits en bas.

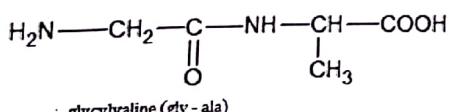
#### Exemples :



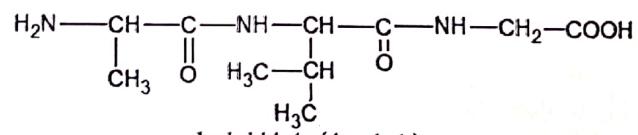
#### — Nomenclature :

Le nom d'un peptide s'obtient en nommant de gauche à droite tous les acides  $\alpha$  aminés à partir desquels le peptide est conçu en remplaçant dans leur nom usuel la terminaison « ine » par « yle » sauf pour l'acide  $\alpha$  amine C-terminal qui conserve son nom.

#### Exemples :



glycylvaline (gly - ala)

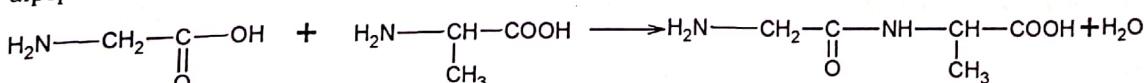


alanylvalylglycine (ala - val - gly)

### 3. Synthèse sélective d'un dipeptide :

Considérons un mélange de glycine et d'alanine. La réaction entre deux molécules peut conduire à la formation de quatre dipeptides : (gly - ala) ; (ala - gly) ; (gly - gly) et (ala - ala)

Supposons qu'on veuille obtenir uniquement la (gly - ala). L'unique réaction conduit à la formation de ce dipeptide est la suivante :



- Actions parasites conduisant à la formation des autres dipeptides doivent être empêchées. Pour cela il faut :
- Bloquer la fonction amine de la glycine et la fonction acide de l'alanine ;
  - Activer la fonction acide carboxylique de la glycine ;
  - Réaliser la synthèse
  - A la fin de la synthèse débloquer les fonctions initialement bloquées par hydrolyse

**Remarque :**

- On bloque une fonction amine en la remplaçant en fonction amide
- On bloque une fonction acide carboxylique en la transformant en fonction ester
- On active une fonction acide carboxylique en la transformant en fonction chlorure d'acyle ou anhydride d'acide.

**Exercice d'application :**

Données : masses molaires atomiques (g.mol<sup>-1</sup>) : M(C) = 12, M(H) = 1, M(N) = 14, M(O) = 16.

Les acides aminés sont le fondement de tous les processus vitaux, car ils sont absolument indispensables à l'intégralité des processus métaboliques. Leur tâche principale consiste à assurer le transport optimal ainsi que le stockage optimisé de toutes les substances nutritives (c'est-à-dire de l'eau, des lipides, des glucides, des protéines, des minéraux et des vitamines).

L'analyse d'un composé B a révélé qu'il n'est constitué que de carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans les proportions massiques : C : 40,45 ; N : 15,73 ; H : 7,86.

1). Sachant que la molécule du composé B ne renferme qu'un atome d'azote, déterminer sa formule brute. Ecrire les formules semi-développées possibles.

2). Le composé est en fait un acide aminé, écrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.

3). La molécule du composé B est-elle chirale ? Justifier.

4). Qu'appelle-t-on énantiomères ? Donner une représentation de Fischer de chacun des énantiomères de B et le nommer.

5). Dans la solution aqueuse de l'acide  $\alpha$  aminé B, quel ion  $B^{\pm}$  particulier trouve-t-on ?

Donner les deux couples acide-base  $B^{\pm}/B^-$  et  $B^+/B^{\pm}$  auxquels participe cet ion et écrire les demi-équations protoniques correspondantes.

6). Montrer qu'il existe une valeur du pH, notée pH<sub>i</sub> pour laquelle la solution est isoélectrique (c'est-à-dire qu'elle contient autant de moles d'ions  $B^+$  que de moles d'ions  $B^-$ ).

Calculer cette valeur pH<sub>i</sub>. On donne pka( $B^+/B^{\pm}$ ) = 2,34 et pka( $B^{\pm}/B^-$ ) = 9,69.

7). Préciser l'espèce majoritaire dans la solution aqueuse de B lorsque son pH prend les valeurs suivantes : 1,8 ; 10,7 et 8,3. Justifier sans calcul.

8). On effectue la décarboxylation de B, il se forme un autre composé organique A.

8-1). Ecrire l'équation bilan de la réaction.

8-2). Préciser la fonction chimique et le nom du composé organique A.

9). On dissout le composé organique A dans l'eau : écrire l'équation traduisant l'action de l'eau sur A. Préciser les couples acide-base en présence.

10) Le composé B porte également le nom d'alanine.

On donne la formule de la glycine : H-CH(NH<sub>2</sub>)-CO<sub>2</sub>H. On veut faire la synthèse du dipeptide noté Ala-Gly. Ecrire l'équation de cette réaction de synthèse. Encadrer la liaison peptidique.

**Fin du chapitre**

M.Bakhoum PC : série d'exercices sur les acides  $\alpha$  aminés

Exercice n°1:

**Données :** formule de l'alanine :  $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$  (abréviation Ala)

formule de la sérine :  $\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - \text{COOH}$  (abréviation Ser)

1. 1.1. L'alanine et la sérine sont des acides " $\alpha$ -aminés". Définir un acide " $\alpha$ -aminé".
- 1.2. Ecrire la formule générale d'un acide " $\alpha$ -aminé", puis entourer et nommer les groupes fonctionnels.
- 1.3. Représenter la L-alanine en projection de Fischer.
2. On souhaite synthétiser le dipeptide nommé "Ser-Ala".
- 2.1. Ecrire l'équation-bilan de la synthèse de ce dipeptide.
- 2.2. Comment appelle-t-on la liaison formée ? Entourer cette liaison dans la formule du dipeptide.
3. Etude de l'alanine
- 3.1. Donner son nom systématique.
- 3.2. L'alanine est la base d'un couple acido-basique dont le  $\text{pK}_a$  est égal à 2,4 et l'acide d'un autre couple acido-basique dont le  $\text{pK}_a$  est égal à 9,8. Ecrire les équilibres chimiques correspondant aux deux couples acido-basiques mis en jeu. Donner la formule de la forme prépondérante aux pH suivants : 1 ; 6,1 ; 12.

Exercice n°2 :

Les protéines participent au fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques d'importance capitale. Ce sont des macromolécules de natures diverses ; et pourtant elles ne sont constituées qu'à partir d'une vingtaine de maillons élémentaires : les acides  $\alpha$  - aminés. Le nombre et l'ordre dans lesquels ces maillons sont liés caractérisent ces protéines.

- 1) Dans ce qui suit, on considère les acides  $\alpha$  aminés de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . L'un des acides  $\alpha$  - aminés, l'acide 2- amino-3-méthylpentanoïque, usuellement appelé isoleucine, possède deux carbones asymétriques.
  - Ecrire la formule semi-développée de l'isoleucine et marquer d'une croix chaque carbone asymétrique.
  - Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de trois acides  $\alpha$  - aminés isomères de l'isoleucine.
- 2) En solution aqueuse, l'isoleucine donne un ion dipolaire appelé zwittérion qui coexiste avec un cation et un anion dans des proportions différentes selon le pH de la solution. Ecrire les équations des deux réactions du zwittérion sur l'eau. Attribuer aux couples acide-base du zwittérion les valeurs de  $\text{pK}_a$  :  $\text{pK}_1 = 2,2$  et  $\text{pK}_2 = 9,6$ . Quelle est l'espèce prédominante dans le duodénium où le pH est voisin de 7,4 ?
- 2) On réalise une réaction de condensation entre l'isoleucine et la glycine de formule  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ . Montrer que cette réaction de condensation conduit à deux dipeptides isomères  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$ . Donner leur formule semi-développée en mettant en évidence la liaison peptidique.

Exercice n°3 :

Les acides  $\alpha$  aminés constituent les matières de base qui interviennent dans les systèmes de régulation biologique et jouent le rôle d'enzymes (catalyseurs). On considère deux acides  $\alpha$ -aminés  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$  de formule générale respective :  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des radicaux alkyles. Seul le radical  $\text{R}_1$  est ramifié. Ces deux acides  $\alpha$ -aminés  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$  ont la même formule brute. Leur pourcentage massique en carbone est égal à 5,45 fois celui en hydrogène.



