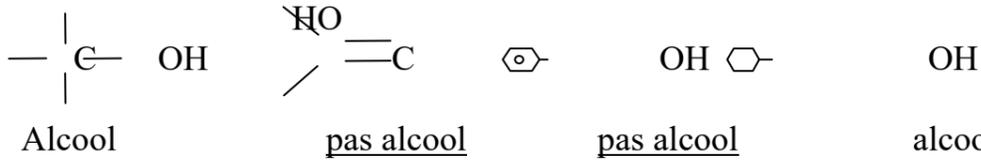


LES ALCOOLS

Résumé du cours

Définitions et nomenclature :

Un alcool comporte dans sa molécule un groupe hydroxyle **-OH** directement lié à un atome de carbone tétraédrique (ou trigonal). Cet atome de carbone est appelé atome de carbone fonctionnel.



Un polyol ou polyalcool est un alcool dont la molécule comporte plusieurs groupes hydroxydes liés à des atomes de carbone différents.

La formule générale d'un alcool est R-OH (R est un radical contenant au moins un atome de carbone). Si l'alcool est saturé, on l'appelle alcanol et sa formule est $C_nH_{2n+1}OH$ ou $C_nH_{2n+2}O$.

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'hydrocarbure correspondant auquel le « e » final est remplacé par le suffixe « ol » précédé d'un tiret, de l'indice de position du carbone fonctionnel et d'un autre tiret. On favorise le sens de numérotation de la chaîne principale qui donne à cet atome de carbone l'indice de position le plus bas. Ainsi le nom de la chaîne principale est précédé de ceux des groupes alkyles par ordre alphabétique, chacun étant précédé de l'indice de position (entre tirets) de l'atome de carbone auquel il est lié. Pour les polyols le suffixe « ol » est précédé d'un tiret, des indices de position des atomes de carbone fonctionnels (par ordre croissant), d'un autre tiret puis du préfixe multiplicatif (di, tri, ...); le e final de l'hydrocarbure est alors conservé (s'il n'y a pas rencontre entre deux voyelles par exemple pour octa).

Exemples: $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$ 3-méthylbutan-1-ol

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ propan-1,2,3-triol appelé glycérine ou glycérol

Remarque: lorsque la fonction alcool n'est pas prioritaire, le groupe -OH est nommé hydroxy.

Classe d'un alcool:

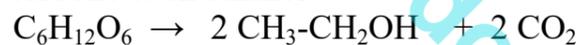
Un alcool est dit primaire (I), secondaire (II) ou tertiaire (III) lorsque l'atome de carbone fonctionnel est lié respectivement à un, deux ou trois atomes de carbone. Si cet atome n'est lié qu'à des atomes d'hydrogène, l'alcool est primaire. Exemples: CH_3-OH (I); $CH_3-CH(OH)-CH_3$ (II)

$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ (III)

Obtention des alcools:

Pour préparer un alcool deux méthodes sont prépondérantes:

- la fermentation alcoolique : les sucres fermentescibles des jus sucrés sont transformés en dioxyde de carbone et en éthanol :



- l'hydratation des alcènes qui obéit à la loi de Markov Nikov pour donner préférentiellement un alcool de classe supérieure.

On appelle degré alcoolique d'une solution le volume V_1 d'alcool pur contenu dans le volume $V_2 = 100$ de solution; les deux volumes étant exprimés dans le même système d'unités.

Réactions des alcools :

- Oxydation brutale ou combustion complète : en présence d'un excès de dioxygène la molécule d'alcool est détruite et est transformée en dioxyde de carbone et en eau. La réaction est exothermique.
- Oxydation ménagée où le squelette carboné de l'alcool est conservé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Classes d'alcool	primaire	secondaire	tertiaire
Oxydant en défaut	aldéhyde	Cétone	Rien



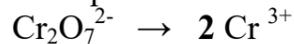
Science

Oxydant en excès	Aldéhyde et acide carboxylique	Cétone	Rien
------------------	--------------------------------	--------	------

Exemples d'oxydants : dioxygène O_2 , les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (orangé) et les ions permanganate MnO_4^- (violet) en milieu acide. (Cr^{3+} est vert et Mn^{2+} est incolore)

Equilibration des équations d'oxydoréduction en solution acide : exemple des ions dichromates

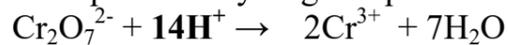
a) on équilibre les éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène (ici le Cr)



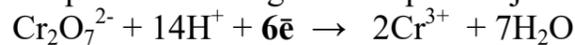
b) on équilibre l'oxygène que l'on retrouve sous forme de H_2O



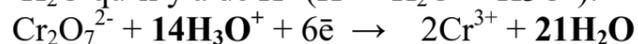
c) on équilibre l'hydrogène que l'on retrouve sous forme de H^+



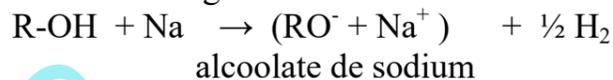
d) on équilibre la charge électrique en ajoutant des électrons du côté de l'oxydant :



e) H^+ n'existant pas en solution on le remplace par H_3O^+ , on ajoute de part et d'autre autant de H_2O qu'il y a de H^+ ($H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$):

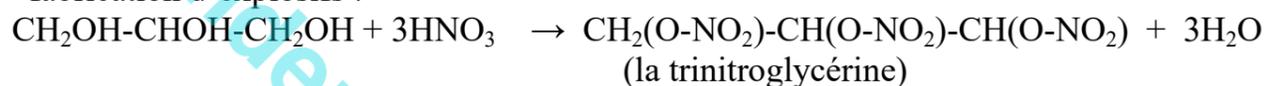


- Les alcools réagissent sur le sodium selon l'équation-bilan :



- estérification: alcool + acide carboxylique \rightarrow ester + eau. Réaction lente, limitée (car réversible) et athermique. Le rendement de cette réaction est très faible avec un alcool tertiaire.

- fabrication d'explosifs :



La trinitroglycérine est un explosif.

Identification des aldéhydes et des cétones : les aldéhydes et les cétones précipitent en présence de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H. ou D.N.P.H), grâce à la présence du groupe carbonyle $-CO-$. Le précipité obtenu (2,4-dinitrophénylhydrazone) est en général de couleur jaune.

Les tests suivants permettent d'identifier un aldéhyde :

- en présence de liqueur de Fehling on a un précipité rouge brique ;
- en présence du réactif de Schiff (ou fischine) on a une coloration rose violacée ;
- en présence du nitrate d'argent ammoniacal (ou réactif de Tollens) on a la formation d'un miroir d'argent ;
- l'oxydation ménagée donne l'acide carboxylique correspondant.

Tous ces tests sont négatifs avec une cétone.

Exercices

Exercice 1: L'hydratation d'un alcène conduit à un produit oxygéné A, renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

- 1) Quelle est la fonction chimique de A ?
- 2) Déterminer la formule brute de A et indiquer tous les isomères possibles pour A.
- 3) Le produit A est oxydé, en milieu acide, par le dichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais est sans action sur le réactif Schiff. En déduire, en le justifiant, la formule semi-développée du composé B.
- 4) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A en B par le dichromate de potassium.



Science

5) Donner les formules semi-développées et les noms de A et de l'alcène de départ.

Exercice2: 1) Un alcène a pour masse molaire $56\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer sa formule brute.
 - Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles de l'alcène et les nommer.
- 2) a) L'hydratation de l'alcène conduit à deux alcools A et B. Ce renseignement vous permet-il d'éliminer un isomère ?
- Les deux alcools A et B subissent tous deux l'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide. Quel est le nom de l'alcène de départ ?
- 3) Le produit d'oxydation de A donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et colore en rose le réactif de Schiff. Le produit d'oxydation de B donne également un précipité jaune avec la 2,4-DNPH, mais est sans action sur le réactif de Schiff.
- Ecrire les formules semi-développées de A et B, les nommer.
 - L'un d'entre eux présente un atome de carbone asymétrique, lequel ? Ecrire l'équation-bilan de sa réaction d'oxydation par le permanganate de potassium.

Exercice3: 1- Un composé organique A, a pour formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$. La combustion complète de 3,52 g de A donne de l'eau et 5L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d=3,04$. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux est $V_m=25\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A.
 - Déterminer la formule brute du composé.
 - Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.
- 2- Afin de déterminer la formule développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. La solution oxydante étant en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H)
- Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
 - Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?
 - B dont la molécule comporte un atome de carbone asymétrique, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Donner la formule semi-développée exacte et le nom de B. Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate de potassium.
 - Quelle est la formule semi-développée exacte de A ?

3- a) En utilisant les formules brutes de A, B et C, écrire les demi-équations électroniques des couples

oxydant-réducteur B/A et C/B, puis celles des couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, en milieu acide.

- En déduire les équations-bilan des réactions permettant de passer :
 - de A à B par action du dichromate de potassium ;
 - de B à C par action du permanganate de potassium.
- Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium 0,2 M faut-il utiliser pour oxyder 3,52g de A en B ?

Exercice4: Le menthol, principal constituant de l'arôme de menthe a pour formule :



1) Quel est le nom systématique du menthol ?

2) Quel est le produit d'oxydation du menthol ? Ecrire

l'équation-bilan de la réaction de l'ion permanganate en milieu acide sur le menthol. Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la D.N.P.H. ?



