

### ACIDE CARBOXYLIQUE ET DERIVES

#### Combustion ménagée

I- La combustion ménagée de deux composés A et B organiques donne deux composés C et D. Les deux composés C et D sont de formules  $C_nH_{2n}O$  et même masse molaire  $M=72g/mol$ .

L'oxydation ménagée de B évolue de C à E.

1. Quelle est la formule brute de A et B
2. Quelle est la nature de A, B, C, D et E si tous les composés sont linéaires
3. Par quels tests peut-on différencier C de D.

II- On dispose de trois flacons A, B, C contenant des produits organiques de formule brute  $C_4H_{10}O$ . On effectue des tests pour identification.

A subit une oxydation ménagée en présence de  $KMnO_4$  et donne un composé D qui réagit avec la DNPH mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

B, par oxydation ménagée donne un produit E et ensuite un produit F. E réagit avec la liqueur de Fehling et la DNPH

Le composé C est inerte par oxydation ménagée

Identifier les composés A, B, C, D, E.

Donner les formules développées et les noms de chaque composé.

#### Identification de Composés

Un composé organique X a pour formule brute  $C_5H_{10}O_2$ .

1/ L'hydrolyse de X donne un acide A et un alcool B. l'acide A réagit avec le pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ) pour donner un composé C. Par action de l'ammoniac sur C on obtient un composé organique D à chaîne carbonée saturée, non ramifiée, de masse molaire  $M=59g/mol$ .

Préciser les fonctions chimiques de X, C et D

Donner les formules semi développées et les noms de D, C et A

Ecrire les formules semi développées de X

2/ l'alcool B est oxydé par une solution de bichromate de potassium en milieu acide. Il se forme un composé organique E donnant un précipité jaune avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine (DNPH) mais ne réagit pas avec la liqueur de fehling. Donner la fonction chimique de E, les formules semi développées possibles.

3/ Ecrire l'équation bilan de la réaction de saponification de X

$M(C)=12g/mol$  ;  $M(O)=16g/mol$  ;  $M(H)=1g/mol$  ;  $M(N)=14g/mol$

#### Identification de Composés

Un ester E contient, en masse, 62% de carbone et 10% d'hydrogène. Vérifier que la formule  $C_6H_{12}O_2$  peut convenir pour un tel composé.

L'hydrolyse de l'ester E par action de l'eau produit deux corps A et B dont l'étude permet de préciser la structure de E.

On donne  $M(C)=12g/mol$  ;  $M(O)=16g/mol$  ;  $M(H)=1g/mol$  ;  $M(N)=14g/mol$

1/ Etude de A

Il peut être obtenu par hydratation d'un corps C à chaîne droite et avec quatre atomes de carbones. Sachant qu'un seul isomère est obtenu, écrire l'équation bilan de la réaction d'hydratation.

Donner les formules développées et les noms de A et C.

2/ Etude de B

Ce composé est obtenu à partir d'un alcool D par la suite de réactions



Préciser les fonctions et les formules de F et B. Proposer une expérience qui permet d'identifier la fonction de F.

Le composé B réagit avec le chlorure de thionyle  $SOCl_2$ . On obtient la réaction suivante



Chimie Terminale S1-S2

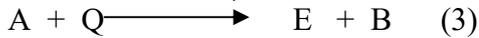
D'autre part, en présence d'un déshydratant comme P2O5 :



Préciser les fonctions respectives de G et de Q

3/ Synthèse de E

E peut s'obtenir de différentes manières :



Ecrire les équations bilan des réactions (1), (2) et (3). Préciser les formules développées des composés G, Q et E.

Quelles différences faites vous entre les réactions (1) et (2) ou entre (1) et (3) ?

### Bac D 1992

C=12g/mol ; H=1g/mol ; O=16g/mol Na=23g/mol

(R) étant une chaîne carbonée saturée, on considère l'anhydride d'acide de formule R-CO-O-CO-R

1/ Ecrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse.

2/ Partant d'une masse de 1,02 grammes de cet anhydride on obtient, à la fin de l'hydrolyse, un composé X intégralement recueilli dans l'eau distillée. La solution obtenue est dosée en présence d'un indicateur coloré approprié. Il faut alors verser 20 cm<sup>3</sup> d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1mol/L pour atteindre l'équivalence.

Donner la formule développée de X, préciser sa fonction et la nommer

En déduire la masse molaire de l'anhydride d'acide, préciser sa formule développée et le nommer.

### Bac D 1992

M(C)=12g/mol ; M(O)=16g/mol ; M(H)=1g/mol

De nombreux lipides sont des glycérides, c'est-à-dire des triesters du glycérol et des acides gras.

1/ Ecrire les formules semi développées du glycérol ou propanetriol-1,2,3.

2/ Ecrire l'équation générale d'estérification par le glycérol d'un acide gras R-COOH.

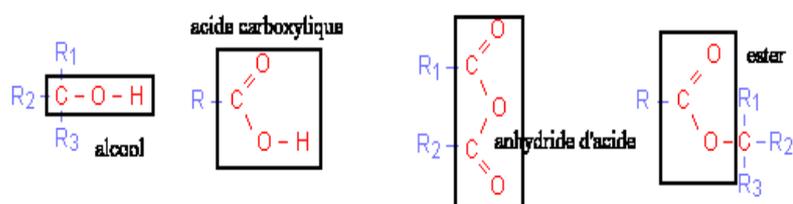
3/ On fait agir sur le lipide ou (triestre) obtenu un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium à chaud. Il se reforme du glycérol et un autre produit S. Ecrire l'équation générale de cette réaction. Quel est le nom général donné au produit S ? Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

4/ Dans le cas où le corps gras utilisé dérive de l'acide oléique C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>-COOH et où l'on fait agir l'hydroxyde de sodium sur m=2.10<sup>3</sup> kg de ce corps gras, écrire l'équation de la réaction et calculer la masse de produit S obtenu.