- 1.1. Déterminer la formule brute exacte de ces acides puis la formule semi-développée précise et le nom de chaque acide dans la nomenclature officielle.
- 1.2. Expliquer pourquoi la molécule de  $\text{A}_1$  est chirale. Donner la représentation de Fischer des configurations L et D de cette molécule.
- 1.3. Dans la suite on pourra utiliser les formules générales de  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$ . Avec ces deux on désire synthétiser un dipeptide  $\text{P}$  dans lequel  $\text{A}_2$  sera l'acide alpha aminé N-terminal.
  - Expliquer les grandes étapes de la synthèse de ce dipeptide  $\text{P}$ .
  - Ecrire la formule semi-développée du dipeptide  $\text{P}$ .

61. En solution aqueuse la molécule de  $A_1$  coexiste en particulier avec un ion dipolaire appelé aussi amphion. Cet amphion intervient dans deux couples acide/base.

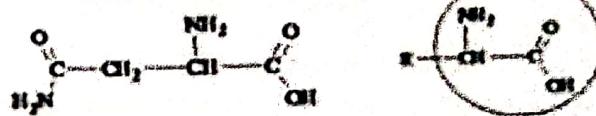
- 1.4.1. Ecrire la formule semi-développée de l'amphion ainsi que les deux couples acide/base associés.
- 1.4.2. Soient  $K_1$  et  $K_2$  les constantes d'acidité des deux couples acide/base et  $pH_i$  la valeur du pH pour laquelle la concentration du cation est égale à celle de l'anion.
- 1.4.2.1. Monter que  $K_1 \cdot K_2 = 10^{-2pH_i}$ .
- 1.4.2.2. Calculer  $pH_i$  sachant que  $pK_1 = 2,3$  et  $pK_2 = 9,6$ .

**EXERCICE** (04 points)

L'épilepsie est une des maladies neurologiques les plus fréquentes dans le monde. L'asparagine permet de maintenir l'équilibre du système nerveux central, prévenant les états de surexcitation et de sous-excitation. Elle diminue ainsi le nombre de crises d'épilepsie.

1.1 La formule semi-développée de l'asparagine est donnée ci-contre (1).

Dans la suite, pour simplifier, on adoptera la formule (2) et on supposera que le groupe d'atomes R est sans influence sur les propriétés chimiques du groupe encadré.



1.1.1 Reproduire la formule (2) sur la copie et nommer le groupe fonctionnel encadré. (0,5 pt)

(1)

1.1.2 Définir un atome de carbone asymétrique. Marquer d'un astérisque (\*) l'atome de carbone asymétrique de la formule reproduite sur la copie. (0,5 pt)

1.1.3 Représenter en perspective les deux énantiomères de l'asparagine. (0,5 pt)

1.2 On dissout maintenant 400 mg d'asparagine pure dans 100 mL d'eau distillée.

1.2.1 Calculer la concentration molaire de la solution obtenue. (0,5 pt)  
Donnée : masse molaire de l'asparagine :  $M_{\text{as}} = 132 \text{ g mol}^{-1}$ .

1.2.2 Dans la solution ainsi préparée, quel ion particulier trouve-t-on ? Ecrire les couples acide-base correspondant à cet ion et les demi-équations protoniques de ces couples. (0,25 pt)

1.2.3 On envisage de déterminer les  $pK_a$ , notés  $pK_a_1$  et  $pK_a_2$ , associés aux deux couples acide-base. Pour cela on mélange 10 mL de la solution d'asparagine avec 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration molaire.

1.2.3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion particulier et l'ion hydronium. (0,25 pt)

1.2.3.2 Le pH du mélange obtenu vaut 2,16. Déterminer le  $pK_a$  associé au couple acide-base mis en jeu. (0,25 pt)

1.2.3.3 Proposer, sans calcul, une méthode expérimentale qui permet de déterminer le  $pK_a$  associé à l'autre couple acide-base de l'ion particulier issu de l'asparagine. (0,25 pt)

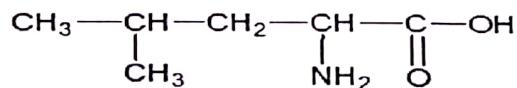
**Exercice n°5 :**

La leucine est un acide aminé essentiel à l'organisme, le corps ne peut donc pas la synthétiser par lui-même.

La leucine a tendance à s'altérer au cours du vieillissement et est impliquée dans la diminution de la masse musculaire chez la personne âgée. Elle est utilisée sous forme d'additif alimentaire pour son goût sucré.

On se propose d'étudier la structure de la leucine et quelques-unes de ses propriétés.

2.1 La leucine est un acide a-aminé de formule semi-développée :



2.1.1 Donner le nom de la leucine dans la nomenclature officielle. La molécule de leucine est-elle chirale ? Justifier la réponse.

2.1.2 La D-leucine présente des propriétés antalgiques utilisées en médecine dans le traitement de la douleur. La L-leucine a une saveur sucrée et elle est utilisée comme additif alimentaire. Ecrire les représentations de Fischer de la L-leucine et de la D-Leucine.

2.2 Dans la solution aqueuse de la leucine il existe, entre autres espèces chimiques, un ion dipolaire appelé amphion ou zwittérion.

2.2.1 Ecrire la formule semi-développée de cet amphion.

2.2.2 L'amphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base.

On fait réagir la leucine avec un acide  $\alpha$ -aminé A de formule  $R-CH(NH_2)-COOH$  où R est un radical alkyle.

On obtient un dipeptide de masse molaire 202 g.mol<sup>-1</sup>.

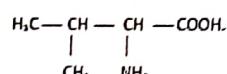
2.3.1 Déterminer la formule semi-développée de l'acide  $\alpha$ -aminé A puis le nommer.

2.3.2 Ecrire les formules semi-développées des dipeptides que l'on peut obtenir en faisant réagir une molécule de leucine et une molécule de l'acide  $\alpha$ -aminé A.

$$M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}; M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}; M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Exercice n°6 :

La valine est un acide  $\alpha$  aminé. Elle permet une récupération plus rapide après un effort physique intense puisqu'elle est assimilée et distribuée aux muscles. Elle se retrouve dans le lait, le fromage de chèvre ... et est parfois consommée associée à la leucine ou à l'isoleucine afin d'augmenter la masse musculaire. La formule semi-développée de la valine est



2.1 La molécule de valine est-elle chirale ? Justifier.

2.2 Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la valine et les nommer.

2.3 On effectue la décarboxylation de la molécule de valine ; il se forme du dioxyde de carbone et un composé organique A.

2.3.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de décarboxylation.

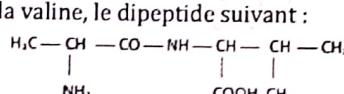
2.3.2 Préciser la fonction chimique du composé organique A ainsi que sa classe.

2.4 On fait réagir la valine avec le composé A pour obtenir un composé organique B.

2.4.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction entre la valine et le composé A.

2.4.2 Nommer le composé B.

2.5 On désire synthétiser, à partir de la valine, le dipeptide suivant :



2.5.1 Ecrire la formule et donner le nom systématique de l'autre acide  $\alpha$  aminé.

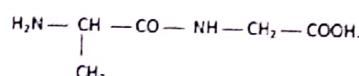
2.5.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de ce dipeptide à partir des deux acides  $\alpha$  aminés.

Exercice n°7 :

Les acides aminés sont des composés organiques, et en tant qu'« éléments constitutifs de l'organisme », ils sont essentiels pour tous les processus métaboliques résultant des propres protéines de l'organisme.

La tâche la plus importante des acides aminés est le transport de nutriments ainsi que l'optimisation de leur stockage. Selon l'âge et la condition physique, l'organisme a besoin d'acides aminés en quantités variables afin de rester en bonne santé et en forme. Un dipeptide est un composé organique dont la molécule est constituée de deux résidus d'acide aminé liés par une liaison peptidique.

On désire synthétiser le dipeptide P<sub>1</sub>, de formule :



5.1. Ecrire les formules semi-développées des acides  $\alpha$  aminés à utiliser pour cette synthèse et donner leurs noms dans la nomenclature systématique.

5.2. Décrire le principe de la synthèse de ce dipeptide, si l'on désire obtenir sans ambiguïté celui-ci, à l'exclusion de tout autre.