Science

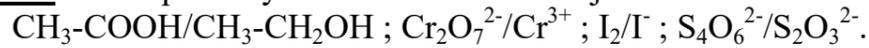
3) A partir de 90g de menthol on a obtenu par action de l'ion permanganate 75g de produit. Quel est le rendement de la réaction ?

Exercice5: Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin on réalise le dosage suivant : on soumet à la distillation un mélange formé par une prise d'essai de 50cm³ de vin et une solution d'hydroxyde de sodium, on recueille les 50 premiers cm³ de distillat D. Dans ces conditions ce distillat contient la totalité de l'éthanol du vin et les substances réductrices autres que l'éthanol sont éliminées.

Le distillat D, dilué 10 fois, donne une solution S. A 10 cm³ de S, on ajoute 25cm³ d'une solution acide de dichromate de potassium où la concentration des ions dichromate est 8,22.10⁻²mol.L⁻¹ et on laisse réagir pendant 45min de façon que l'oxydation de l'éthanol soit complète. Puis, on verse une solution d'iodure de potassium KI en excès ; pour décolorer le diiode I₂ libéré, il faut ajouter 11,2cm³ d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,5mol.L⁻¹.

- Ecrire les équations-bilan des réactions d'oxydoréduction entre
 - l'éthanol et les ions dichromate en milieu acide ;
 - les ions iodure I⁻ et les ions dichromate Cr₂O₇²⁻ ;
 - le diiode I₂ et les ions thiosulfate S₂O₃²⁻.
- Calculer la concentration de l'éthanol dans la solution S, puis dans le distillat D.
- Calculer le degré alcoolique du vin. On donne la masse volumique de l'éthanol ρ=789kg.m⁻³.

Indication : les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont



Solutions:

Exercice1: 1) A est un alcool.

2) A est saturé donc M_A=M(C_nH_{2n+2}O)=M_O.100/%O ; 14n+18=100x16/26,7 ; → n=3→C₃H₈O
→ CH₃-CH₂-CH₃ et CH₃-CH(OH)-CH₃.

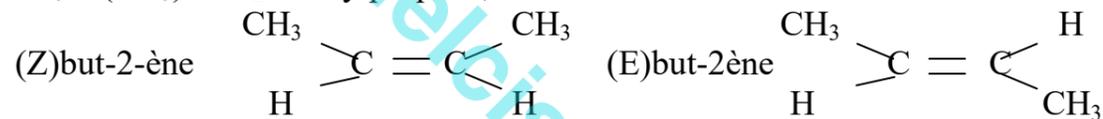
3) B réagit avec la 2,4-D.N.P.H (donc comporte un groupe carbonyle) mais est sans action sur le réactif de Schiff (donc n'est pas un aldéhyde), donc B est une cétone : CH₃-CO-CH₃.

4) 3C₃H₈O + Cr₂O₇²⁻ + 8H₃O⁺ → 3C₃H₆O + 2Cr³⁺ + 15H₂O.

5) A : CH₃-CH(OH)-CH₃ propan-2-ol et l'alcène : CH₃-CH=CH₂ propène.

Exercice2: 1) a) 14n=56, n=4, C₄H₈. b) CH₃-CH₂-CH=CH₂ but-1-ène ;

CH₃-C(CH₃)=CH₂ méthylpropène;



2) a) On élimine le but-2-ène (toutes les configurations Z et E) car son hydratation donne un seul alcool.

b) A et B subissent une oxydation ménagée, donc ils ne sont pas des alcools tertiaires. Or l'hydratation

du méthylpropène donne un alcool tertiaire, donc l'alcène est le but-1-ène.

3) a) A est un alcool primaire CH₃-CH₂-CH₂-CH₂OH butan-1-ol

B est un alcool secondaire CH₃-CH₂-CH(OH)-CH₃ butan-2-ol

b) C'est B qui présente un carbone asymétrique CH₃-CH₂-C*(H)(OH)-CH₃.



Exercice3: 1) a) C_xH_yO + (x+1/4y-1/2) O₂ → x CO₂ + 1/2 y H₂O

b) m/M=V_{CO2}/(x.V_m) avec M=29d → x=5. Or M=12x+y+10=29.d → y=12 → C₅H₁₂O.

c) CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH₂OH 2-méthylbutan-1-ol ; CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH₂OH 3-méthylbutan-1-ol



Science

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_3$ 2-méthylbutan-2-ol ; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ 3-méthylbutan-2-ol ;

$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 2,2-diméthylpropan-1-ol (ou diméthylpropanol).

2) a) On appelle oxydation ménagée une oxydation dans laquelle la chaîne carbonée de l'alcool est conservée.

b) B est soit un aldéhyde soit une cétone.

c) B est un aldéhyde ayant un carbone asymétrique, sa formule est $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H(CH}_3\text{)-CHO}$.

Pour le corps C on a : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ acide 2-méthylbutanoïque.

d) Pour A : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ 2-méthylbutan-1-ol.

3) a) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

b) Passage de A à B: $3\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{Cr}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O}$

Passage de B à C : $5\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$.

c) Volume de dichromate de potassium : d'après l'équation-bilan d'oxydation de A en B, on a $m/(3M)=C.V$ avec $M=m(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})=88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $V=m/(3M.C)=66,7\text{mL}$.

Exercice4: 1) 2-isopropyl-5méthylcyclohexan-1-ol.

2) 2-isopropyl-5méthylcyclohexan-1-one: 

$3\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + 2\text{Cr}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O}$. Test est positif car il s'agit d'une cétone.

3) D'après l'équation-bilan on a $n_1 = n_4$ donc nombre de moles théorique du produit est

$n_{\text{th}} = n_1 = m_1/M_1$. Or le nombre de moles expérimental est $n_{\text{exp}} = m_4/M_4$ et le rendement est

$R = (n_{\text{th}}/n_{\text{exp}}) \cdot 100 = [m_4 \cdot M_1 / (M_4 \cdot m_1)] \cdot 100$

$\rightarrow R = 84,4\%$.

Exercice5: a) $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4\text{Cr}^{3+} + 27\text{H}_2\text{O}$ (1)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$ (2)

$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (3)

b) D'après (3) $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \rightarrow n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot C_3 V_3$ (4). D'après (2) $n(\text{I}_2) = 3 n'(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

or $n'(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = N_2 - n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ avec $N_2 = n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_2 V_2$ et d'après (1) $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = \frac{2}{3} \cdot C_1 \cdot V_1$. Mais $C_1 = C/10 \rightarrow C = 10 \cdot C_1 = 10 \cdot [3/(2V_1)] \cdot [C_2 V_2 - (1/6) \cdot C_3 V_3] \rightarrow C = 1,72\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c) Puisqu'on a utilisé 50cm^3 de vin, alors le degré alcoolique D du vin est le volume (en cm^3)

d'alcool pur qu'il y a dans 100cm^3 . Le volume d'alcool pur qu'il y a dans les 50cm^3 est

$V_0 = M \cdot C \cdot V / \rho$.

Donc $D = (100/50) \cdot V_0 = 2V_0 = 10\text{cm}^3$. Degré alcoolique : $D = 10^\circ$.

LES AMINES

Résumé du cours

Définitions et nomenclature :

Une amine est un composé organique obtenu en remplaçant dans la molécule d'ammoniac NH_3 , un, deux ou trois atomes d'hydrogène par des groupes alkyles.

Une amine est dite primaire (I), secondaire (II) ou tertiaire (III), lorsque l'atome d'azote est directement lié respectivement à un, deux ou trois atomes de carbone. R-NH_2 (I) ; $\text{R-NH-R}'$ (II) ; $\text{R-N(R}')\text{-R}''$ (III)

Pour nommer une amine primaire, on procède comme chez les alcools mais le suffixe "ol" est remplacé par « amine ».

$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-NH}_2$ 2-méthylpropan-1-amine ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ aniline (appellation usuelle)

$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ 3-méthylpentane-1,4-diamine;



Science

NB: si la fonction amine n'est pas principale, le groupe $-NH_2$ est nommé amino :

$CH_3-CH(NH_2)-CHO$ 2-aminopropanal ; $C_2H_5-NH-CH_2-COOH$ acide 2-(N-éthyl)aminoéthanoïque

Pour nommer une amine secondaire ou tertiaire on cherche d'abord celui des groupes R, R', R'' qui possèdent la chaîne carbonée la plus longue (éventuellement la plus compliquée) et l'on forme, à partir de cette chaîne, le nom de l'amine primaire correspondante. Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant celui de cette amine primaire, par ordre alphabétique, précédés de la lettre N suivi d'un tiret, pour indiquer qu'ils sont liés à l'atome d'azote. Exemples :

$CH_3-NH-CH_3$ N-méthylméthanamine ; $CH_3-N(CH_3)-C_2H_5$ N,N-diméthyléthanamine ;
 $C_6H_5-N(CH_3)-C_3H_7$ N-méthyl-N-propylaniline ;

Pour les groupes liés à l'atome d'azote les atomes de carbone directement liés à l'atome d'azote ont l'indice de position 1 :

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH-CH(CH_3)-C_2H_5$ N-(2-méthyl)propylbutan-2-amine

$CH_3-(CH_2)_3-CH(CH_3)-N[CH_2-CH(CH_3)-CH_3]-CH(CH_3)-CH_3$

N-(1-méthyl)éthyl-N-(2-méthyl)propylhexan-2-amine.

Remarque : Dans les cas simples, on utilise encore l'ancienne nomenclature dans laquelle les noms des groupes liés à l'atome d'azote sont suivis du mot amine : CH_3-NH_2 méthylamine ; $(CH_3)_3N$ triméthylamine ; $C_2H_5-NH-CH_3$ N-méthyléthylamine.