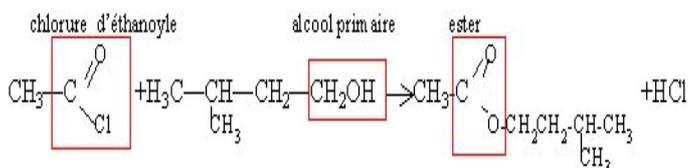
### Estérification, hydrolyse, saponification

L'action d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide (R-CO)<sub>2</sub>O sur un alcool donne un ester

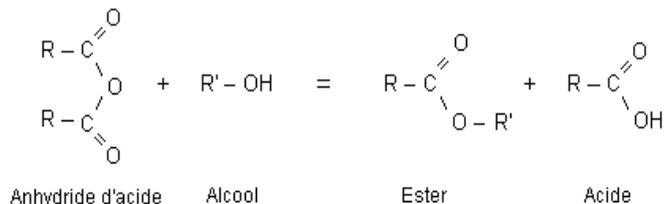
La réaction est totale



R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> désignent, soit des atomes d'hydrogène, soit des groupes hydrocarbonés.



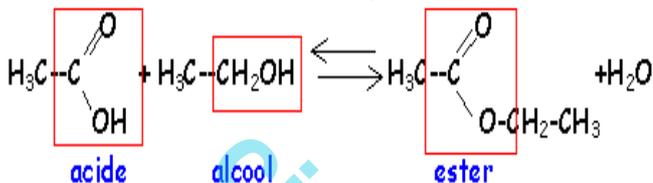
## Chimie Terminale S1-S2



L'action d'un acide carboxylique sur un alcool donne un ester et de l'eau

La réaction est limitée par l'hydrolyse de l'ester, athermique, lente

La réaction d'hydrolyse d'un ester est la réaction entre un ester et l'eau conduisant à un acide carboxylique et à un alcool. Cette réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de la réaction d'estérification.



Estérification et hydrolyse constituent une réaction réversible aboutissant à un équilibre chimique où les quatre composés coexistent dans des proportions constantes (équilibre dynamique : les deux réactions continuent d'avoir lieu mais avec des vitesses égales, la composition à l'équilibre ne change pas.).

comment atteindre plus rapidement l'équilibre ?

sans modifier la composition du mélange à l'équilibre

utiliser un catalyseur  $\text{H}_3\text{O}^+$

élever la température

comment déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester?

utiliser un réactif en excès

éliminer l'un des produit par distillation au fur et à mesure qu'il se forme

Influence de la nature des réactifs

Le taux d'avancement de l'estérification ne dépend pratiquement pas de la nature de l'acide carboxylique utilisé.

Par contre la classe de l'alcool est déterminante comme le montre les valeurs indicatives concernant un mélange équimolaire d'acide et d'alcool données dans le tableau ci-dessous:

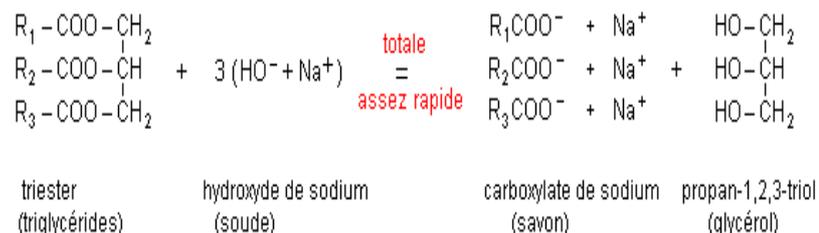
pour un alcool primaire $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{OH}$	67%
pour un alcool secondaire $\text{R}'-\text{CHOH}-\text{R}''$	60%
pour un alcool tertiaire	5%

L'hydrolyse basique d'un ester (ou saponification) est la réaction de l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  avec cet ester. On

obtient un ion carboxylate et un alcool. La saponification d'un ester est une réaction assez rapide et totale.

L'avancement final est égal à l'avancement maximal. Le taux d'avancement final est égal à 1.

Les corps gras sont des triesters du propan-1, 2, 3-triol (glycérol) et d'acides gras (acide à chaîne non ramifiée, à nombre pair d'atomes de carbone, en général de 10 à 20 atomes C).



Un savon est hydrophile, lipophile, amphiphile

ion carboxylate schéma simplifié



L'ion carboxylate du savon possède une extrémité négative attirée par l'eau. Cette extrémité est hydrophile (amie de l'eau).

L'ion carboxylate possède également une chaîne carbonée lipophile (amie des lipides).

L'ion carboxylate possédant une partie lipophile et une partie hydrophile est un amphiphile.

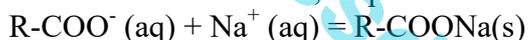
La partie hydrophile est lipophobe (peur des lipides) et la partie lipophile est hydrophobe (peur de l'eau).

Un savon est peu actif :

- dans une eau très calcaire car les ions carboxylate  $R - COO^-$  constituant le savon précipitent avec l'ion  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ .

- en milieu acide car une partie des ions carboxylate disparaît (déplacement de l'équilibre acide / base vers la forme acide AH)

- dans une eau salée car, en présence des ions  $Na^+$ , l'équilibre suivant évolue vers la droite :



### Caractéristiques d'une réaction d'estérification

Réaction entre l'acide éthanique et un alcool le 2-méthylbutan-1-ol noté B.