5.3. Ecrire la formule semi-développée du dipeptide P<sub>2</sub>, isomère de constitution de P<sub>1</sub>.

5.4. Montrer que seul un des acides  $\alpha$  aminés, noté A, a une molécule chirale.

5.5. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de cet acide  $\alpha$  aminé A et les nommer.

5.6. En solution aqueuse l'acide  $\alpha$  aminé A donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion.

5.6.1. Ecrire les équations de deux réactions du zwitterion avec l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de  $pK_A$  2,3 et 9,7.

5.6. Après avoir attribué à chaque couple le  $pK_a$  qui lui correspond, justification à l'appui, indiquer sur une échelle des pH les domaines de prédominance de chaque forme ionisée.

5.7. Par chauffage on effectue une décarboxylation de l'autre acide  $\alpha$ -aminé, noté B. Le composé organique azoté obtenu est noté E.

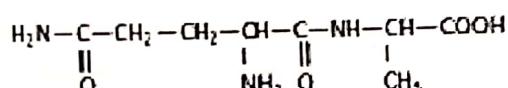
Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de B. Nommer le composé organique E.

**Exercice n°8 :**

La glutaminylalanine, dipeptide formé à partir de la glutamine et de lalanine, est un produit de dégradation incomplète de la digestion des protéines. Il est connu pour avoir des effets physiologiques.

1.1. La molécule du dipeptide.

La molécule de la glutaminylalanine est représentée par la formule ci-dessous :



1.1.1. Recopier la formule. Encadrer les groupes fonctionnels et les nommer.

1.1.2. Repérer la liaison peptidique.

1.1.3. Repérer par un astérisque (\*) les atomes de carbone asymétriques dans la molécule.

1.2. Etude de l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal du dipeptide.

La glutamine, l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal du dipeptide, est l'acide aminé le plus abondant dans le sang et dans les muscles. Le corps est capable de synthétiser lui-même la L-glutamine que l'on retrouve aussi dans la viande, le poisson, les produits laitiers, les céréales et les légumineuses. Parmi les rôles de la L-glutamine, on peut citer l'amélioration des performances physiques, la réduction de la sensation de fatigue chez les joueurs de football....

1.2.1. Définir un acide  $\alpha$ -aminé.

1.2.2. Montrer que la molécule de glutamine est chirale.

1.2.3. Donner la représentation de Fisher de la L-glutamine

1.3 Etude de l'acide  $\alpha$ -aminé C-terminal du dipeptide.

Lalanine, l'acide  $\alpha$ -aminé C-terminal de la glutaminylalanine, est aussi un acide aminé qui se retrouve dans les mêmes sources alimentaires que la glutamine. Elle fait augmenter le taux de sucre dans le sang et contribue à la formation des globules blancs. Elle est donc indispensable au maintien d'une bonne santé.

1.3.1. En solution aqueuse la molécule dalanine se présente sous forme d'un ion dipolaire entre autres espèces chimiques. Donner la formule et le nom de cet ion.

1.3.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion dipolaire en milieu très acide puis en milieu très basique. Quels sont les couples acide-base auxquels participe l'ion dipolaire ?

1.3.3. Les  $pK_a$  des couples précédents valent 2,3 et 9,9. Proposer un diagramme de prédominance des espèces d'une solution aqueuse dalanine.

**Exercice n°9 :**

Les protéines participent au fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques d'importance capitale. Ce sont des macromolécules de natures diverses ; et pourtant elles ne sont constituées qu'à partir d'une vingtaine de maillons élémentaires : les acides  $\alpha$ -aminés. Le nombre et l'ordre dans lesquels ces maillons sont liés caractérisent ces protéines.

3) Dans ce qui suit, on considère les acides  $\alpha$ -aminés de formule brute  $C_6H_{13}O_2N$ . L'un des acides  $\alpha$ -aminés, l'acide 2-amino-3-méthylpentanoïque, usuellement appelé isoleucine, possède deux carbones asymétriques.

- Ecrire la formule semi-développée de l'isoleucine et marquer d'une croix chaque carbone asymétrique.
- Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de trois acides  $\alpha$ -aminés isomères de l'isoleucine.

En solution aqueuse, l'isoleucine donne un ion dipolaire appelé zwittérion qui coexiste avec un cation et un anion des proportions différentes selon le pH de la solution. Ecrire les équations des deux réactions du zwittérion sur l'eau. Attribuer aux couples acide-base du zwittérion les valeurs de  $pK_A$  :  $pK_1 = 2,2$  et  $pK_2 = 9,6$ . Quelle est l'espèce prédominante dans le duodénum où le pH est voisin de 7,4 ?

- 5) On réalise une réaction de condensation entre l'isoleucine et la glycine de formule  $H_2N-CH_2-CO_2H$
- Montrer que cette réaction de condensation conduit à deux dipeptides isomères  $P_1$  et  $P_2$ . Donner leur formule semi-développée en mettant en évidence la liaison peptidique.
  - On désire synthétiser un des dipeptides  $P_1$  et  $P_2$ . Décrire le principe de la synthèse.

Exercice n°10 :

3.1. Ecrire la formule générale d'une amine primaire et celle d'un acide  $\alpha$  - aminé.

3.2. Un acide  $\alpha$  - aminé A donne, par décarboxylation, une amine primaire B de masse molaire  $31 \text{ g.mol}^{-1}$ . Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine primaire B.

En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide  $\alpha$  - aminé A.

3.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'amine B avec l'eau. Préciser le couple acide/base auquel appartient B.

3.4. On considère une solution aqueuse de l'amine B de concentration initiale C. En supposant que la valeur de C est telle  $[OH^-] \ll C$ , démontrer que le pH de cette solution est donné par la relation :  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log C)$ . En déduire la valeur du pH d'une solution à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de l'amine.

Le  $pK_A$  du couple acide/base auquel appartient B vaut :  $pK_A = 10,7$

3.5. On désire synthétiser un dipeptide D à partir de l'acide  $\alpha$  - aminé A et de lalanine. Le groupe amine de lalanine est bloqué lors de cette synthèse. Ecrire l'équation-bilan de la synthèse du dipeptide D en mettant en évidence la liaison peptidique.

Exercice n°11 :

Dans des circonstances normales, l'organisme produit de la L-glutamine dont il a besoin pour fabriquer ses protéines.

Selon certains nutritionnistes, un stress de longue durée comme celui causé par l'infection du VIH peut faire en sorte que les besoins en glutamine de l'organisme excèdent sa capacité à la produire. Il s'en suit alors une fonte musculaire.

Pour prévenir et renverser cet effet, un apport en glutamine est nécessaire.

Il faut donc utiliser des préparations susceptibles de libérer de la glutamine dans l'organisme. C'est le cas du dipeptide alanine-glutamine.

5.1. Lalanine est un acide  $\alpha$ -aminé comportant trois atomes de carbone.

5.1.1. Déterminer la formule semi-développée de lalanine et préciser son nom dans la nomenclature officielle.

5.1.2. La molécule dalanine est-elle chirale ? Justifier la réponse. Donner les représentations de Fischer des configurations L et D de lalanine.

5.1.3. Lalanine existe à l'état solide et en solution aqueuse sous la forme d'un ion dipolaire appelé amphion.

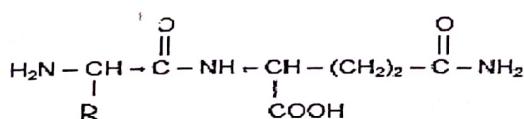
a) Ecrire la formule semi-développée de cet amphion.

b) Lamphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base

c) Sachant que le pH du point isoélectrique (la concentration de l'acide associé à l'amphion est égale à celle de la base conjuguée associée à l'amphion) d'une solution aqueuse dalanine est 6,1 et que le  $pK_A$  d'un de ces couples est 2,3, en déduire le  $pKa$  de l'autre couple acide/base.

d) Calculer le pH d'une solution dalanine de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La formule semi-développée du dipeptide alanine-glutamine est :



 Dans cette formule d'un dipeptide, R est un radical alkyle à déduire de la formule de l'alanine

**5.1.4.** Ecrire la formule semi-développée de la glutamine puis entourer et nommer les fonctions chimiques qui sont présentes dans sa molécule.

**5.1.5.** Pourquoi la glutamine peut-elle être qualifiée d'acide  $\alpha$ -aminé ?

**5.1.6.** Rappeler ce qu'on appelle un atome de carbone asymétrique et dites le nombre d'atome (s) de ce type que possède la glutamine.