Propriétés chimiques :

Le doublet électronique libre de l'atome d'azote est très accessible du fait de l'environnement pyramidal autour de cet atome d'azote. Ce doublet permet à l'atome de faire des liaisons datives avec des cations ou des atomes qui portent des charges positives partielles du fait des liaisons polarisées qui les lient à d'autres atomes (donc généralement un site appauvri en électrons). On dit que l'atome d'azote a un caractère nucléophile. Ainsi les amines peuvent réagir avec l'eau ; mais cette réaction étant partielle et donnant des ions hydroxyde OH^- , on dit que les amines sont des bases faibles.

$R-\bar{N}(R')-R'' + H-OH \rightarrow R-N^+(R')-R'' + OH^-$. L'ion $R-N^+(R')-R''$ a la même structure tétraédrique que l'ion ammonium NH_4^+ ; on l'appelle ion quaternaire.

Ce caractère nucléophile permet aussi aux amines de subir une réaction d'alkylation, appelée réaction d'Hofmann, en présence d'un dérivé halogéné de la forme $R-X$ où X peut être Cl, Br, I... :

$R-\bar{N}H_2 + R'-X \rightarrow R-N^+H-R' + X^-$. Mais cette réaction étant lente, l'ion quaternaire, portant des atomes d'hydrogène, peut réagir avec une base et particulièrement avec une molécule d'amine primaire $R-NH_2$ (qui n'a pas encore réagi avec le dérivé halogéné $R'-X$) pour donner une amine secondaire :

$R-N^+H-R' + R-NH_2 \rightarrow R-NH-R' + R-N^+H_3$. L'amine secondaire, possédant un centre nucléophile, réagit avec une molécule restante de dérivé halogéné pour donner $R-N^+(R')-R'$ qui, à son tour réagit avec une amine (primaire ou secondaire) pour donner une amine tertiaire $R-N(R')_2$ qui, par le même procédé, donne l'ion quaternaire $R-N^+(R')_2-R'$. Ainsi dans le mélange réactionnel, on a, entre autres produits de la réaction, des amines secondaires $R-NH-R'$, des amines tertiaires $R-N(R')-R'$ et des ions quaternaires $R-N^+(R')_2-R'$: ce sont les réactions en cascade d'Hofmann.

En conclusion, par la réaction d'alkylation, en plus d'autres produits :

- amine primaire donne une amine secondaire, une amine tertiaire et l'ion quaternaire,
- amine secondaire donne une amine tertiaire et l'ion quaternaire,
- amine tertiaire donne l'ion quaternaire.



Science

Pour nommer l'ion quaternaire on procède de la même façon qu'avec les amines secondaires ou tertiaires en remplaçant la terminaison amine par ammonium.

Exercices

Exercice 1: Nommer les composés suivants : a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$;
b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-N}^+\text{H}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$; c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$; d) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$;
e) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; f) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}^+(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$.

Exercice 2: 1) Donner la formule moléculaire (ou brute) d'une monoamine saturée aliphatique primaire contenant n atomes de carbone. Exprimer en fonction de n le pourcentage d'azote qu'elle contient.

2) Une masse de 15g d'une telle amine contient 2,9g d'azote. Quelle est la formule moléculaire de cette

amine? Ecrire les formules semi-développées possibles de cette amine.

3) On considère une solution aqueuse de la monoamine aliphatique primaire à chaîne linéaire. Son pH

est-il inférieur ou égal à celui d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire?

Exercice 3: 1) Quelle est la formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ d'une amine aromatique ne comportant qu'un cycle? 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.

3) L'un de ces isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par du chlorure d'éthanoyle? Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Quelle quantité minimale d'amine faut-il utiliser pour qu'elle réagisse totalement sur 0,1 mol de chlorure d'éthanoyle?

Exercice 4: Une amine primaire A, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$, comporte dans sa molécule un carbone asymétrique.

a) Entre quelles formules semi-développées peut-on hésiter?

b) Traité par l'iodométhane en excès, l'amine A conduit à un iodure d'ammonium quaternaire B. B peut, par ailleurs, être obtenu par action du 2-iodopentane sur la N,N-diméthylméthanamine (ou triméthylamine). Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le 2-iodopentane et la triméthylamine.

c) Donner les formules semi-développées et les noms de B et A.

Exercice 5: 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. Les nommer. 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. Qu'en déduire pour le pH de la solution aqueuse obtenue?

Solutions



Science

Exercice1: a) 3-méthylpentan-2-amine ; b) N-isopropyl,2-méthylpentan-2-ammonium ;
c) N,N-diméthylanilinium ; d) N-phénylaniline ; e) N,N-diphényl,2-méthylhexan-2-amine ;
f) N-éthyl-N-méthylpropan-2-amine ;

Exercice2: 1) $C_nH_{2n+3}N$. $\%N = (M_N/M) \cdot 100 = [14/(14n+17)]$

2) $[14/(14n+17)] \cdot 100 = [m(\text{azote})/m(\text{corps})] \cdot 100 \rightarrow n=4 \rightarrow C_4H_{11}N$.

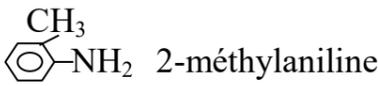
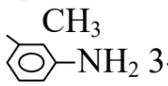
→ a) $C_4H_9-NH_2$; b) $C_2H_5-CH(NH_2)-CH_3$; c) $CH(CH_3)_2-CH_2-NH_2$; d) $C(CH_3)_3-NH_2$.

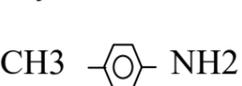
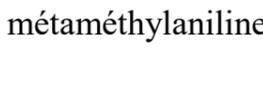
3) Les amines sont des bases faibles alors que l'hydroxyde de sodium est une base forte, donc $pH(\text{amines}) < pH(\text{soude})$.

Exercice3: 1) Une monoamine aromatique ne contenant qu'un cycle a pour formule générale $C_{n+6}H_{2n+7}N$.

Donc $x=n+6$ et $y=2n+7$.

2) $\%N = (14/(14n+93)) \cdot 100 = 13,08 \rightarrow n=1 \rightarrow C_7H_9N \rightarrow$  CH_2-NH_2 N-phénylmétanamine

 $NH-CH_3$ N-méthylaniline
 NH_2 2-méthylaniline
 NH_2 3-méthylaniline

 orthométhylaniline
 4-méthylaniline ou paraméthylaniline.
 métaméthylaniline

3) $C_6H_5-NH-CH_3 + CH_3-CO-Cl \rightarrow CH_3-CO-N(CH_3)-C_6H_5 + HCl$
N-méthyl-N-phényléthanamide chlorure d'hydrogène.

$M=n \cdot M \rightarrow m=10,7g$.

Exercice4: 1) a) $CH_3-C^*H(NH_2)-C_3H_7$ b) $CH_3-CH(CH_3)-C^*H(NH_2)-CH_3$ c) $C_2H_5-C^*H(CH_3)-CH_2-NH_2$.

2) $C_3H_7CH(I)-CH_3 + \bar{N}(CH_3)_3 \rightarrow C_3H_7-CH[N^+(CH_3)_3]-CH_3 + I^-$.

3) B: $C_3H_7-CH[N^+(CH_3)_3]-CH_3$ N,N,N-triméthylpentan-2-ammonium.

A: $C_3H_7-CH(NH_2)-CH_3$ pentan-2-amine.

Exercice5: 1) A l'équivalence on a $n_a = C_2V_2 = m/(M \cdot V) \rightarrow M = 73g \cdot mol^{-1} \rightarrow n=4 \Rightarrow C_4H_{11}N$.

2) Vu les produits formés A est une amine primaire a) $C_4H_9-NH_2$; b) $C_2H_5-CH(NH_2)-CH_3$;
c) $C(CH_3)_3-NH_2$; d) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$.

3) A possède un carbone asymétrique, cela correspond à l'isomère b) : butan-2-amine.

4) Amine(II): $C_2H_5-CH(NH-CH_3)-CH_3$ N-méthylbutan-2-amine ; amine(III): $C_2H_5-CH[N(CH_3)_2]-CH_3$

N,N-diméthylbutan-2-amine ;

ion quaternaire : $C_2H_5-CH[N^+(CH_3)_3]-CH_3$ N,N,N-triméthylbutan-2-ammonium.

L'ion quaternaire n'a pas de caractère nucléophile car l'atome d'azote n'a plus son doublet (électronique) non liant.

5) $C_2H_5-CH(NH_2)-CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5-CH(N^+H_3)-CH_3 + OH^-$.

Les amines sont des bases faibles; le pH de la solution est supérieur à 7 à 25°C.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES Résumé du cours

Définitions et nomenclature :

Un acide carboxylique comporte dans sa molécule un groupe carboxylique $-CO-OH$ ou $-COOH$ (l'atome de carbone du groupe carboxyle est le carbone fonctionnel). Sa formule générale est $R-CO-OH$ ou $R-COOH$ ou $RCOOH$. Lorsqu'il est saturé sa formule est $C_nH_{2n}O_2$ et il est appelé acide alcanoïque.

Le nom d'un acide carboxylique, toujours précédé du mot acide, s'obtient en remplaçant le -e final du nom de l'hydrocarbure de même chaîne carbonée par la terminaison -oïque ; le carbone



Science

fonctionnel porte toujours l'indice de position 1 (à ne pas spécifier). La fonction acide carboxylique est prioritaire vis-à-vis des alcanes, alcènes, alcynes, alcools, aldéhydes et des cétones.