Ecrire l'équation bilan et donner les caractéristiques de cette réaction

On mélange 16 g d'acide acétique, 8 g d'alcool B et 0,5 mL d'acide sulfurique. On chauffe à reflux pendant 1 heure. A quoi sert l'acide sulfurique ? Pourquoi chauffe-t-on ?  $C=12; H=1; O=16 \text{ g mol}^{-1}$ .

Les conditions sont-elles stœchiométriques ? si non à quoi sert le réactif en excès ?

On obtient 7 g d'ester. Quel est le rendement ?

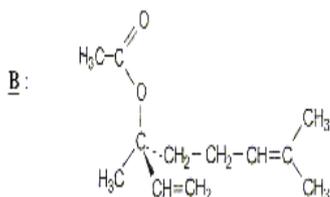
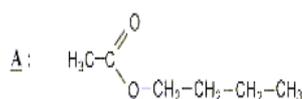
Quels autres réactifs conduisent à l'ester à partir de l'alcool B ?

### Acides organiques et dérivés

On se propose d'illustrer dans cet exercice quelques exemples d'utilisation d'acides organiques et de leurs dérivés. L'exercice comporte deux parties indépendantes.

Les parfums et les acides :

Les esters sont des dérivés d'acide d'odeur souvent agréable, comme par exemple l'éthanoate (ou acétate) de butyle (noté A) présent dans de nombreux fruits, et l'éthanoate (ou acétate) de linalyle (noté B) présent dans la lavande.



répondre vrai ou faux :

Le corps A peut être synthétisé en utilisant uniquement :

- de l'acide éthanique (ou acétique) et du butan-1-ol.
- de l'acide butanoïque et de l'éthanol.
- de l'acide éthanique (ou acétique) et de l'acide butanoïque.

La réaction de synthèse du composé A évoquée à la question précédente est :

-lente.

## Chimie Terminale S1-S2

-totale.

- rendue totale grâce à un catalyseur.

Le corps A:

- présente des isomères Z/E.

- présente un couple d'énantiomères.

- ne présente pas d'isomère.

- présente des isomères de conformation.

La soude réagit sur le corps A et sur le corps B dans une réaction appelée:

-estérification.

-saponification.

-hydrolyse.

-neutralisation.

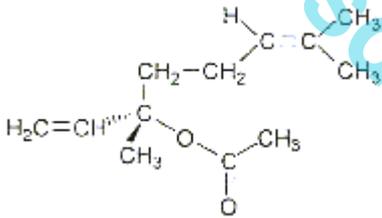
La molécule B:

- possède un atome de carbone asymétrique.

- est superposable à son image dans un miroir.

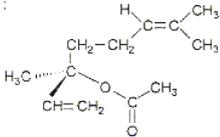
-est chirale.

Soit la molécule C :

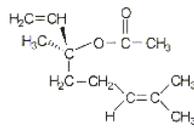


- Les molécules suivantes sont des isomères de configuration de C

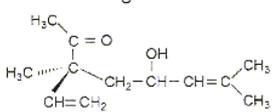
.D :



E :



F :



Les catalyseurs:

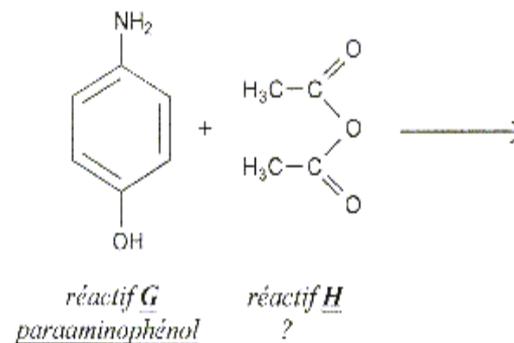
- un catalyseur modifie l'état d'équilibre.

- un catalyseur ne modifie pas la vitesse de la réaction.

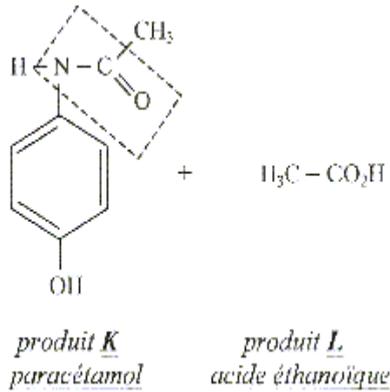
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyse seulement l'estérification et non l'hydrolyse

### Les médicaments

Les dérivés des acides entrent dans la fabrication de nombreux médicaments comme par exemple le paracétamol qui est préparé selon la réaction d'équation - bilan :



Chimie Terminale S1-S2



Quel est le nom du réactif noté H ?

Quel est le nom du groupe caractéristique encadré?

Entourer un des sites électrophiles qui intervient dans cette réaction, après avoir recopié la molécule concernée sur la copie.

Entourer le site nucléophile qui intervient dans cette réaction, après avoir recopié la molécule concernée sur la copie.

Lors d'une séance de travaux pratiques, on prépare du paracétamol à partir d'une masse  $m_G = 0,20$  g de paraaminophénol (réactif G) et d'une masse  $m_H = 0,60$  g de réactif H.

La masse de paracétamol obtenue est  $m_K = 0,15$  g.

- Quel est le réactif en excès? Justifier. Masses molaires moléculaires en g./mol :  $G = 109$  ;  $H = 102$  et  $K = 151$ .  
 $M_G = 109$ ;  $M_H = 102$ ;  $M_K = 151$ .

- Définir le rendement et établir son expression littérale en fonction des données du texte; calculer sa valeur approchée (ou son ordre de grandeur).

**CINETIQUE CHIMIQUE****Oxydation des ions  $I^-$  par les ions  $S_2O_8^{2-}$** 

Oxydation lente de  $I^-$  par  $S_2O_8^{2-}$ . Dosage rapide de  $I_2$  formé.