**5.1.7.** Seule la L-glutamine est nécessaire à la synthèse de protéine. Représenter en projection de Fischer la L-glutamine.

**5.2.** Des essais cliniques ont montré que la prise journalière d'une masse  $m_1 = 40$  g de L-glutamine conduirait à une augmentation du poids corporel.

**5.2.1.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du dipeptide alanine-glutamine conduisant à la formation de la glutamine.

**5.2.2.** Déterminer la masse minimale de ce dipeptide à absorber journalièrement conduisant à une augmentation du poids corporel en admettant que le rendement de cette réaction d'hydrolyse est 75%.

**Exercice n°12 :**

L'analyse d'un composé organique  $C_xH_yO_zN$  donne les pourcentages massiques suivants: %C = 55 ;

%H = 10 ; %O = 24 et %N = 11.

1/ Déterminer la formule brute de ce composé.

2/ Sachant que ce composé appartient à la famille des acides  $\alpha$ -aminés, écrire toutes les formules semi-développées possibles et donner leur nom dans la nomenclature officielle.

3/ Sachant que l'acide  $\alpha$ -aminé A qu'on désire étudier contient un seul carbone asymétrique.

a/ Peut-on identifier A ? Justifier.

b/ Sachant que sa chaîne carbonée principale comporte cinq atomes de carbone, identifier l'acide  $\alpha$ -aminé A par son nom.

c/ Représenter les deux énantiomères de l'acide  $\alpha$ -aminé A à l'aide de la représentation de Fischer.

4/ En solution aqueuse l'acide  $\alpha$ -aminé A donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwittérion. Ecrire les équations de deux réactions du zwittérion sur l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques.

5/ On veut synthétiser uniquement le dipeptide entre l'acide  $\alpha$ -aminé A et l'acide 2-amino éthanoïque dans lequel l'acide  $\alpha$ -aminé A est l'acide C-terminal. Préciser les différentes étapes de cette synthèse et écrire l'équation bilan de la formation du dipeptide

**Fin de la série**

**Cours à domicile : 77 550 04 15**

**Cours de Chimie TS : M. BAKHOUM L.S.L.L**

**Exercice n°1 :**

Un volume  $V=5\text{L}$  de vapeur d'un composé organique A à chaîne carbonée ramifiée de formule  $\text{CxHyO}$  a une masse  $m=17,6\text{ g}$ . Le volume molaire dans les conditions de  $V_m=25\text{ L/mol}$ .

Déterminer la masse molaire du composé.

En déduire une première relation entre x et y.

La combustion complète de ce volume a nécessité  $37,5\text{ L}$  de dioxygène.

Démontrer qu'une deuxième relation entre x et y peut se mettre sous la forme :  $4x + y = 32$ .

Déterminer la formule brute du composé A.

Donner les cinq formules semi-développées et les noms possibles du composé A sachant qu'il appartient à la famille des alcools.

L'oxydation ménagée de ce volume de A par une solution par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C=0,02\text{ mol/L}$  fournit un composé B qui réagit avec la DNPH mais ne rosit pas le réactif de Schiff.

Identifier A en donnant sa formule semi-développée.

Préciser la formule semi-développée de B et donner son nom.

En utilisant les formules brutes de A et B, écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de A par les ions permanganates.

Déterminer le volume de la solution de permanganate utilisé.

1. On introduit dans un tube  $17,6\text{ g}$  du produit A et  $0,2\text{ mol}$  d'acide éthanoïque. Le tube est scellé et chauffé.

a) Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?

b) Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis doser par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C=2\text{ mol/L}$ . Il faut utiliser un volume  $V=40\text{ mL}$  de cette solution pour atteindre le point d'équivalence. Calculer le pourcentage d'alcool estérifié.

c) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre A et l'acide éthanoïque. Nommer le produit organique obtenu.

**Exercice n°2 :**

On donne  $M(\text{C}) = 12\text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(\text{H}) = 1\text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16\text{ g.mol}^{-1}$ .

On considère un monoalcool (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique comportant  $n$  atomes de carbone.

Pour l'identifier on prélève deux échantillons de cet alcool de masses respectives  $m_1 = 3,7\text{ g}$  et  $m_2 = 7,4\text{ g}$  et on réalise les expériences (a) et (b).

**Expérience (a) :** La combustion complète de l'échantillon de masse  $m_1 = 3,7\text{ g}$  fournit  $8,8\text{ g}$  de dioxyde de carbone.

1.1. Ecrire la formule brute d'un monoalcool saturé comportant  $n$  atomes de carbone.

1.2. Ecrire l'équation-bilan générale de la réaction de combustion complète d'un alcool.

1.3. Montrer que la masse molaire de l'alcool A est de la forme  $M(A) = 18,5.n$

1.4. En déduire que la formule brute de (A) est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

1.5. Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools isomères de A.

**Expérience 2 :** L'oxydation ménagée de l'échantillon de masse  $m_2 = 7,4\text{ g}$  par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,8\text{ mol.L}^{-1}$  fournit un composé organique (B) qui ne réagit ni avec la D.N.P.H. ni avec le réactif de Schiff. La chaîne carbonée de (B) est ramifiée.

1.6. Identifier l'alcool (A) en donnant sa formule semi-développée exacte.

1.7. Donner la formule semi-développée et le nom du composé (B).

1.8. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool (A) par la solution acidifiée de permanganate de potassium.

1.9. Quel volume de la solution de permanganate de potassium a-t-on utilisé pour oxyder tout l'échantillon de masse  $m_2$  de l'alcool (A) ?

1.10. On fait réagir  $7,4\text{ g}$  de l'alcool (A) et  $8,8\text{ g}$  de (B) pour obtenir une masse  $m$  d'un composé organique noté (C).

a) Ecrire l'équation de la réaction entre (A) et (B) puis préciser ses caractéristiques.

6/ Définir la fonction chimique de C et le nommer.

c) Calculer la masse du composé (C) qui s'est formée.

On rappelle que pour un mélange équimolaire acide carboxylique et alcool la limite d'estérification est environ 66% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire et 2 à 10% si l'alcool est tertiaire.

**Exercice n°3 :** Données : Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; N : 14

Un laborantin souhaite préparer un composé organique noté A utilisé dans l'industrie. La formule semi-développée de A est représentée ci-contre.

1.1 A quelle famille appartient le composé organique A ? Nommer A.

1.2 Le laborantin utilise l'acide 4-méthylbenzoïque noté B comme produit de départ pour la réaction de synthèse de A.

1.2.1 Ecrire la formule semi-développée de l'autre réactif D utilisé pour la synthèse de A. Donner le nom du composé organique D.

1.2.2 Lorsqu'il fait réagir B et D, un composé intermédiaire E est obtenu. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du composé E. De quel type de réaction s'agit-il ? Indiquer le nom du composé E.

1.2.3 La déshydratation de E conduit à la formation du composé A.

1.2.3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de déshydratation de E.

1.2.3.2 Le laborantin obtient 6,4 g du composé A. Sachant que le rendement de la déshydratation est de 86%, déterminer la masse du corps E.

1.3 Le laborantin peut utiliser, à la place du composé B, un dérivé F de ce dernier. Le composé F est obtenu par réaction entre B et le chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>). En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction de synthèse de F et donner le nom de F.

1.4 Laquelle des deux synthèses est la plus rapide ? Justifier.

**Exercice n°4 :**

Données : M(K) = 39 g/mol ; M(O) = 16 g/mol ; M(N) = 14 g/mol ; M(C) = 12 g/mol ; M(H) = 1 g/mol.

**PARTIE A : Synthèse d'un amide**

1/ On considère une monoamine saturée A de masse molaire moléculaire M = 45 g.mol<sup>-1</sup>.

a/ Rappeler la formule générale d'une monoamine saturée en fonction de n.

b/ Trouver la formule brute de cette amine A.

c/ Ecrire la formule semi-développée ainsi que le nom de A, sachant que l'atome d'azote est lié à un hydrogène.

2/ L'analyse quantitative d'un composé organique B de formule générale C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub> montre qu'il renferme en composition centésimale massique 26,08 % de carbone.

a/ Trouver la formule brute de B sachant que sa molaire est égale à 46 g/mol.

b/ A quelle famille organique appartient B ?

c/ Ecrire sa formule semi-développée ainsi que son nom.