Remarque: lorsque le groupe carbonyle (-CO-) n'appartient pas à la fonction principale, il est nommé oxo (pour la cétone) ou formyl (pour l'aldéhyde). Exemples : CH₃-CO-CH₂-CHO 2-oxo butanal ;

CH₃-CO-CH₂COOH acide 3-oxobutanoïque ; CHO-CH₂-COOH acide 3-formyléthanoïque ;
La fonction aldéhyde est plus forte que la fonction cétone. La fonction acide est la plus forte.

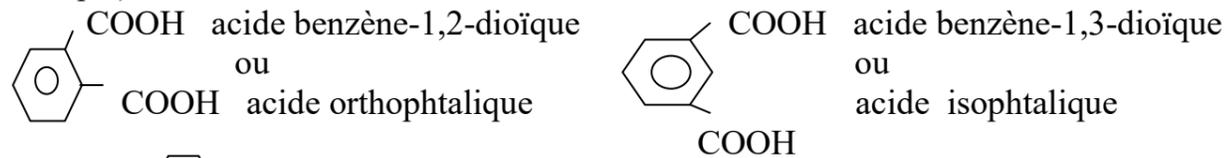
Exemples : HCOOH acide méthanoïque (acide formique) ;

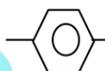
CH₃-CH(CH₃)-CH(OH)-COOH acide 2-hydroxy-3méthylbutanoïque ;

CHO-CH₂-CH₂-CH(CO)-CH₂-COOH acide 4-formyl-3-oxopentanoïque ;

 COOH acide benzoïque

Les polyacides: HOOC-COOH acide éthanedioïque(acide oxalique); HOOC-(CH₂)₄-COOH acide hexane-1,4-dioïque (acide adipique) ; HOOC-CH=CH-COOH acide but-2-ène-1,4-dioïque (acide maléique).



HOOC  COOH acide benzène-1,4-dioïque ou acide téréphtalique.

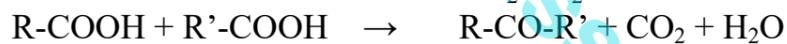
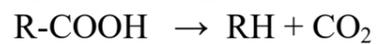
Propriétés chimiques des acides carboxyliques :

-Réagissant partiellement avec l'eau, les acides carboxyliques sont des acides faibles.

L'équation-bilan de la réaction est : $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$

La présence des ions H₃O⁺ confère aux solutions d'acide carboxylique la fonction acide (faire virer les indicateurs colorés, attaquer les bases fortes, attaquer les métaux usuels (à l'exception du cuivre) pour donner un dégagement de dihydrogène, attaquer le calcaire...)

-La décarboxylation (perte d'une molécule de dioxyde de carbone) intramoléculaire fournit un hydrocarbure alors que celle entre deux molécules d'acide (décarboxylation intermoléculaire) conduit à une cétone.



-L'électrolyse d'une solution d'acide carboxylique fournit du dioxyde de carbone à l'anode et du dihydrogène à la cathode.

Lorsque le nombre d'atomes de carbone est inférieur à douze l'acide carboxylique est soluble dans l'eau.

Les dérivés des acides carboxyliques

On appelle dérivé d'acide un composé organique dont la molécule est de la forme R-CO-Z où le groupe -Z, remplaçant le groupe hydroxyle -OH, peut être Cl (chlorure d'acyle), -O-R' (ester), -O-CO-R' (anhydride d'acide), -NH₂(amide non substituée), -NH-R' (amide monosubstituée), -N(R')-R'' (amide disubstituée), etc.

Chlorure d'acyle : Il est obtenu par action d'un agent chlorurant (PCl₃, PCl₅ ou SOCl₂ chlorure de thionyle) sur un acide carboxylique ; l'action du chlorure de thionyle est meilleur car les autres produits de la réaction (HCl et SO₂) sont gazeux. Pour nommer un chlorure d'acyle, on remplace le mot acide par « chlorure de » et la terminaison « ique ou ique » par « yle ». Exemples : CH₃CO-Cl



Science

chlorure d'éthanoyle ou chlorure d'acétyl. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-Cl}$: chlorure de 3-méthylbutanoyle

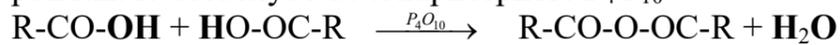
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-Cl}$: chlorure de 2-éthyl-3,3-diméthylpentanoyle.

Au seul contact avec la vapeur d'eau le chlorure d'acyle réagit avec l'eau de façon rapide, totale et exothermique pour donner l'acide carboxylique correspondant et le chlorure d'hydrogène (gaz irritant et piquant) : c'est le principe de fonctionnement des gaz lacrymogènes.

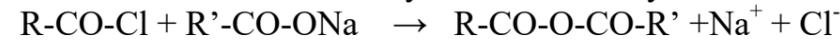
Etant très réactifs les chlorures d'acyle sont très utilisés comme intermédiaires de synthèse.

Anhydride d'acide : Il résulte de :

- l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide en présence du déshydratant puissant le décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10}



- l'action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium :



Si les radicaux R et R' sont identiques on a un anhydride symétrique, sinon il s'agit d'un anhydride dissymétrique. Pour nommer un anhydride symétrique on remplace le mot acide par anhydride.

Dans le cas d'un anhydride dissymétrique, le nom dérive de ceux des deux acides (nommés par ordre alphabétique) dont il comporte les deux chaînes carbonées, séparés par **et**; ces noms sont précédés du mot anhydride qui remplace acide. Exemples :

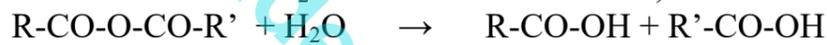
$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ anhydride éthanoïque ;

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-C}_2\text{H}_5$ anhydride éthanoïque et propanoïque ;

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-O-CO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ anhydride 3-méthylbutanoïque

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ anhydride éthanoïque et 2-méthylpentanoïque

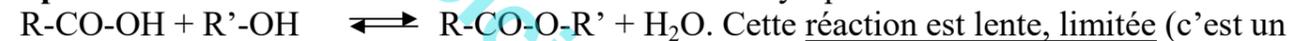
L'hydrolyse des anhydrides est effective dès le contact avec la vapeur d'eau. Cette réaction relativement lente, conduit à l'acide ou les acides correspondants :



NB: étant beaucoup plus réactifs que les acides carboxyliques correspondant, les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide sont très utilisés comme intermédiaires de synthèse.

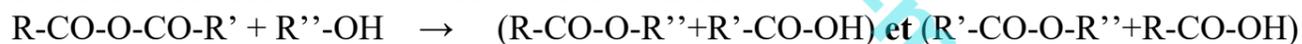
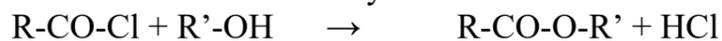
Esters : ils peuvent être obtenus de deux façons :

- **par estérification directe :** action d'un acide carboxylique sur un alcool donne un ester :



Cette réaction est lente, limitée (c'est un équilibre chimique) et athermique. L'utilisation d'un catalyseur (H_2SO_4) et l'élévation de température du milieu réactionnel ne modifient pas l'état d'équilibre mais permettent d'atteindre rapidement cet équilibre. Un excès de l'un des réactifs ou l'élimination de l'eau formée permet d'augmenter le rendement de la réaction. Avec un alcool tertiaire le rendement de la réaction est très faible et les deux atomes d'oxygène de l'ester proviennent de l'acide.

- **par estérification indirecte :** action d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide sur un alcool. La réaction est totale. Elle est rapide, totale et exothermique avec le chlorure d'acyle et elle est moins vive avec l'anhydride d'acide.



Le nom d'un ester comporte deux parties:

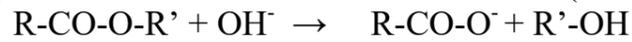
- la première partie désigne la chaîne carbonée contenant l'atome de carbone fonctionnel ; son nom dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant en remplaçant la terminaison « ique » par « ate » ;

- la seconde partie de la chaîne carbonée correspondant au radical de l'alcool ; elle est nommée en tant que radical alkyle (le « e » final est conservé);

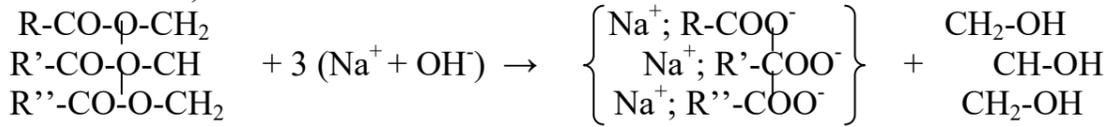
Les deux noms sont séparés par « de » et l'atome de carbone fonctionnel et l'atome de carbone du radical directement lié à l'atome d'oxygène portent les indices de position 1.

Exemples : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ 3-méthylbutanoate de 2-méthylpropyle

La saponification est l'action d'une base forte (ce sont les ions OH^- qui réagissent) sur un ester:



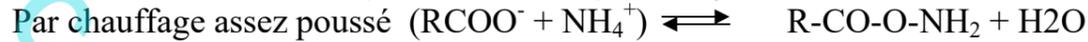
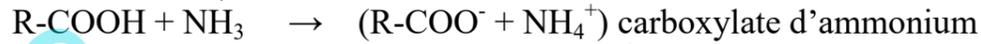
La réaction est lente et totale. Elle est utilisée pour la fabrication de savons à partir de corps gras (esters naturels constitués à 95% de triesters du propan-1,2,3-triol ou glycérol et d'acides gras de la forme $\text{R-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{O-CO-R}')\text{-CH}_2\text{-O-CO-R}''$ où R, R' et R'' sont des chaînes carbonées non ramifiées possédant de 4 à 22 atomes de carbone et éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$).