- 1- A l'instant  $t = 0$ , on réalise le mélange M de  $V = 100$  mL de solution S de peroxydisulfate d'ammonium ( $C = 10^{-1}$  mol / L) et  $V' = 100$  mL de solution S' d'iodure de potassium ( $C' = 0,2$  mol.L $^{-1}$ ).

Ecrire l'équation-bilan (1) de la réaction, lente, qui se produit.

Quelle est, à la date  $t = 0$ , la concentration molaire en ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$ , notée  $[S_2O_8^{2-}]_0$ , dans le mélange réalisé ?

On donne les potentiels rédox :

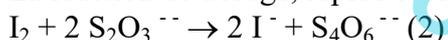
$$E^0 (S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 2,01 \text{ V} \text{ et } E^0 (I_2 / I^-) = 0,62 \text{ V}$$

- 2- On prélève, à différentes dates  $t$ , des volumes  $V_1 = 10$  mL de ce mélange M, que l'on refroidit dans l'eau glacée.

a) Pourquoi prend-on la précaution de refroidir le prélèvement ?

b) Dans chaque prélèvement on dose le diiode  $I_2$  formé par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,010$  mol.L $^{-1}$ , en présence d'empois d'amidon.

La réaction de dosage, rapide et totale est la suivante :



Dans le tableau ci-dessous, on a noté les différentes valeurs  $V_2$  du volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage des différents prélèvements :

t min	0	4,5	8	16	20
$V_2$ mL	0	1,8	2,4	4	4,8
$[I_2]$ mmol / L	.	.	.	.	.
$[S_2O_8^{2-}]$ mmol / L	.	.	.	.	.

25	30	36	44	54	69
5,6	6,1	6,9	7,4	8,4	9,2
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.

Exprimer la relation entre la quantité de matière de diiode  $N (I_2)$ , présent dans le prélèvement, et la quantité de matière d'ions thiosulfate  $N (S_2O_3^{2-})$  nécessaire à ce dosage.

En déduire, en fonction de  $C_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ , la concentration  $[I_2]$  contenue dans chaque prélèvement de volume  $V_1$ .

c) Montrer qu'à l'instant  $t$ , la concentration en ions peroxydisulfate est :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]$$

d) Compléter le tableau proposé.

- 3- Tracer le graphe  $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ .

En abscisse, on part de  $t = 0$  min et en ordonnée de  $[S_2O_8^{2-}] = 45$  mmol.L $^{-1}$ .

- 4- Calcul de vitesses.

## Chimie Terminale S1-S2

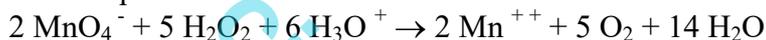
- a) Définir et calculer la vitesse de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  à la date  $t = 20$  min ainsi que celle des ions  $I^-$  à la même date.
- b) Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  entre les dates  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 30$  min.

- 5- La réaction de dosage (2) est rapide et totale mais la réaction (1) étudiée est lente. Quels moyens connaissez-vous pour augmenter la vitesse de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  ?

### Réaction autocatalytique

A la date  $t = 0$ , on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ), de concentration  $C_1 = 0,0010$  mol / L avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration  $C_2 = 0,10$  mol / L.

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



Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à l'équation-bilan ci-dessus. Comparer les forces des espèces oxydantes et représenter les deux couples  $MnO_4^- / Mn^{++}$  et  $O_2 / H_2O_2$  sur l'échelle des potentiels standard d'oxydoréduction.

- 2- Calculer la quantité de matière des ions  $MnO_4^-$  présents dans le mélange à la date  $t = 0$ , ainsi que la concentration correspondante  $[MnO_4^-]$  en mol / L.

En déduire la quantité de matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate.

En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ? Y a-t-il un réactif limitant ?

- 3- La courbe ci-dessous représente les variations de la concentration  $[Mn^{++}]$  en fonction du temps.

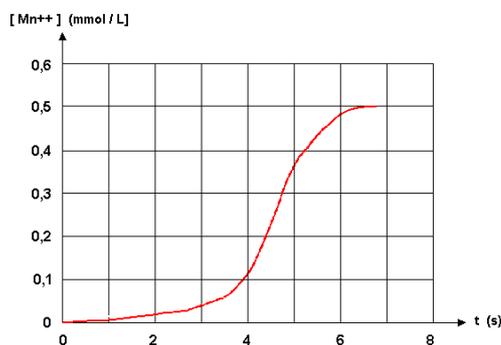
Définir la vitesse moyenne de formation de l'ion  $Mn^{++}$  et déterminer graphiquement sa valeur entre les dates  $t_0 = 0$  s et  $t_2 = 4,5$  s.

- 4- Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion  $Mn^{++}$  et déterminer graphiquement sa valeur aux dates  $t_1 = 2$  s,  $t_2 = 4,5$  s et  $t_3 = 5,5$  s.

Comment varie la vitesse de formation de l'ion  $Mn^{++}$  au cours du temps ?

Quel phénomène physique met-on en évidence ? Interpréter l'allure de la courbe.

- 5- Définir la vitesse instantanée de disparition des molécules  $H_2O_2$ . Calculer sa valeur à la date  $t_2 = 4,5$  s en la comparant à la vitesse de formation de  $Mn^{++}$ .



- 6- Temps de demi-réaction.

Calculer, après l'avoir défini, le temps de demi-réaction. Citer deux facteurs cinétiques, autres que la catalyse, qui permettraient de diminuer ce temps de demi-réaction.

### Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée, en milieu acide.

A la date  $t = 0$ , on introduit dans un erlenmeyer 5 mL d'iodure de potassium de concentration  $C_1 = 5 \times 10^{-3}$

## Chimie Terminale S1-S2

mol/L et 5 mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration  $C_2 = 0,25 \text{ mol/L}$  préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique en excès.