3/ On fait réagir l'amine A sur le composé organique B, on obtient un carboxylate d'ammonium C. Celui-ci par chauffage, se déhydrate ; pour donner un composé D.

a/ Ecrire les formules semi-développées puis donner les noms de C et D.

b/ Ecrire l'équation-bilan de la transformation du composé organique B en carboxylate d'ammonium, puis celle correspondante à la formation de D.

**PARTIE B: Préparation du savon de Marseille**

On souhaite fabriquer 1500 kg de savon de Marseille de formule suivante : C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>—COO<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>

1/ Est-ce un savon dur ou un savon mou ?

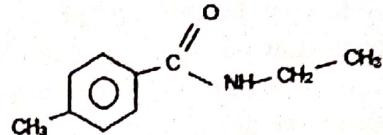
2/ Rappeler la formule semi-développée et le nom de l'alcool à utiliser pour fabriquer le triglycéride nécessaire à la fabrication du savon.

3/ A l'aide du tableau ci-dessous, à partir de quelle formule d'acide gras peut-on fabriquer ce savon ? Donner son nom officiel.

4/ Ecrire l'équation d'estérification entre l'alcool et l'acide gras.

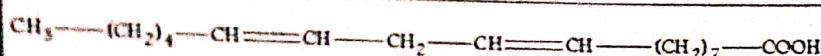
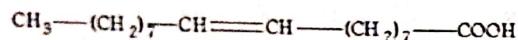
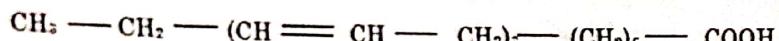
5/ Ecrire l'équation de saponification correspondant à la formation du savon.

6/ Calculer la masse du triglycéride nécessaire à la fabrication de ce savon si le rendement de la réaction est de 80 %.



## Formule de l'acide gras

## Nom officiel

Acide linoléiqueAcide oléiqueAcide linolénique**Exercice n°5 :**

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose lentement en produisant du dioxygène. Son importance réside dans l'utilisation courante qu'on en fait : teintures pour cheveux, décoloration de la pâte à papier, désinfection des plaies. Les solutions d'eau oxygénée peuvent également être utilisées, grâce au dioxygène libéré, comme désinfectant bucal et aussi pour le nettoyage de lentilles de contact.

Pour ce traitement des lentilles un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygénée est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait une grave irritation. On comprend, par ces informations, la nécessité de bien connaître les paramètres de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée. En présence de catalyseurs appropriés, on effectue une étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée, à une température  $\theta$ , dont l'équation-bilan s'écrit :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

A l'instant  $t = 0$ , début de l'expérience, la solution contient 1 mole d'eau oxygénée et son volume est

$V_0 = 2$  litres, volume considéré comme constant au cours de l'expérience.

A pression constante, on mesure le volume  $V(\text{O}_2)$  de dioxygène dégagé à différents instants. Dans les conditions expérimentales, le volume molaire  $V_m$  des gaz vaut  $24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

2.1 Exprimer, en moles, la quantité de dioxygène  $n(\text{O}_2)$  formée à la date  $t$  en fonction de  $V(\text{O}_2)$  et du volume molaire  $V_m$ .

2.2 Montrer que la concentration en eau oxygénée restante, notée  $C_R$ , est donnée par l'expression :

$$C_R = \frac{1 - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_m}}{V_0}$$

2.3 Recopier le tableau de mesures ci-dessous sur la copie, le compléter et tracer la courbe représentative de  $C_R$  en fonction de  $t$ . Préciser l'échelle choisie.

$t(\text{min})$	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600
$V(\text{O}_2)(\text{litre})$	0	2,50	4,53	5,86	7,37	9,16	10,56	11,16	11,40	11,60	11,80	11,97
$C_R(\text{mol/L})$												

2.4 Définir la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée et la déterminer graphiquement à la date  $t = 120 \text{ min}$  puis à  $t = 360 \text{ min}$ .

2.5 Comment évolue la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée ? Pourquoi ?

2.6 Etablir la relation entre la vitesse de formation du dioxygène et la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée. En déduire les valeurs de la vitesse de formation du dioxygène à  $t = 120 \text{ min}$  et à  $t = 360 \text{ min}$ .

**Exercice n°6 :**

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol permettent de réaliser la synthèse d'un arôme souvent utilisé pour son odeur de poire.

Un groupe d'élèves se propose de synthétiser l'arôme tout en suivant l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour ce faire, il dispose, dans le laboratoire de leur lycée, de deux flacons de liquides dont les étiquettes portent les indications ci-après

Flacon 1 : Solution d'acide éthanoïque ; pourcentage en masse d'acide pur 57,10 % ; densité 1,05

Flacon 2 : Propan-1-ol pur ; masse volumique : 803 kg.m<sup>-3</sup>.

Le groupe prélève des volumes  $V_1$  et  $V_2$  respectivement de propan-1-ol et d'acide éthanoïque de façon à réaliser un mélange de 0,6 mol de propan-1-ol et 0,6 mol d'acide éthanoïque et y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à reflux.

1.1 Donner le nom de la réaction qui se produit dans le mélange et préciser ses caractéristiques.

1.2 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'arôme synthétisé.

1.3 Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$  initialement mélangés.

élèves déterminent à divers instants  $t$ , le nombre de moles  $n$  d'acide éthanoïque restant. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-après :

$t$ (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$n$ (mol)	0,60	0,45	0,33	0,26	0,23	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20

1.4.1 Tracer la courbe  $n = f(t)$ . Echelles : 1 cm pour 0,05 mol et 1 cm pour 10 min

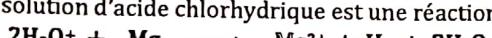
1.4.2 Déterminer graphiquement la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque à chacune des dates suivantes :  $t_1 = 25$  min ;  $t_2 = 40$  min ;  $t_3 = 75$  min. Comparer ces vitesses.

1.4.3 Préciser la date à laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer à cet instant le pourcentage d'acide ayant réagi.

1.4.4 Quel est l'intérêt de procéder à un chauffage à reflux pour synthétiser l'arôme ? Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ? On donne les masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(H) = 1

### Exercice n°7 :

L'attaque du magnésium par une solution d'acide chlorhydrique est une réaction d'équation-bilan :



1 Montrer que la réaction considérée est une réaction d'oxydo-réduction dont on indiquera l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

2 Pour étudier la vitesse de formation des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , on réalise l'expérience suivante. On laisse tomber une masse  $m = 1\text{ g}$  de magnésium dans un volume  $V = 30\text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $\text{Ca} \approx 10^{-1}\text{ mol/L}$ .

Un pH - mètre permet de suivre l'évolution du pH de la solution en fonction du temps  $t$ . On obtient le tableau de résultats suivants :

$t$ (mn)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	1	1,3	1,45	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,8	3,4

2.1 Déterminer le réactif limitant.

2.2 Montrer que la concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à la date  $t$  est :

$$[\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-\text{pH}} \text{ (mol/L).}$$

2.3 Compléter le tableau, puis tracer la courbe :  $[\text{Mg}^{2+}] = f(t)$ .

Echelle : abscisses : 1cm pour 0,5min ; ordonnées : 1cm pour  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ .

### 3. Calcul de vitesses

3.1 Calculer la vitesse moyenne de formation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  entre les dates  $t_2 = 2\text{ mn}$  et  $t_4 = 4\text{ mn}$ .

3.2 Définir puis déterminer la vitesse instantanée de disparition des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la date  $t = 5\text{ min}$ .

3.3 A quelle date, la vitesse instantanée de formation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  est-elle maximale ? Justifier.

3.4 Citer les facteurs qui ont une influence sur cette vitesse.

### Exercice n°8 :

Le sang peut être assimilé à une solution tampon dont le pH a une valeur voisine de 7,4. On admet que cette valeur du pH est imposée par la présence dans le sang d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{HCO}_3\text{Na}$ ) et de dioxyde de carbone. Une baisse du pH du sang peut entraîner une acidose métabolique, un trouble de l'équilibre acido-basique, à cause de la présence d'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

La concentration de la base conjuguée de l'acide carbonique dans le sang est comprise entre les valeurs de référence  $2,2 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$  et  $2,6 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$ .

2.1 Définir une solution tampon ; rappeler ses propriétés.

2.2 Ecrire la formule de la base conjuguée de l'acide carbonique.

2.3 L'acide carbonique est un acide faible

2.3.1 Rappeler la définition d'un acide faible.

2.3.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide carbonique et l'eau.