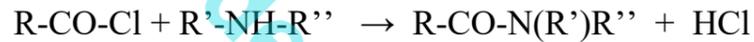
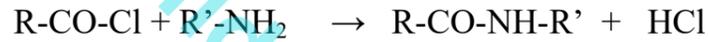
Acide gras savon glycérol

Amides: Elles sont obtenues de trois façons:

- par déshydratation d'un carboxylate d'ammonium (obtenu par action d'un acide carboxylate sur l'ammoniac)



- à partir d'un chlorure d'acyle sur l'ammoniac, une amine primaire ou une amine secondaire (ces réactions sont rapides et totales). Pas de réaction avec une amine tertiaire.



- à partir d'un anhydride d'acide sur l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire (réaction totale et

moins rapide qu'avec le chlorure d'acyle)



Pour nommer une amide non substituée (R-CO-NH_2), on utilise le nom de l'acide carboxylique correspondant en enlevant le mot acide et en remplaçant la terminaison "oïque" par "amide" :

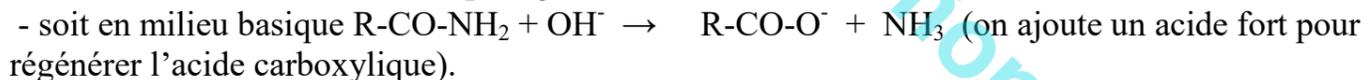
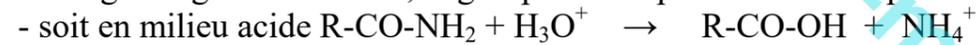
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$ propanamide ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ benzamide ; $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$ 2-méthylbutanamide.

Pour les amides monosubstituées ($\text{R-CO-NH-R}'$) et disubstituées ($\text{R-CO-N(R}')\text{-R}''$) le nom des groupes alkyle(ou aryle) liés à l'atome d'azote sont précédés de la lettre N suivi d'un tiret et cités, par ordre alphabétique, avant le nom de l'amide non substituée correspondante :

$\text{H-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$ N-éthyl-N-méthylméthanamide ; $\text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ N-phényléthanamide ;

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ N,N-diméthyl 3-méthylbutanamide.

Malgré sa grande stabilité, le groupe amide peut être détruit par chauffage prolongé:



Donc, bien que difficile, l'hydrolyse des amides conduit aux acides carboxyliques correspondants.

Les polyamides : par réaction d'une diamine et d'un diacide on obtient une amide qui, à son tour, réagit avec la diamine ou le diacide selon la fonction libre et ainsi de suite on aboutit à un polyamide.



Science

Par exemple pour le nylon6-6 (6 atomes de carbone pour les deux corps de base) c'est l'hexane-1,6-diamine [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$] qui réagit sur l'acide hexane-1,6-dioïque [$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$] :

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-[\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (polyamide appelé nylon6-6)

Le groupe plan $-\text{NH}-\text{CO}-$ est appelé liaison peptidique.

Exercices

Exercice 1 : Nommer les composés suivants :

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{COOH}$; b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$; c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COCl}$;
 d) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; e) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COCl}$; f) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$
 g) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$; h) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$;
 i) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$; j) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$; k) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

Exercice 2: On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse $m=3,11\text{g}$ de cet acide dans de l'eau pure ; la solution obtenue a un volume $V=1\text{L}$. On en prélève un volume $V_A=10\text{cm}^3$ que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B=5,0 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume $V_B=8,4\text{cm}^3$ de soude.

- Calculer la concentration C_A de la solution d'acide.
- En déduire la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.
- a) On fait agir sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5 , par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé C obtenu à partir de l'acide A.
 b) On fait agir sur l'acide A un agent déshydratant puissant, le décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10} , par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé D obtenu à partir de l'acide A.
 c) On fait agir le butan-2-ol respectivement sur l'acide A, le composé C et le corps D. Ecrire les équations-bilan de ces réactions et nommer le corps organique commun E formé lors de ces réactions. Quelle est la différence entre les réactions de A sur l'alcool et de C sur l'alcool. A partir de quelle réaction peut-on avoir plus de Corps E ; justifier la réponse.
 d) On verse le reste de la soude sur le corps E. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Quel nom général donne-t-on à ce type de réaction ?

Exercice 3 : Un ester A a pour formule $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$ où R et R' sont des groupes alkyles de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. La masse molaire de cet ester A est $M=116\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.

- Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.
- Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse $m=1,5\text{g}$ que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium deux fois molaire. L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé $V=12,5\text{cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium.
 - Quelle est la masse molaire du composé B ?
 - Donner sa formule semi-développée et son nom.
- Le composé C a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Donner les formules semi-développées possibles pour C.
 - En déduire les différentes formules semi-développées de A et les nommer.



4) L'oxydation ménagée de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H un précipité jaune mais ne

peut subir une oxydation ménagée.

- Quels sont la formule semi-développée et le nom de D ?
- Quel est le composé C ?
- Nommer l'ester A.

Exercice 4 : On fait réagir l'acide éthanoïque (acide acétique) et le pentan-1-ol (alcool amylique primaire),

on obtient l'acétate d'amyle.

a) Donner les formules semi-développées de l'alcool et de l'acide utilisés. Ecrire l'équation-bilan de la

réaction. Comment l'acétate d'amyle s'appelle-t-il dans la nomenclature systématique ?

b) On laisse réagir, dans une étuve, un mélange de 0,5mol d'alcool et 0,5mol d'acide. Au bout d'une

journée, la composition du mélange n'évolue plus ; on constate qu'il contient encore 0,17mol d'acide.

Calculer le nombre n_1 de moles d'alcool estérifié. En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide

estérifié. Pourquoi la composition du mélange reste-t-elle constante ?

c) On laisse réagir dans les mêmes conditions 0,5mol d'alcool et 2,0mol d'acide. Au bout d'une journée, la

composition du mélange n'évolue plus ; celui-ci contient alors 1,54mol d'acide. Calculer le nombre n_2 de

moles d'alcool estérifié. En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés.

d) A l'aide des résultats précédents (questions 1 a) et c)), préciser comment varient les pourcentages

d'alcool et d'acide estérifiés lorsque l'on change les concentrations initiales d'alcool et d'acide.

e) Quel pourcentage d'alcool est estérifié si on fait réagir 0,5 mol de propan-1-ol et 0,5 mol de chlorure d'acétyle.

Exercice5: On a la réaction suivante : $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

1) Trouver la composition du mélange à l'équilibre si on part initialement d'une mole d'acide et d'une mole

d'alcool sachant que la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires est $K_c=4$.

2) Trouver la composition du mélange à l'équilibre si on part initialement d'une mole d'acide et de 10moles

d'alcool. Trouver les pourcentages de moles d'acide et d'alcool estérifiées.

3) Calculer la quantité d'acide qu'il faut utiliser au départ avec une mole d'alcool si on désire faire disparaître l'alcool à 99%.

Exercice6: 1) On fait réagir le chlorure de thionyle sur l'acide propanoïque (noté A) pour obtenir un corps organique B. Donner la formule semi-développée et le nom de B.

2) 0,1 mol de B réagit entièrement avec un excès d'amine primaire saturée en donnant un dérivé de A qui

précipite de façon totale. La masse du précipité obtenu est 8,7g. Déterminer la formule semi-développée et le nom de l'amine utilisée.

Exercice7: La saponification d'une huile de coton a fourni un mélange de glycérol et de carboxylates de sodium de seulement trois acides gras : les acides palmitique [$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$], oléique



[CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH] et linoléique [CH₃-(CH₂)₄-(CH=CH-CH₂)₂-(CH₂)₆-COOH]. Les pourcentages massiques des esters palmitique, oléique et linoléique dans l'huile de coton valent respectivement 22%, 31% et 47%.

- 1) En supposant que la répartition de ces trois acides sur le trois sites du glycérol est parfaitement aléatoire, déterminer le nombre de corps purs différents qui composent cette huile de coton.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de saponification de l'un de ces triesters.
- 3) Déterminer les masses de savon et de glycérol obtenues à partir de la saponification de 100g d'huile de coton par un excès de soude.

Exercice8: Donner les formules semi-développées et les noms des corps numérotés de 1 à 12.

Solutions :

Exercice 1: a) acide 3-méthylpentanoïque ; b) Acide 3-méthylbutanoïque ; c) Chlorure de 2-méthylbutanoyle ; d) anhydride 3-méthylpentanoïque et 2-méthylpropanoïque ; e) chlorure de 4-chloro-2-éthylpentanoyle ; f) 2,2-diméthylpropanoate de phényle ; g) acide 6-éthyl-2,2-diméthylheptane-1,7-dioïque ; h) anhydride éthanoïque et 2-méthylpropanoïque. i) N-éthyl,2,2,3-triméthylbutanamide ; j) N-éthyl-N-méthyl,2-éthyl-2-méthylbutanamide. k) acide 2-hydroxy-3-méthylpentanoïque

Exercice2: 1) A l'équivalence on a $n_A = n_B \rightarrow C_A V_A = C_B V_B \rightarrow C_A = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2) Mais $C_A = n_A / V = m_A / (M_A \cdot V)$ avec $V = 1 \text{ L}$ et $M_A = (14n + 32)$ car on a un acide carboxylique saturé $C_n H_{2n} O_2$; $n = 3 \rightarrow C_3 H_6 O_2 \rightarrow CH_3-CH_2-COOH$ ou $C_2 H_5-COOH$ acide propanoïque.