On donne les potentiels standard d'oxydoréduction :

$E_1 ( \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} ) = 1,76 \text{ V}$ . et  $E_2 ( \text{I}_2 / \text{I}^- ) = 0,54 \text{ V}$ .

- 1 - Etablir l'équation de la réaction.
- 2 - Calculer les concentrations initiales en ion iodure et en eau oxygénée. Quel est le réactif limitant ?
- 3 - Le diiode formé colore en brun la solution. Sa concentration est donnée dans le tableau suivant :

t en min	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{I}_2]$ en mmole. L <sup>-1</sup>	0,29	0,51	0,70	0,82	0,93	1,00	1,05

Tracer la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$ .

- 4 - Calculer la vitesse volumique instantanée de formation du diiode  $\text{I}_2$  à la date  $t_2 = 4 \text{ min}$ . En déduire, à la même date, les vitesses de disparition  $V(\text{H}_2\text{O}_2)$  et  $V(\text{I}^-)$ .
- 5 - Calculer la vitesse volumique moyenne de formation du diiode  $\text{I}_2$  entre les dates  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 4 \text{ min}$ .
- 6 - Calculer le temps de demi-réaction  $T_{1/2}$ ;

## Dismutation de l'eau oxygénée

On étudie, à température constante, la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée :



- 1 A la date  $t = 0$ , la solution contient 0,060 mole d'eau oxygénée.

Son volume, constant, est  $V_S = 1 \text{ L}$ .

On mesure, à pression constante, le volume  $V(\text{O}_2)$  de gaz dégagé au cours du temps.

- Calculer, en mole, la quantité de dioxygène  $N(\text{O}_2)$  formé à la date  $t$  en fonction de  $V(\text{O}_2)$  et de  $V_m = 24 \text{ L/mol}$  (volume molaire d'un gaz, à la température de l'expérience).
- En déduire, à la même date  $t$ , la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparu, puis la concentration  $C$  en eau oxygénée restante.
- Les résultats de l'expérience sont dans le tableau suivant :

t en min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V(\text{O}_2)$ en L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,5	0,54	0,59	0,51	0,68
$C$ en mol/L	0,06									

Compléter la tableau et tracer le graphe  $C = f(t)$ .

d- Définir la vitesse volumique  $v(t)$  de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la date  $t$ .

- Calculer cette vitesse à la date  $t_1 = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$ . puis à la date  $t_2 = 30 \text{ min}$ . (c)

- Quel facteur cinétique explique la variation de la vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?

- 2 Une étude complète montre que  $v(t)$  est liée à la concentration  $C$  par une relation de type :  $v = k.C$  avec  $k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.I}$ .

a- Cette relation permet-elle de retrouver  $v(30 \text{ min})$  de la question 1-c ?

b- Prévoir d'après les résultats du cours comment évolue la constante  $k$  en fonction de la température.

c- Tracer l'allure du graphe si on opérerait en présence du catalyseur  $\text{Fe}^{++}$  ? (Définir un catalyseur)

## SOLUTION ACIDE – SOLUTION BASIQUE DOSAGE ACIDE BASE

### Tests

#### I) Autoprotolyse de l'eau :

1) pH de l'eau pure.

pH de l'eau pure à 25°C : .... (valeur prise comme référence pour définir un milieu neutre)

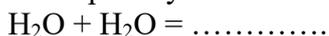
Dans l'eau pure à 25°C,  $[H_3O^+] = \dots \Rightarrow [H_3O^+] = \dots \text{ mol.L}^{-1}$

L'eau pure ne contient donc pas que des molécules d'...., mais aussi un peu d'.....

Cela s'explique par une réaction entre 2 molécules d'.... :

2) Autoprotolyse de l'eau :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :



Cette réaction est ..... avancée ( $[H_3O^+]$  est très .....). On remarquera que :  $[H_3O^+] = \dots$

Dans l'eau pure, il y a donc autant d'ions ..... que d'ions oxonium à .... mol.L<sup>-1</sup>.

1L d'eau pure pèse 1000 g ; il y a donc presque .... mol de molécules d'eau par Litre.

3) Produit ionique de l'eau :

Définition : Le produit ionique de l'eau est la ..... d'équilibre associée à l'équation d'..... de l'eau.

Cette constante est notée  $K_e$ .  $K_e = \dots$

$K_e$  s'exprime .... unité et les concentrations sont exprimées en .....

La constante d'équilibre est ..... de l'état initial (de la ..... initiale) et ne dépend que de la .....

Pour toute solution aqueuse à 25°C,  $K_e = \dots$  ( $K_e$  ..... lorsque la température augmente).

On note  $pK_e = \dots \Rightarrow pK_e = \dots$  à 25°C

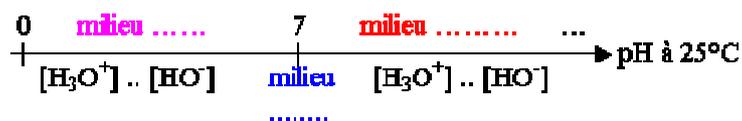
On prend le logarithme de la relation  $K_e = \dots \Rightarrow \log K_e = \dots$

$\Rightarrow pK_e = \dots \Rightarrow pH = \dots = 14 \dots \Rightarrow [HO^-] = \dots$

#### Echelle de pH :

Le pH des solutions aqueuses usuelles s'étend de ... à .....

La nature acide, basique ou neutre d'une solution dépend de son .....



a - Une solution d'acide chlorhydrique **fort** contient 2 espèces acides. Lesquelles ?