2.3.3 Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ .

2.3.4 Quelle forme, acide ou basique, de ce couple prédomine dans le sang sachant que le  $\text{pK}_a$  est égal à 6,1 ? Justifier la réponse.

Un laborantin d'un hôpital est chargé d'analyser le sang d'un patient. Il préleve alors un volume  $V_b = 1,0 \cdot 10^{-1}$  L du sang du patient qu'il place dans un bêcher et y ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 2 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

L'évolution du pH du mélange en fonction du volume  $V_a$  d'acide versé est donnée par le tableau de valeurs suivants :

$V_a$ (mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0	22,0
pH	8,4	7,2	6,6	6,3	6,0	5,1	3,4	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3

2.4.1 Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.

2.4.2 Tracer la courbe du pH en fonction du volume  $V_a$  d'acide chlorhydrique versé.

Echelles : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 ml

2.4.3 Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.

2.4.4 En déduire la concentration  $C$  de la base conjuguée de l'acide carbonique dans le sang.

2.4.5 Le patient présente-t-il des symptômes d'acidose métabolique du sang? Justifier.

Exercice n°9 :

L'iodure d'hydrogène (HI) est un monoacide fort. On dispose d'une solution commerciale titrant 28% en masse, de densité  $d=1,26$  et dénommée solution d'acide iodhydrique.

1.1. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'iodure d'hydrogène dans l'eau.

1.2.

1.2.1. Quel volume de la solution commerciale faut-il utiliser pour obtenir 1L de solution  $S_1$  d'acide iodhydrique de concentration  $C_a = 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L ?

1.2.2. Quel est le pH de la solution ainsi préparée.

1.2.3. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 50 mL de  $S_1$  et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+$ ,  $Cl^-$ ) de pH = 2,5.

1.3. Quel volume d'une solution centimolaire d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  faut-il ajouter à 10 mL de  $S_1$  pour obtenir une solution de pH = 7.

1.4. On ajoute 90 mL de la solution centimolaire d'hydroxyde de calcium précédente à 10 mL de  $S_1$ .

1.4.1. Quel est le pH de la solution obtenue ?

1.4.2. Déterminer les concentrations molaires volumiques de toutes les espèces chimiques dissoutes dans cette solution.

Exercice n°10 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est  $K_e = 10^{-14}$ . On dispose, au laboratoire de chimie, d'un volume  $V_B=500$  mL d'une solution aqueuse ( $S_B$ ) de concentration molaire  $C_B$ , obtenue par dissolution dans l'eau distillée d'une masse  $m$  d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte).

Au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves sont chargés de déterminer la valeur de la masse  $m$ . Pour y parvenir, le premier groupe procède à un dosage acido-basique, alors que le deuxième groupe opte pour la mesure du pH de la solution ( $S_B$ ).

I- Dosage acido-basique :

A un volume  $V_1 = 20,0$  mL de la solution ( $S_B$ ), les élèves du premier groupe ajoutent progressivement, en présence d'un indicateur coloré approprié, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) de concentration molaire  $C_A = 4 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution de chlorure d'hydrogène ajouté est  $V_E = 12,5$  mL.

1. a) Ecrire l'équation de la réaction du dosage effectué et vérifier qu'elle est totale.

b) Déterminer la valeur de  $C_B$ . En déduire celle de  $m$ .

2. Au laboratoire, on dispose des indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Zone de virage
Phénolphthaleïne	8,2 – 10,0
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Hélianthine	3,2 – 4,4

Cours à domicile : 77 550 04 15

Les élèves de ce groupe choisissent d'utiliser le bleu de bromothymol ; ils jugent que c'est l'indicateur coloré le plus approprié à ce dosage.

- Préciser le rôle d'un indicateur coloré lors d'un dosage acido-basique.
- Justifier le choix des élèves.

## II- Mesure du pH de la solution ( $S_B$ )

- Les élèves du deuxième groupe prélevent un volume  $V_2 = 10 \text{ mL}$  de la solution ( $S_B$ ) et à l'aide d'un pH-mètre, ils mesurent le pH de cette solution. La valeur trouvée est  $\text{pH}_B = 12,4$ .
  - Rappeler l'expression du pH d'une solution aqueuse de base forte en fonction de sa concentration molaire  $C_B$
  - Montrer que le pH de la solution ( $S_B$ ) s'exprime, en fonction de  $m$ , par la relation :  $\text{pH}_B = 12,7 + \log m$ .
  - En déduire la valeur de  $m$ .
- Par mégarde, l'un des élèves de ce groupe ajoute au volume  $V_2$  précédent, un volume  $V_e$  d'eau distillée ; suite à cette dilution, il constate que la valeur du pH de la solution obtenue diffère de 0,8 de celle du pH de la solution ( $S_B$ ).
  - Préciser, en le justifiant, si cette variation de pH correspond à une augmentation ou une diminution.
  - Déterminer la valeur de  $V_e$ .

### Exercice n°11 :

- L'étiquette d'une bouteille contenant une solution  $S_0$  d'acide chlorhydrique commerciale porte les indications suivantes : acide chlorhydrique : masse volumique  $\rho = 1190 \text{ g.L}^{-1}$  ; pourcentage en masse d'acide chlorhydrique 37 % ;  $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .
  - Calculer la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.
  - On introduit un volume  $V_0 = 4,2 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  dans une fiole jaugée de volume  $V = 500 \text{ mL}$ , contenant environ 100 mL d'eau distillée et l'on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient alors une solution  $S$ .
    - Calculer la concentration molaire de la solution  $S$ .
    - Décrire le mode opératoire de cette préparation.
- Afin de vérifier cette concentration, on dose par la solution  $S$  une solution  $B$  d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentration molaire  $C_B = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela on verse progressivement dans un volume  $V_B = 20 \text{ mL}$  de cette solution  $B$  un volume  $V_S$  (mL) de la solution  $S$  et on relève à chaque fois la valeur du pH. On obtient le tableau de valeurs ci-dessous.

$V_S$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,5	9	10	11
pH	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2	12,1	11,9	11,7	11,1	3,6	2,7	2,3	2,1

2.1. Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour le dosage.

2.2. Représenter la courbe  $\text{pH} = f(V_S)$  : échelle 1 cm pour 1 mL ; 1 cm pour 1 unité de pH.

2.3. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence  $E$ . Puis définir l'équivalence acido-basique.

2.4. Déduire alors la concentration  $C_S$  de la solution  $S$ . Justifier la valeur du pH à l'équivalence.

2.5. Calculer les concentrations de tous les ions présents lorsque le pH est égal à 12,2.

Vers quelle limite tend le pH lorsque le volume d'acide versé est très élevé ?

### Exercice n°12 :

- On réalise différentes solutions en mélangeant à chaque opération; une solution aqueuse  $S_1$  d'un acide carboxylique  $\text{R}-\text{COOH}$  de volume  $V_A$  et une solution aqueuse  $S_2$  de Carboxylate de sodium ( $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) de volume  $V_B$ . Les concentrations molaires des solutions utilisées pour ces mélanges sont les mêmes pour  $S_1$  et  $S_2$  et égales à  $C$ . Les valeurs du pH de ces solutions pour les couples de valeur ( $V_A$ ,  $V_B$ ) sont indiquées dans le tableau suivant :

$V_B(\text{mL})$	10	10	10	10	10	20	30	40	50
$V_A(\text{mL})$	50	40	30	20	10	10	10	10	10
pH	3,1	3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,4	4,5

1.1 Représenter graphiquement  $pH = f(x)$  avec  $x = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ . On prendra comme échelle 10cm sur l'axe horizontal correspondant à l'unité de  $x$  et 2cm sur l'axe vertical correspondant à l'unité du pH.

1.2 Montrer que  $pH = f(x)$  peut se mettre sous la forme  $pH = ax + b$  (a et b étant deux constantes que l'on déterminera graphiquement).

2 L'acide R-COOH étant supposé faible, montrer que dans le mélange obtenu on a :

$$2.1 \quad [RCOO^-]/[RCOOH] = V_B/V_A$$

2.2 Etablir l'expression du pH du mélange obtenu en fonction du  $pK_a$  et du rapport  $[RCOO^-]/[RCOOH]$

2.3 En déduire le  $pK_a$  de l'acide.

**Exercice n°13 :**

Afin d'identifier un acide carboxylique A, on le dose par une solution aqueuse B d'hydroxyde de sodium NaOH (soude) de concentration molaire volumique  $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On prépare 1L de solution A en introduisant une masse  $m_A = 4,6 \text{ g}$  dans une fiole jaugée. On prélève dans un bécher un volume  $V_A = 30 \text{ mL}$  de la solution A que l'on dose par la solution de soude B.