3) a) C : $CH_3-CH_2-CO-Cl$ chlorure de propanoyle.

b) D : $C_2 H_5-CO-O-CO-C_2 H_5$ anhydride propanoïque.

c) Sur A : $C_2 H_5-COOH + C_2 H_5-CH(OH)-CH_3 \rightleftharpoons C_2 H_5-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5 + H_2 O$ (1)

Sur C : $C_2 H_5-CO-Cl + C_2 H_5-CH(OH)-CH_3 \rightarrow C_2 H_5-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5 + HCl$ (2)

Sur D : $C_2 H_5-CO-O-CO-C_2 H_5 + C_2 H_5-CH(OH)-CH_3 \rightarrow C_2 H_5-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5 + C_2 H_5-COOH$ (3)

Le composé E commun est l'ester $C_2 H_5-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5$ propanoate de 1-méthylpropyle.

La réaction (1) est lente limitée et réversible alors la réaction (2) est totale et rapide.

Avec un excès d'alcool la réaction (3) peut donner plus d'ester ; l'acide formé va réagir avec l'excès d'alcool.

d) $C_2 H_5-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5 + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (C_2 H_5-CO-O^-; Na^+) + C_2 H_5-CH(OH)-CH_3$.

C'est une réaction de saponification.

Exercice3: 1) $C_n H_{2n+1}-CO-O-C_n H_{2n+1} + H_2 O \rightleftharpoons C_n H_{2n+1}-COOH + C_n H_{2n+1}-OH$.

2) a) A l'équivalence on a $n_a = m / M_a = C_a V_a = C_b V_b \rightarrow M_a = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) $M_a = 14n + 46 = 60 \rightarrow n = 1$ et $C_2 H_4 O_2 \rightarrow CH_3-COOH$ acide éthanoïque.

3) a) $C_4 H_{10} O$: $C_4 H_9-OH$ (1) ; $C_2 H_5-CH(OH)-CH_3$ (2) ; $CH(CH_3)_2-CH_2-OH$ (3) ; $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ (4)

b) (1) $\rightarrow CH_3-CO-O-C_4 H_9$ éthanoate de butyle; (2) $\rightarrow CH_3-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5$ éthanoate de 1-méthylpropyle ou éthanoate de sec-butyle; (3) $\rightarrow CH_3-CO-O-CH_2-CH(CH_3)_2$ éthanoate de 2-méthylpropyle ou éthanoate d'isobutyle; (4) $\rightarrow CH_3-CO-O-C(CH_3)_3$ éthanoate de 1,1-diméthyléthyle ou éthanoate de méthylisopropyle ou éthanoate de tert-butyle.

4) a) D réagit avec la D.N.P.H donc soit un aldéhyde soit une cétone, mais une cétone ne subit pas d'oxydation ménagée: D est une cétone; $CH_3-CO-C_2 H_5$ butan-2-one ou butanone.

b) C : $C_2 H_5-CH(OH)-CH_3$ butan-2-ol.

c) A : $CH_3-CO-O-CH(CH_3)-C_2 H_5$ éthanoate de 1-méthylpropyle ou éthanoate de sec-butyle.

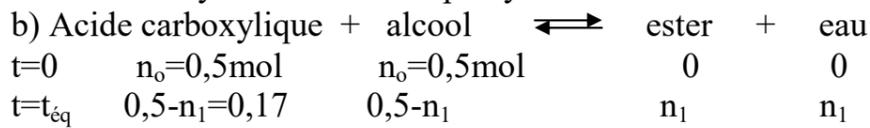
Exercice4: a) pentan-1-ol : $CH_3-(CH_2)_3-CH_2 OH$; acide acétique CH_3-COOH .

$CH_3-COOH + CH_3-(CH_2)_3-CH_2 OH \rightleftharpoons CH_3-CO-O-CH_2-(CH_2)_3-CH_3 + H_2 O$

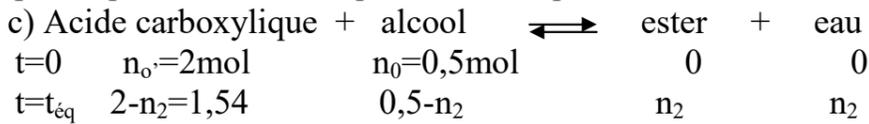


Science

Acétate d'amyle: éthanoate de pentyle.



Le nombre de moles d'alcool estérifiées est $n_1=0,33\text{mol}$. Les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés sont : $\% \text{alcool} = \% \text{acide} = (x/n_0) \cdot 100 = 66\%$. La composition du mélange n'évolue plus parce qu'on a atteint l'équilibre chimique.

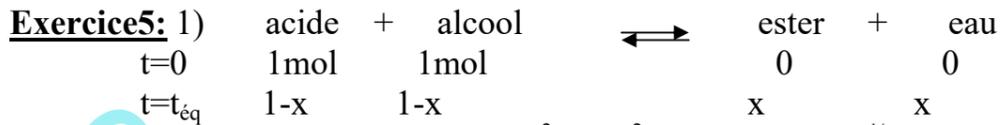


Le nombre de moles d'alcool estérifiées est $n_2 = 2 - 1,54 = 0,46\text{mol}$. Les pourcentages estérifiés sont :

$$\% \text{alcool} = (y/n_0) \cdot 100 = 92\% ; \quad \% \text{acide} = (y/n_1) \cdot 100 = 23\%.$$

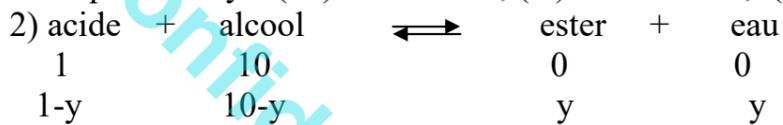
d) Lorsque l'on augmente la quantité initiale de l'un des réactifs, le nombre de moles estérifiées augmente, on obtient plus d'ester (cela est confirmé par la loi de Le Chatelier).

e) La réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle est totale ; on obtient 100% d'ester.



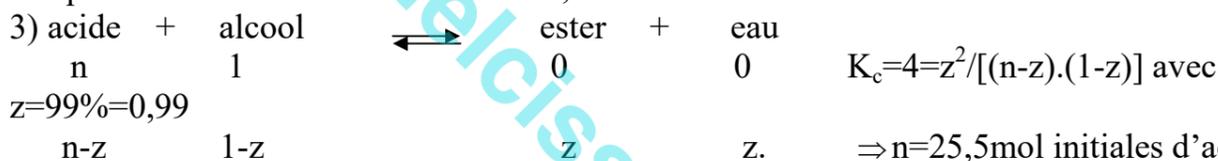
$$K_c = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{eau}]}{[\text{acide}] \cdot [\text{alcool}]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad x/(1-x) = (K_c)^{1/2} \rightarrow x = 2/3.$$

A l'équilibre il y a $(1/3)\text{mol}$ d'acide, $(1/3)\text{mol}$ d'alcool, $(2/3)\text{mol}$ d'ester et $(2/3)\text{mol}$ d'eau.



$K_c = y^2 / [(1-y) \cdot (10-y)]$ et K_c garde la même valeur puisque la température n'a pas changé. $K_c = 4$ et $y < \min(1; 10)$ car on a un équilibre chimique c'est-à-dire que les réactifs et les produits doivent coexister à l'équilibre. $\Rightarrow Y = 0,97\text{mol}$. A l'équilibre il y a $0,03\text{mol}$ d'acide, $9,03\text{mol}$ d'alcool, $0,97\text{mol}$ d'ester et $0,97\text{mol}$ d'eau.

Ce qui donne 97% d'acide estérifié et 9,7% d'alcool estérifié.



$$z = 99\% = 0,99$$

$$\Rightarrow n = 25,5\text{mol} \text{ initiales d'acide.}$$

Exercice 6: 1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{-COCl} \Rightarrow \text{B: C}_2\text{H}_5\text{-COCl}$ chlorure de propanoyle.

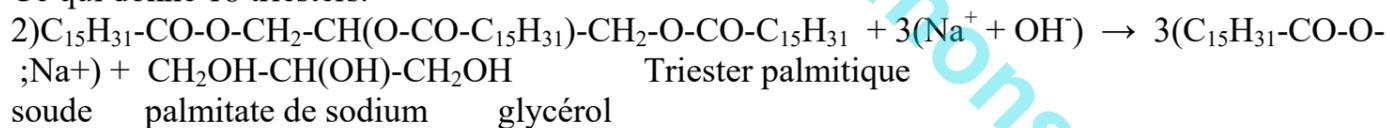
2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COCl} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH-C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HCl}$

$n_B = m/M \rightarrow M = m/n_B$ avec $M = 14n + 73 \rightarrow n = 1 \Rightarrow$ l'amine : $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ méthylamine.

Exercice 7: 1) si on nomme les chaînes carbonées de l'acide palmitique, de l'acide oléique et de l'acide linoléique respectivement p, o et l et les triesters les triplets (p,o,l)... on a

(p,p,p) ; (p,p,o) ; (p,p,l) ; (p,o,p) ; (p,l,p) ; (p,o,o) ; (p,l,l) ; (p,o,l) ; (p,l,o) ; (o,p,l) ; (o,o,o) ; (o,p,o) ; (o,l,o) ; (o,o,l) ; (l,l,l) ; (l,l,o) ; (l,p,l) ; (l,o,l).