Réponse :  $H_3O^+$  (acide fort) et  $H_2O$  (acide indifférent)

$HCl$  (gaz) +  $H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$  est l'équation-bilan de la réaction prépondérante si  $pH < 6,5$ .

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  est associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

b - Une solution d'acide éthanóique **faible** contient 3 espèces acides. Lesquelles ?

Réponse :  $H_3O^+$  (acide fort),  $CH_3COOH$  (acide faible) et  $H_2O$  (acide indifférent)

$R-COOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$  est l'équation de la réaction prépondérante si  $pH < 6,5$ .

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  est associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

c - Une solution de base **forte** (soude) contient 2 espèces basiques. Lesquelles ?

Réponse :  $HO^-$  (base forte) et  $H_2O$  (base indifférente).

$NaOH$  (solide déjà ionique)  $\xrightarrow{\text{eau}} Na^+ + OH^-$  est l'équation-bilan de la réaction prépondérante si  $pH > 6,5$ .

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  est associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

d - Une solution de base **faible** ( $NH_3$ ) contient 3 espèces basiques. Lesquelles ?

Réponse :  $HO^-$  (base forte),  $NH_3$  (base faible) et  $H_2O$  (base indifférente)

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  est associée à la réaction prépondérante si  $pH > 6,5$ .

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  est associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

## ACIDE FORT BASE FORTE

**Exo 1 :**

a) On dissout  $365 \times 10^{-3}$  mg d'acide chlorhydrique pure dans 1 litre d'eau pure (on négligera la variation de volume). Calculer le pH de cette solution A.

On dilue ensuite 1000 fois cette solution A. Calculer le pH de la nouvelle solution.

b) Calculer le pH d'une solution aqueuse préparée en dissolvant 2,00 g d'hydroxyde de potassium dans de l'eau et en diluant la solution obtenue à un volume final de 0,5 litre.

c) Le pH du sang humain est sensiblement constant aux alentours de 7,4. Calculer les concentrations en ions hydronium et en ions hydroxyde dans le sang humain.

**Mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium**

On mélange  $V_1 = 10$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 0,15$  mol / L et  $V_2 = 20$  cm<sup>3</sup> d'une solution décimolaire de chlorure de sodium.

Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques en solution.

**Conseils :** L'acide chlorhydrique contient les ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ . Les molécules de chlorure d'hydrogène HCl n'existent qu'à l'état gazeux; elles disparaissent en solution aqueuse.

**Exo 2 :** Calculs de concentrations - pH d'une solution d'acide fort.

Une mole de gaz occupe un volume  $V_{\text{molaire}} = 24,5$  L dans les conditions de l'expérience ( $t = 25$  °C et  $p = 1,013 \times 10^5$  Pa).

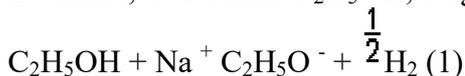
On dissout un volume  $V_{\text{gazeux}}$  de chlorure d'hydrogène HCl pour obtenir  $V_{\text{solution}} = 800$  cm<sup>3</sup> de solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,01$  mol / L.

□□1- Calculer le volume  $V_{\text{gazeux}}$ .

□□2- Le pH de la solution est égal à 2. Calculer les concentrations de toutes les espèces susceptibles de se trouver en solution. En déduire que le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort dans l'eau. (c)

**Exo3 :** Une base forte : l'ion éthanolate

L'éthanol, de formule  $C_2H_5OH$ , réagit avec le sodium, suivant l'équation-bilan :



L'ion éthanolate  $C_2H_5O^-$  formé au cours de cette réaction, réagit avec l'eau en donnant quantitativement de l'éthanol et des ions hydroxyde : l'équation-bilan de cette réaction sera l'équation (2).

Protocole :

Dans 20 mL d'éthanol pur on introduit 1,0 g 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 mélange réactionnel. On le verse dans une fiole jaugée de 200 mL contenant déjà un peu d'eau distillée. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Soit S la solution homogène obtenue.

On dose une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $1,0 \times 10^{-3}$  mole/L.

Données :

masses molaires atomiques :

$M(Na) = 23$  g / mol ;  $M(O) = 16$  g / mol

$M(C) = 12$  g / mol ;  $M(H) = 1$  g / mol

masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 790$  g / L.

□1- Etude des réactions 1 et 2.

a- La réaction 1 peut-elle être considérée comme une réaction acido-basique ? Justifier la réponse.

b- Montrer que l'éthanol est introduit en excès par rapport au sodium.

c- En déduire la quantité (en mole) d'ions éthanoate formée lors de la réaction 1.

d- L'ion éthanoate est une base forte ; donner la définition d'une base forte.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction 2 et montrer que cette réaction est une réaction acido-basique.

2- Dosage de la solution S.

a- Le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé pour atteindre l'équivalence est 21,4 mL. Par quelle méthode peut-on repérer cette équivalence ?

b- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser le dosage de la solution S.

c- Ecrire l'équation-bilan support du dosage.

d- Déduire du volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence la quantité (en mole) d'ions hydroxyde présents dans les 200 mL de la solution S.

e- Montrer que ce résultat est en accord avec la réponse donnée à la question 1 c.

### ACIDE FAIBLE – BASE FAIBLE

**Constante d'acidité  $K_A$  et  $pK_A$  :**

1) Définition :

La constante d'acidité  $K_A$  est la ..... d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un ..... avec .....

équation : ..... = ..... constante d'acidité :  $K_A = \dots\dots\dots$

$pK_A$  est défini par la relation :  $pK_A = \dots\dots\dots$  ou  $K_A = \dots\dots\dots$

2) Exemples : (valeurs à 25°C)

\* Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :

équation de la réaction avec l'eau : ..... = .....