Les variations de pH en fonction du volume  $V_B$  de soude versée sont données dans le tableau ci-dessous.

$V_B(\text{mL})$	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30	32,5	35	37,5	40
pH	2,4	2,8	3	3,2	3,4	3,6	3,7	3,8	4	4,2	4,4	4,7	8,2	11,6	11,9	12	12,2

- 1) Tracer la courbe  $pH = f(V_B)$ . Echelle 1 cm  $\rightarrow$  5mL en abscisse et 1 cm  $\rightarrow$  1 unité de pH en ordonnée.
- 2) Déterminer graphiquement le point d'équivalence E et donner ses coordonnées.
- 3) Déterminer la valeur de la concentration  $C_A$  de la solution A d'acide.
- 4) La formule brute de l'acide carboxylique A en fonction du nombre n d'atomes de carbone est  $C_nH_{2n}O_2$ .
  - a) Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'acide carboxylique A.
  - b) Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide A.
- 5) Déterminer le  $pK_a$  du couple acide carboxylique / ion carboxylate considéré.
- 6) On considère le mélange pour lequel  $V_A = 15 \text{ mL}$  et  $pH = 3,7$ .
  - a) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer leurs concentrations.
  - b) En déduire le  $pK_a$  du couple acide carboxylique / ion carboxylate.
  - c) Donner :
    - i) La nature du mélange.
    - ii) Les propriétés du mélange.

**Exercice n°14 :**

**Données :  $pK_a$  du couple acide-base auquel appartient l'ammoniac : 9,2**

L'ammoniac est utilisé principalement dans la fabrication d'engrais et de nombreux produits touchant une très grande variété de domaines. L'ammoniac se retrouve aussi sous formes d'ammoniaque liquide qui est en fait du gaz ammoniac dissous dans l'eau.

Sur l'étiquette d'une solution d'ammoniac on lit : pourcentage massique en ammoniac 20%.

On prépare 100 mL d'une solution diluée notée S, au 20<sup>ème</sup> de la solution commerciale notée  $S_0$ .

1. La mesure du pH de la solution diluée donne  $pH = 11,2$ .
  - a) Indiquer, en justifiant, la nature de cette solution.
  - b) Préciser le nom et la formule de l'espèce conjuguée de l'ammoniac ( $NH_3$ ).
  - c) Ecrire le couple acide-base auquel appartient l'ammoniac.
  - d) Donner le diagramme de prédominance, en fonction du pH, des espèces chimiques de ce couple et déduire l'espèce prédominante dans la solution S d'ammoniac.
2. Pour vérifier les indications de l'étiquette on réalise le dosage d'un volume  $V = 10 \text{ mL}$  de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de quelques gouttes de BBT, Le changement de teinte de la solution a lieu lorsqu'on a versé un volume  $V_{A\text{eq}} = 10,8 \text{ mL}$  de cette solution titrante.
  - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage en précisant les caractéristiques de cette transformation chimique.



6.1. Etablir l'expression de la constante d'équilibre  $K$  en fonction de la constante d'acidité  $K_a$ . Calculer sa valeur et conclure.

c) Déterminer la concentration molaire  $C$  de la solution  $S$ , en déduire la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.

d) La mesure de la masse volumique de la solution commerciale donne  $\rho = 920 \text{ g/L}$ . Etablir l'expression du pourcentage massique de la solution commerciale en fonction de  $C_0$ ,  $M$  (masse molaire de l'ammoniac) et  $\rho$ . Calculer sa valeur et conclure.

### Exercice n°15 :

Les protéines sont des macromolécules, communément appelées polypeptides qu'on peut obtenir par des réactions de condensation des acides  $\alpha$ -aminés. Elles jouent un rôle fondamental en biologie en assurant des fonctions diverses. Certaines d'entre elles ont une fonction hormonale, d'autres une fonction enzymatique c'est-à-dire catalytique dans l'évolution de certaines synthèses biologiques.

On désire synthétiser un dipeptide  $P$  à partir de la glycine de formule  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  et d'un autre acide  $\alpha$ -aminé dont la formule peut s'écrire :  $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ .

Dans un premier temps, on procède à l'identification du radical alkyle  $\text{R}$  :

2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction suivante en déterminant  $A$  et  $B$  :  $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} \rightarrow A + B$

Où  $B$  est un composé organique et  $A$  un composé gazeux qui trouble l'eau de chaux.

2.2. Quelle est la fonction chimique et la classe de  $B$  ?

2.3. On dissout une masse  $m = 135 \text{ mg}$  de  $B$  dans très peu d'eau. La solution obtenue est neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue pour un volume  $V_a = 15 \text{ mL}$ . Déterminer :

2.3.1. Le nombre de moles de  $B$  ( $n_B$ ) ayant réagi et en déduire la masse molaire  $M_B$  de  $B$ ,

2.3.2. La formule brute et la formule semi-développée de  $B$ .

2.4. Donner la formule semi-développée de l'acide  $\alpha$ -aminé et son nom systématique.

2.5. Cet acide  $\alpha$ -aminé est-il chiral ? Justifier.

2.6. Donner la représentation de Fischer de ses deux énantiomères.

2.7. On procède maintenant à la synthèse sélective du dipeptide  $P$  dans lequel la glycine est l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal.

2.7.1. Donner la formule semi-développée du dipeptide  $P$  et encadrer la liaison peptidique.

### Exercice n°16 :

On se propose d'identifier un dipeptide noté  $D$ , résultant de la réaction entre deux acides aminés  $A$  et  $B$ .

1. Des méthodes d'analyse quantitative ont permis de déterminer les pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote du composé  $A$  ; soient :

$$\% \text{ C} = 40,45 \% \text{ H} = 7,87 \% \text{ N} = 15,72$$

1.1. Le composé  $A$  ne contenant qu'un atome d'azote par molécule, vérifier que sa formule brute s'écrit :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

1.2. Le composé  $A$  est précisément un acide  $\alpha$ -aminé. Ecrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.

2. Par réaction de  $A$  avec un autre acide  $\alpha$ -aminé  $B$  de formule,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CO}_2\text{H}$ , on obtient le dipeptide  $D$ .

2.1. Ecrire la formule semi-développée de  $B$  sachant que sa molécule contient deux atomes de deux atomes de carbone asymétriques et donner son nom dans la nomenclature officielle.

2.2. Ecrire, à l'aide de formules développées, l'équation-bilan traduisant la synthèse du dipeptide  $D$  sachant que  $A$  est l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal. Entourer la liaison peptidique.

3. On effectue une décarboxylation de  $A$ , par chauffage. Le composé organique azoté  $E$  obtenu est dissout dans de l'eau pour donner une solution ( $S$ ).

3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de  $A$ . Nommer le produit  $E$ .

3.2. La concentration molaire de ( $S$ ) est  $C = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  et son  $\text{pH} = 12$ . Déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple acide-base correspondant à  $E$ .

## Exercices proposés au second tour

### Question 1 :

On lit sur l'étiquette d'une bouteille de solution commerciale d'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) les informations suivantes : pourcentage massique  $P=33,5\%$  ; masse volumique  $\rho=2,21 \text{ g.cm}^{-3}$  ; masse molaire  $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$

1.1. Calculer la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.

1.2. Calculer le volume  $V_0$  qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer un litre de solution de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Décrire le protocole expérimental.

### Question 2 :

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est un diacide fort.

2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'eau.

2.2. On introduit une quantité  $n = 2.10^{-4} \text{ mol}$  d'acide sulfurique dans un volume  $V = 0,5 \text{ L}$  d'eau. On obtient alors une solution  $S_A$ . Calculer le pH de la solution obtenue.

2.3. On mélange un volume  $V_A = 50 \text{ mL}$  de la solution  $S_A$  avec un volume  $V_B = 100 \text{ mL}$  d'une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium de  $C_B$  pour la neutraliser. Calculer  $C_B$ . En déduire le pH de la solution  $S_B$ .