Ce qui donne 18 triesters.



3) On a 18 triesters dont 6 triesters palmitiques, 6 triesters oléiques et 6 triesters linoléiques. Ce qui donne 18 palmitates de sodium, 18 oléates de sodium et 18 linoléates de sodium. Donc on aura les mêmes pourcentages massiques dans le savon.



Science

Soient $M_p=806\text{g.mol}^{-1}$, $M_o=884\text{g.mol}^{-1}$ et $M_l=878\text{g.mol}^{-1}$ les masses molaires respectives des triesters palmitique, oléique et linoléique ; la masse molaire de l'huile de coton est

$$M_1=M_p \times 22/100 + (M_o \times 31/100) + (M_l \times 47/100) \rightarrow M_1=864,02\text{g.mol}^{-1}.$$

Soient $M'_p=278\text{g.mol}^{-1}$, $M'_o=304\text{g.mol}^{-1}$ et $M'_l=302\text{g.mol}^{-1}$ les masses molaires respectives du palmitate de sodium, de l'oléate de sodium et du linoléate de sodium ; la masse molaire du savon est $M_2=297,34\text{g.mol}^{-1}$.

D'après l'équation de saponification on a $n_1=(1/3) n_2 \rightarrow m_2=3(m_1/M_1).M_2 \rightarrow m_2=103,2\text{g}$ de savon.

De même on a $n_1=n_3 \rightarrow m_3=(m_1/M_1).M_3 \rightarrow m_3=10,65\text{g}$ de glycérol.

Exercice 8: 1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$ Acide propanoïque ; 2) $\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ butan-1-ol ; 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-O-CO-C}_2\text{H}_5$ anhydride propanoïque ; 4) $\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$ propan-1-ol ; 5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$ acide propanoïque ; 6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-O-C}_3\text{H}_7$ propanoate de propyle ; 7) $\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ butan-1-ol ; 8) $(\text{Na}^+; \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)$ propanoate de sodium ; 9) $(\text{NH}_4^+; \text{C}_2\text{H}_5\text{-COO}^-)$ propanoate d'ammonium ; 10) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$ propanamide ; 11) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-Cl}$ chlorure de propanoyle ; 12) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ N-phénylpropanamide.

CINETIQUE CHIMIQUE

Résumé du cours :

Transformation rapide-Transformation lente :

Une transformation est considérée comme rapide lorsque sa durée est trop courte pour que l'on puisse apprécier la vitesse ; elle paraît se faire dès que les réactifs sont en contact.

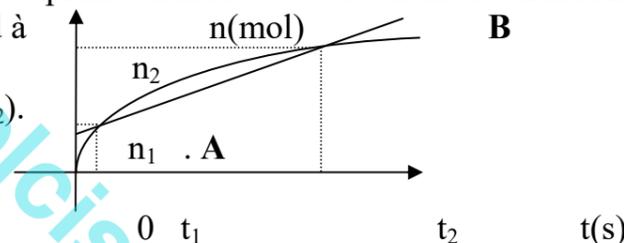
Une transformation est lente si elle dure quelques secondes, voire des heures, des jours, des mois ou des années (réactions très lentes)

Vitesses de réaction :

- **Vitesse de formation** : elle concerne un produit de la réaction.

Vitesse moyenne de formation : soient n_1 le nombre de moles formé de produit à la date t_1 et n_2 la quantité de matière de produit formé à la date t_2 . La vitesse moyenne de formation du produit est : $V_m=(n_2-n_1)/(t_2-t_1)=(\Delta n/\Delta t)$. V_m s'exprime en mol.s^{-1} ou usuellement en mol.min^{-1} ou mol.h^{-1} .

Graphiquement V_m correspond à la pente de la droite passant par les deux points $A(t_1, n_1)$ et $B(t_2, n_2)$.

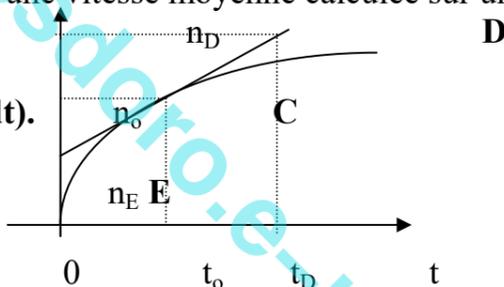


Vitesse instantanée de formation : c'est une vitesse moyenne calculée sur une durée très petite (Δt tend vers zéro).

Cela donne la dérivée par rapport au temps du nombre de moles n : $V=(dn/dt)$.

Graphiquement V correspond à la pente de la tangente à la courbe $n=f(t)$ au point C d'abscisse t_0 considérée.

$$V=(n_D-n_E)/(t_D-t_E)=(\Delta n/\Delta t)$$

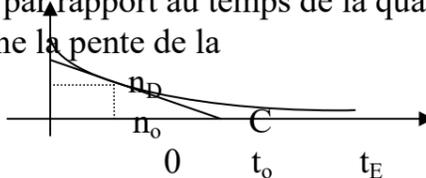


- **Vitesse de disparition** : elle concerne un réactif.

Vitesse moyenne de disparition : Soient n_1 le nombre de moles du réactif à la date t_1 et n_2 celui qui correspond à la date t_2 . La vitesse moyenne de disparition est

$V_m=-(n_2-n_1)/(t_2-t_1)=-(\Delta n/\Delta t)$ en mol.s^{-1} , mol.min^{-1} ou mol.h^{-1} . Cela correspond à la pente de la droite passant par les points $A(t_1, n_1)$ et $B(t_2, n_2)$.

Vitesse instantanée de disparition : c'est la vitesse moyenne de disparition déterminée sur une durée très petite. Cela correspond à la dérivée par rapport au temps de la quantité de matière du réactif considéré. Pour la déterminer on cherche la pente de la tangente à la courbe $n=f(t)$ au point d'abscisse t_0 considérée.



$$V=V(t_0)=-\frac{(n_E-n_D)}{(t_E-t_D)}=-\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right)$$

Remarque : si le volume réactionnel V_S est constant on parle de vitesse volumique de formation ou de disparition : $V_f=(1/V_S)(dn/dt)=[d(n/V_S)/dt]=(dC/dt)$ et $V_d=-(1/V_S)(dn/dt)=-[d(n/V_S)/dt]=-(dC/dt)$

$$V_f=(dC/dt) \text{ et } V_d=-(dC/dt) \text{ en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ ou usuellement mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ ou mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}.$$

On appelle temps demi-réaction, noté $t_{1/2}$ ou $\tau_{1/2}$, le temps nécessaire pour que la moitié du réactif en défaut (ou réactif limitant) disparaisse (ou reste). Graphiquement si on trace la courbe $n=f(t)$ ou $C=f(t)$ pour le réactif limitant, $t_{1/2}$ ou $\tau_{1/2}$ est l'abscisse correspondant à $(1/2)n_0$ ou $(1/2)C_0$ avec n_0 et C_0 respectivement nombre de moles initial et concentration initiale de ce réactif en défaut.

Facteurs cinétiques : On appelle facteurs cinétiques les paramètres, tels que la température, la concentration des réactifs et l'utilisation de catalyseurs, qui influent sur la vitesse d'une réaction.

Une transformation chimique est toujours plus rapide quand on augmente la température.

(Exemple : pour conserver les aliments on utilise un réfrigérateur)

La vitesse d'une réaction augmente lorsque l'on augmente la concentration des réactifs. Cela explique pourquoi la vitesse initiale est en général la valeur maximale de la vitesse (la pente de la tangente à la courbe est maximale en général à $t=0$)

L'utilisation d'un catalyseur accélère aussi une réaction.

N.B. Ces trois facteurs cinétiques favorisent la rencontre des espèces (atomes, molécules ou ions) réactives.

On appelle catalyseur une substance qui accélère une réaction. Il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction ; donc n'intervient pas dans l'équation-bilan. Il est spécifique car, lorsque la réaction peut évoluer suivant plusieurs schémas réactionnels, il en privilégie un.

Une catalyse est homogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans une même phase. Sinon on parle de catalyse hétérogène.

Il y a autocatalyse lorsqu'un produit de la réaction accélère celle-ci.

Suivi temporel d'une transformation :

Une réaction chimique peut être suivie :

- par mesurage du volume de gaz formé dans une éprouvette graduée : à différentes dates on mesure le volume de gaz formé ;
- par titrage : à différentes dates, on prélève un échantillon du mélange réactionnel à qui on fait subir une trempe (pour arrêter la réaction), c'est-à-dire on le dilue et on le refroidit, et on titre soit le restant du réactif en excès soit le produit formé ;
- par spectrophotométrie : on mesure l'absorbance de la lumière (visible ou non) par une espèce chimique, pour une longueur d'onde choisie. L'absorbance d'une solution diluée est proportionnelle à la concentration de l'espèce responsable de l'absorption.

Exercices

Exercice 1 : Un becher contient $V=50\text{mL}$ d'un antiseptique bien connu, le permanganate de potassium, de concentration $C_0=0,02\text{mol.L}^{-1}$. On le place sous un robinet d'eau de débit a (en mL.s^{-1}).