$K_A = \dots\dots\dots$   $K_A = 1,58 \cdot 10^{-5}$  et  $pK_A = 4,80$

\* Couple ion ammonium / ammoniac :

équation de la réaction avec l'eau : .....

$K_A = \dots\dots\dots$   $K_A = 6,30 \cdot 10^{-10}$  et  $pK_A = 9,20$

\* Couples de l'eau. :

L'eau fait partie de deux couples acido-basiques :  $H_2O / HO^-$  et  $H_3O^+ / H_2O$

- 1<sup>er</sup> couple :  $H_2O / HO^-$  l'eau est ..... du couple

équation de la réaction avec l'eau : ..... = ..... de l'eau

$K_{A1} = \dots\dots\dots$   $K_{A1} = \dots = \dots\dots\dots$  et  $pK_{A1} = \dots = \dots$

- 2<sup>ème</sup> couple :  $H_3O^+ / H_2O$  l'eau est ..... du couple.

équation de la réaction avec l'eau : ..... = .....

$K_{A2} = \dots\dots\dots$   $K_{A2} = \dots$  et  $pK_{A2} = \dots$

L'eau se comporte comme ..... et comme ....., c'est un ..... (ou .....).

Le pH d'une solution aqueuse 0,05 M d'acide propionique,  $C_2H_5 - COOH$ , qui est un des composants du lait, est de 3,09. Calculer la valeur de la constante d'acidité de cet acide.

### Acide chlorhydrique et acide éthanoïque

**Définir un acide selon Bronsted**

Ecrire l'équation de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau et celle de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Un 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  $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Il mesure un pH de 2,0 pour  $S_1$  et un pH de 3,4 pour  $S_2$ .

a) **Déterminer la concentration des ions oxonium dans chaque solution.**

b) En considérant un volume  $V = 1,00$  L de solution aqueuse d'un acide AH de concentration molaire en soluté apporté  $c$ , dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'acide AH avec l'eau ( le compléter avec les valeurs littérales  $c$ ,  $V$ ,  $x$  et  $x_f$ ).

c) Déterminer le taux d'avancement final en fonction du pH et de la concentration  $c$ .

d) En déduire les valeurs du taux d'avancement final dans le cas des solutions  $S_1$  et  $S_2$ . Conclure.

**Dilution des solutions  $S_1$  et  $S_2$ .**

Décrire le mode opératoire pour préparer 100 mL de solution fille diluée 10 fois à partir d'une solution mère

La mesure du pH des solutions filles donne 3,0 pour l'acide chlorhydrique et 3,9 pour la solution d'acide éthanoïque.

a) Dans les solutions diluées, la concentration des ions oxonium a-t-elle été divisée par 10 ? Justifier

b) Dans le cas de l'acide éthanoïque, dans quel sens s'est déplacé l'équilibre du système ? Justifier.

c) Pour la solution d'acide éthanoïque  $S_2$  de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/L calculer la valeur de l'expression :

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

d) Quel nom donne-t-on à cette valeur caractéristique du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$

**Réactions acido-basiques**

□ □ 1- Montrer que toute équation associée à une réaction acido-basique peut être écrite sous forme de 2 équations de demi-réaction. On étudiera les exemples suivants :

a- ammoniaque + acide chlorhydrique

b- acide méthanoïque + soude

c- chlorure d'ammonium + eau

□ □ 2- Calculer la constante associée à chaque réaction ci-dessus. Préciser si elle est totale ou non.

On donne :

$$\text{p}K_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,7 \quad \text{p}K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

**Réaction entre l'acide éthanoïque et une solution de soude**

a- Placer sur une échelle des  $\text{p}K_a$  les couples en présence lorsqu'on fait réagir l'acide éthanoïque et la soude.

b- Identifier sur cette échelle la réaction qui a la plus grande constante. Ecrire son équation-bilan.

c- Calculer la valeur de la constante  $K_r$  de cette réaction. Peut-on utiliser cette réaction pour un dosage quantitatif ? Justifier.

**Dosage direct de l'aspirine par une solution diluée de soude.**

1- L'acide acétylsalicylique  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  a pour formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ .

a) Donner sa formule développée (  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  correspond à un noyau aromatique présent, notamment, dans le benzène ).

Préciser la nature des fonctions chimiques oxygénées, voisines sur le cycle.

b) Calculer la masse molaire moléculaire de ce composé.

$\text{C} : 12 \text{ g/mol} \quad \text{H} : 1 \text{ g/mol} \quad \text{O} : 16 \text{ g/mol}$

c) Donner le nom et la formule semi-développée de la base conjuguée de l'acide acétylsalicylique.

2- Un comprimé d'aspirine contient essentiellement l'acide ci-dessus.

a) A l'aide d'un comprimé d'aspirine on désire préparer 500 mL d'une solution aqueuse S d'acide acétylsalicylique. Décrire le mode opératoire et le matériel à utiliser.

b) On prélève un volume  $V = 100$  mL de la solution S et l'on fait un dosage phmétrique

avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium (soude) centimolaire.

Les mesures de pH ont permis d'établir le tableau suivant :

Vb (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5
------------	---	-----	-----	-----	-----	-----

pH	3,0	3,15	3,4	3,6	4,0	4,3
----	-----	------	-----	-----	-----	-----

5,0	5,2	5,5	5,8	6,0	6,5	7,0	8,0
4,7	5,8	9,3	10,2	10,5	10,8	11,0	11,2

- Faire un schéma du dispositif de dosage.

- Tracer le graphe  $\text{pH} = f(V_b)$ .

c) Ecrire l'équation bilan de la réaction acido-basique rapide qui se produit, dans ces conditions expérimentales, entre la soude et l'acide.

Calculer la constante K de cette réaction.