### Question n°3 :

3.1. Laquelle des courbes ci-contre peut représenter le dosage d'un acide faible par une base forte ?

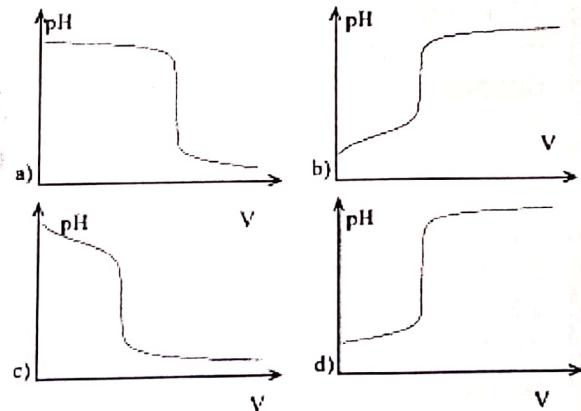
3.2. Lors du dosage d'un acide faible de  $\text{pK}_a = 3,7$  noté AH par une base forte, on trouve que le pH de la solution vaut 2,3.

a) Alors l'espèce prépondérante du couple acide-base est :

$\alpha$  )  $\text{A}^-$        $\beta$  )  $\text{AH}$ .

b) Le pourcentage de l'espèce prépondérante est :

$\alpha$  ) 50 % ;    $\beta$  ) 4 % ;    $\gamma$  ) 96 %



### Question 4 :

On prépare une solution aqueuse d'une monoamine saturée  $\text{R}-\text{NH}_2$  en versant une masse  $m = 5,9 \text{ g}$  de cette amine dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume  $V = 2 \text{ L}$  de solution.

4.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'amine avec l'eau.

4.2 Déterminer la concentration massique de la solution obtenue.

4.3 Un volume de  $20 \text{ cm}^3$  de cette solution est dosé par une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (diacide fort) de concentration  $C_a = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le virage de l'indicateur à lieu pour un volume d'acide de  $10 \text{ mL}$ . Déterminer la formule brute de l'amine.

### Question 5 :

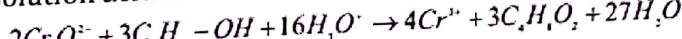
L'alanine est un composé organique de formule :  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ .

2.1 A quelle famille chimique appartient l'alanine ? Donner son nom dans la nomenclature officielle.

2.2 L'alanine réagit avec la glycine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{-COOH}$  pour former un dipeptide dont l'alanine est l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal. Donner la formule semi-développée du dipeptide et entourer la liaison peptidique.

### Question 6 :

On considère la réaction d'oxydation ménagée en milieu acide, d'un monoalcool saturé de formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  par une solution acidulée de dichromate de potassium en excès. L'équation-bilan de la réaction



est donnée par :

Les réactifs ont été mélangés à la date  $t = 0$ .





## SCIENCES PHYSIQUES

Les tables et calculatrices réglementaires sont autorisées.

**QUESTION 1 :**

Un groupe d'élèves a préparé une solution S en mélangeant dans un bécher trois solutions  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-après.

Solutions	Solutés	Volumes (mL)	Concentrations (mol/L)
$S_1$	HCl	$V_1 = 20$	$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$
$S_2$	$H_2SO_4$	$V_2 = 15$	$C_2 = 0,5 \cdot 10^{-2}$
$S_3$	$Ca(OH)_2$	$V_3 = 30$	$C_3 = 0,8 \cdot 10^{-2}$

1.1 Donner la nature (acide, neutre ou basique) de la solution S obtenue.

1.2 Calculer le pH de la solution S.

**QUESTION 2 :**

Le paracétamol, un des antidiouleurs les plus utilisés, est disponible sans prescription et est utilisable chez l'enfant, la femme enceinte et la personne âgée. Sa formule est :  $CH_3 - CO - NH - C_6H_4 - OH$

2.1 La préparation industrielle du paracétamol résulte de la réaction entre le para-aminophénol ( $NH_2 - C_6H_4 - OH$ ) et l'anhydride éthanoïque. Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse du paracétamol.

2.2 Calculer la masse de paracétamol obtenue sachant qu'on a utilisé 800 g de para-aminophénol en supposant un rendement de 100%.

On donne les masses molaires ;  $M$  (paracétamol) = 151 g.mol<sup>-1</sup> ;  $M$  (para-aminophénol) = 109 g.mol<sup>-1</sup>

**QUESTION 3 :**

L'ammoniac peut s'oxyder selon l'équation bilan suivante:  $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

A l'instant  $t = 30$  min la vitesse de disparition de l'ammoniac est  $0,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Choisir la bonne réponse :

3.1 A  $t = 30$  min la vitesse de disparition du dioxygène est :

- a)  $0,16 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    b)  $1,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    c)  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    d)  $-0,24 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3.2 A  $t = 30$  min, la vitesse de formation de l'eau est :

- a)  $0,6 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    b)  $1,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    c)  $-0,13 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$    d)  $0,3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

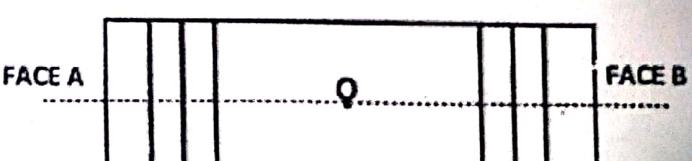
**QUESTION 4 :**

Un solénoïde de longueur  $L = 160$  cm comporte  $N = 2000$  spires. Il est parcouru par un courant d'intensité  $I = 20$  mA. (Voir schéma)

On donne la perméabilité du vide  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  S.I.

4.1 Reproduire le schéma puis, après avoir choisi le sens du courant, représenter le vecteur champ magnétique  $\vec{B}$  créé au centre O du solénoïde et préciser la nature des faces A et B.

4.2 Exprimer puis calculer l'intensité du champ magnétique créé par le courant électrique d'intensité I.

**Solénoïde vu de dessus**

..../.... 2

QUESTION 5 :

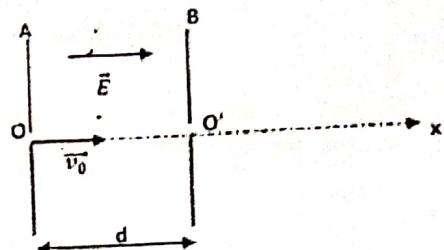
Données :  $E = 1,0 \cdot 10^4 \text{ V.m}^{-1}$  ;  $d = 40 \text{ cm}$  ; charge élémentaire  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ; masse de l'ion  $Mg^{2+}$  :  $m = 4 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ .  
A  $t = 0$ , un ion magnésium  $Mg^{2+}$  pénètre en O dans une région où règne un champ électrique  $\vec{E}$  uniforme créé par deux plaques verticales d'un condensateur plan.

L'ion pénètre dans le champ en O avec une vitesse de direction perpendiculaire aux plaques, d'intensité  $v_0 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ , et sort en  $O'$ .

Le poids de l'ion est négligeable devant la force électrique.

5.1 Préciser la nature du mouvement de l'ion magnésium dans le condensateur.

5.2 Calculer la durée de la traversée du condensateur.



QUESTION 6 :

L'iode  $^{131}_{53}I$  se désintègre avec un période de 8 jours.

6.1 Un échantillon d'iode 131 a une activité initiale de 4,5 Bq. Calculer sa constante radioactive  $\lambda$ .

En déduire le nombre initial de noyaux contenus dans l'échantillon.

6.2 Calculer le nombre de noyaux radioactifs restants au bout d'un temps  $t = 16$  jours.

QUESTION 7 :

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$  où  $n$  est un nombre entier positif.

On donne : Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

7.1 Recopier et compléter le tableau ci-dessous

N	1	2	3	4	5	∞
$E_n \text{ (eV)}$						

7.2 Calculer la plus petite longueur d'onde correspondant aux radiations émises par désexcitation de l'atome.

QUESTION 8 :

Le flash d'un appareil photographique comporte un condensateur de capacité  $C = 10 \text{ mF}$ .

8.1 Calculer la tension à appliquer entre les armatures du condensateur pour que la charge finale soit égale à 15 mC.

8.2 Calculer l'énergie stockée dans le condensateur. En déduire la durée de la décharge pour une puissance électrique de 22,5 W.

BAREME DE CORRECTION

Questions	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>
S <sub>1</sub> -S <sub>3</sub> (points)	2	2	2	3	2.5	3	3	2.5
S <sub>2</sub> -S <sub>4</sub> -S <sub>5</sub> (points)	2.5	2.5	3	2.5	2	2.5	3	2

Fin de la série