Peut-on en conclure que la réaction est totale (quantitative) ?

On donne à 25 °C (température du dosage) :

$$K_{\text{eau}} = 10^{-14}$$

$\text{pK}_a = 3,5$  associé à l'acide acétylsalicylique.

d) Définir le point d'équivalence E. Donner ses coordonnées.

Calculer la concentration en acide acétylsalicylique de la solution dosée.

Calculer la masse d'acide dans le prélèvement puis dans un comprimé.

e) Définir le point de demi-équivalence M. Donner ses coordonnées.

Retrouver le  $\text{pK}_a$  de l'acide acétylsalicylique.

3- Le dosage phmétrique peut être remplacé par un dosage colorimétrique.

Rappeler le principe d'un tel dosage.

Parmi les indicateurs colorés suivants lequel faut-il utiliser ?

Phénolphthaleine (zone de virage 8,1 – 9,8)

Hélianthine (zone de virage 3,2 – 4,4)

### Dosage d'un acide faible.

Le vinaigre est une solution d'acide éthanoïque dans l'eau. Son degré d'acidité représente le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution. On lit sur l'étiquette du vinaigre étudié :

Vinaigre de vin 7°. On veut vérifier cette indication.

On donne :

Masse volumique du vinaigre :  $\rho = 1,02 \text{ g/mL}$ .

Formule de l'ion éthanoate :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Nombre d'électrons de valence : 1 pour H ; 4 pour C ; 6 pour O

Valeurs des  $\text{pK}_a$  :

0 pour  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  ; 14 pour  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  (couples de l'eau)

4,8 pour le couple acide éthanoïque / ion éthanoate

Masses molaires atomiques :

H :  $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; C :  $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; O :  $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Etude de la vitamine c

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.

En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés « de vitamine C 500 ».

1. Étude de la réaction entre une solution aqueuse d'acide ascorbique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , sera désigné par HA dans la suite de l'exercice.

## Chimie Terminale S1-S2

Dans cette étude, on envisage la réaction très rapide entre une solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté  $C_A = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume initial de la solution aqueuse d'acide ascorbique est  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  et on note  $V_B$  le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

1.1 . écrire l'équation traduisant cette réaction.

1.2. On étudie le mélange, à  $25^\circ\text{C}$ , lorsque l'on a versé  $V_B = 5,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

1.2.1 Le pH du mélange est alors égal à 4,0. En déduire la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans ce mélange.

1.2.2. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité  $n_f(\text{HO}^-)$  d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange.

On donne le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$ ;  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ .

Compléter le TABLEAU 1 descriptif de la réaction chimique entre l'acide ascorbique et les ions hydroxyde. En déduire la valeur numérique de l'avancement final  $x_f$ .

1.2.4. La transformation est-elle totale ? La réaction associée à cette transformation peut-elle servir de support au dosage d'une solution aqueuse d'acide ascorbique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?

TABLEAU 1

Équation de		HA	+	...	=	...	+	.....
État du système	avancement en	Quantité de matière en mol						
État initial	0	$n_0(\text{HA}) =$						
État final	$x_f$	$n_f(\text{HA}) =$						

Évolution du pH au cours de la réaction entre un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_B$  de solution aqueuse de soude de concentration molaire en soluté apporté  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

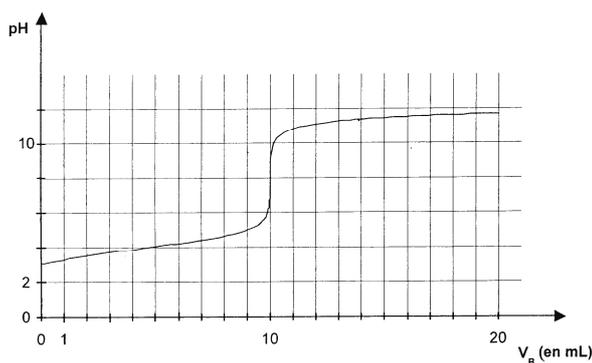


FIGURE 2

### Solution aqueuse AH

Une solution aqueuse d'un acide faible HA a un pH égal à 4. 50 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) dont le pH est égal à 13 réagissent avec 100 mL de la solution acide précédente pour atteindre le point équivalent.

- Calculer le pKa de l'acide HA
- Quel est le pH de la solution au point équivalent

c) Quel indicateur doit-on choisir pour repérer la fin du dosage ? Justifier votre réponse.

On donne : Hélianthine : virage entre 3,1 et 4,4 ; Phénolphthaleine : ZV ; 8 - 9,9.

### SOLUTION TAMPON

I- On dissout dans 100 mL d'eau 2,550 g d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et 8,025 g de chlorure d'ammonium, puis on complète le volume à 500 mL avec de l'eau et on mesure le pH, que l'on trouve égal à 9,25.

1°) En déduire le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

+/ $\text{NH}_3$

2°) Quelle est la nouvelle valeur du pH si on ajoute :

a)  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mole d'acide chlorhydrique sans variation de volume ;

b) 500 mL d'eau.

3°) Pour avoir une solution de  $\text{pH} = 9,25$ , on peut ajouter à 50 mL d'une solution d'ammoniac 25 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M. Quelle est la concentration molaire de cette solution d'ammoniac ?

II- On veut préparer 500 mL d'une solution tampon phosphate 0,5 M de  $\text{pH} = 7,5$ . Pour cela on dispose :

1°) de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solides ;

2°) d'acide phosphorique 5 M et de soude 1 M.

Comment préparer cette solution tampon dans chacun des cas ? Indiquer les quantités de réactifs nécessaires.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{pK}_1 = 2,1$  ;  $\text{pK}_2 = 7,2$  ;  $\text{pK}_3 = 12,3$ .