- 1) Exprimer la concentration C de la solution en ion permanganate en fonction de t .
- 2) Exprimer (dC/dt) . Y a-t-il une réaction chimique au sein du becher ?
- 3) Déterminer la vitesse de disparition des ions permanganate.

Exercice 2 : On réalise l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ en mélangeant à une température donnée $V_1=40,0\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_1=0,50\text{mol.L}^{-1}$ et $V_2=10,0\text{mL}$ de solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium de concentration $C_2=0,10\text{mol.L}^{-1}$. On désigne par A la solution obtenue.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant que les potentiels standard sont :
 $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})=2,01\text{V}$ et $E^\circ(I_2/I^-)=0,62\text{V}$.
- 2) Calculer les concentrations molaires initiales en ions iodure et peroxydisulfate.
- 3) Pour déterminer les valeurs de la concentration C_0 du diiode formé dans le mélange A, on prélève à différentes dates t un volume $V_0=2,0\text{mL}$ du mélange A. On y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, qui donne une coloration bleue foncée en présence de diiode et est incolore en présence d'ions iodure. On dilue ce prélèvement en ajoutant un volume $V=30,0\text{mL}$ d'eau distillée. On effectue alors le dosage du diiode formé : on verse sur le prélèvement un volume minimal V_3 de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_3=5,0 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ pour doser le diiode formé ; l'équation de la réaction est :
 $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$. Cette réaction est rapide et totale. On obtient le tableau suivant :

t(min)	5	10	15	20	25	30	35	40
V_3 (mL)	8,0	12,0	14,0	15,2	15,6	16,0	16,0	16,0
$n_2(I_2)$ (mol)								

- a. Pourquoi a-t-on dilué le prélèvement ? Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour aboutir au même résultat ?
- b. Comment constate-t-on que le dosage du diiode par les ions thiosulfate est terminé ?
- c. On note $n_1(I_2)$ la quantité de matière de diiode dans l'échantillon dosé et $n_2(I_2)$ la quantité de matière de diiode dans le mélange réactionnel total, dont on supposera le volume constant au cours de l'expérience.
 - i. Retrouver la relation liant $n_1(I_2)$ et V_3 .
 - ii. Etablir la relation : $n_2(I_2)=C_3V_3 \cdot (V_1+V_2)/(2V_0)$
- d. Compléter le tableau et tracer la courbe $n_2(I_2)=f(t)$;
échelles : 1cm pour 5min et 1cm pour 10^{-4}mol .
- e. Déterminer en mol.s^{-1} la vitesse de formation du diiode à la date 8min. Comment varie qualitativement la vitesse de formation du diiode au cours du temps ?
- f. Déterminer la vitesse moyenne de formation du diiode entre les dates $t=5\text{min}$ et $t=25\text{min}$.
- g. Déterminer le temps de demi-réaction.
- h. Déterminer graphiquement la concentration du diiode obtenu au bout d'un temps infini. Comment retrouver ce résultat ?

Exercice 3 : Le pentoxyde de diazote N_2O_5 se décompose en gaz dioxygène et dioxyde d'azote selon la réaction : $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$.

Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300K, on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression $P_0=0,732\text{bar}$ et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux P_t au cours du temps.

t(s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
P_t (bar)	0,738	0,742	0,746	0,764	0,778	0,793	0,808	0,823	0,838	0,851

- 1) On note x la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t . Exprimer en fonction de x , les quantités de matière de dioxygène n_{O_2} et de dioxyde d'azote n_{NO_2} apparues au même



- instant. Quelle est la quantité de matière totale n des gaz contenus dans le réacteur ?
- 2) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. Exprimer alors x en fonction de P_t , P_o et n_o , quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.
- 3) Calculer la concentration du dioxyde d'azote aux différents instants du tableau et tracer le graphe $[\text{NO}_2]=f(t)$.
- 4) Calculer la vitesse de formation du dioxyde d'azote à l'instant $t=2\text{min}40\text{s}$. En déduire la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à la même date.

Exercice 4 : A la date $t=0$, on mélange dans un becher 50mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$), de concentration $C_1=10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ avec 50mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2=0,1\text{mol.L}^{-1}$.

- 1) Les couples oxydants-réducteurs entrant en jeu sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et comparer les forces des espèces oxydantes des deux couples.
- 2) Calculer la quantité de matière des ions MnO_4^- présents dans le mélange au début de la réaction, ainsi que la concentration correspondante $[\text{MnO}_4^-]_o$ en mol.L^{-1} . En déduire la quantité matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate. En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ?
- 3) Le tableau ci-dessous représente les différentes valeurs de la concentration $[\text{Mn}^{2+}]$ en mmol.L^{-1} à différentes dates.

t(s)	1	2	3	4	4,5	5	5,5	6	7	8
$[\text{Mn}^{2+}]$	0,01	0,02	0,04	0,11	0,2	0,35	0,45	0,48	0,5	0,5

a) Tracer la courbe $[\text{Mn}^{2+}]=f(t)$. Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement cette vitesse aux dates $t=2\text{s}$, $t=4,5\text{s}$ et $t=5,5\text{s}$.

b) Quel phénomène chimique met-on en évidence ? En s'aidant des résultats de la question 3), interpréter l'allure de la courbe.

Exercice 5 : 1) Le glycérol a pour formule semi-développée $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH}$. Il réagit avec l'acide « arachidique » $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{-CO}_2\text{H}$ pour donner un triglycéride présent dans l'huile d'arachide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

2) Le triglycéride présent dans l'huile d'arachide peut réagir avec la soude en présence d'éthanol. Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'il se forme du glycérol et un autre produit dont on écrira la formule semi-développée. Quel est le nom usuel de ce type de réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ? Quel est le rôle de l'éthanol ?

3) On étudie la cinétique de la réaction. A une date $t=0$, on réalise une solution aqueuse contenant les deux réactifs de même concentration $C_1=0,60.10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à une température de 35°C . Des prises d'essai de volume $V=10\text{mL}$ chacune sont effectuées à différentes dates t . Un indicateur coloré approprié permet de doser les ions OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. Soit x le volume de solution acide utilisée pour réaliser ce dosage à l'instant de date t . On obtient le tableau suivant:

t(min)	4	9	15	24	37	53	83
x(mL)	52,9	46,3	40,4	33,5	27,5	22,2	16,3
$N_{\text{glycérol}}(\text{mol})$							

a) Chaque prélèvement a été dilué dans de l'eau glacée avant dosage. Expliquer l'intérêt d'une telle dilution.

b) Montrer que, dans le prélèvement, la quantité de matière de glycérol formé a pour expression :



$$N_{\text{glycérol}} = (1/3)(C_1V - C_2x).$$

c) Compléter le tableau et tracer la courbe représentant les variations du nombre de moles de glycérol

formé en fonction du temps. Echelles : 1cm pour $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol et 1cm pour 10min.

d) Définir et calculer la vitesse de formation du glycérol aux dates $t_1=10$ min et $t_2=30$ min.

e) Justifier l'évolution constatée pour les vitesses ainsi déterminées.

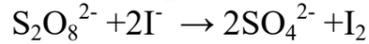
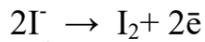
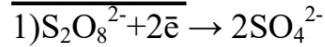
Solutions

Exercice 1 : 1) $C = n/V_{\text{sol}}$ avec $V_{\text{sol}} = V + at$ or $n = C_0V$ donc $C = C_0V/(V + at) = 1/(50 + at)$; $C = 1/(50 + at)$

2) $(dC/dt) = -a/(50 + at)^2$ Il n'y a pas de réaction chimique.

3) Vitesse est nulle car il n'y a pas de réaction.

Exercice 2 :



$$2) [\text{I}^-]_0 = C_1V_1/(V_1 + V_2) = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = C_2V_2/(V_1 + V_2) = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

2)a) La dilution diminue la concentration des réactifs ce qui entraîne l'arrêt momentané de la réaction. On

peut aussi refroidir le mélange réactionnel en plongeant le récipient qui le contient dans de l'eau glacée.

a) La disparition de la couleur bleue montre que tout le diiode a disparu.

b) i) D'après la deuxième équation-bilan on a $\frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = n_1(\text{I}_2)$ donc $n_1(\text{I}_2) = (\frac{1}{2})C_3V_3$

ii) On a $n_1(\text{I}_2)$ dans V_0 et $n_2(\text{I}_2)$ dans $(V_1 + V_2)$ donc $n_2(\text{I}_2) = n_1(\text{I}_2) \cdot (V_1 + V_2)/V_0 = (\frac{1}{2})C_3V_3 \cdot (V_1 + V_2)/V_0$.

$$n_2(\text{I}_2) = C_3V_3 \cdot (V_1 + V_2)/(2V_0).$$

t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
$n_2(\text{I}_2) (\times 10^{-4} \text{ mol})$	5	7,5	8,75	9,5	9,75	10	10	10

Pour la courbe voir page 21.

$$d) V_{8\text{min}} = (dn/dt)_{t=8\text{min}} = (\Delta n/\Delta t) \text{ donc } V_{8\text{min}} = 4,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1} = 7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$$

La vitesse diminue au cours du temps (car la concentration des réactifs diminue).

$$e) V_m = (\Delta n/\Delta t) = 2,375 \cdot 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1} = 3,958 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$$

f) I étant en excès, le temps de demi-réaction correspond à la date lorsqu'il reste dans le mélange

réactionnel $5 \cdot 10^{-4}$ mol de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (c'est-à-dire $C_2V_2/2$), cela correspond à $n_2(\text{I}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol, d'où $t_{1/2} = 5$ min.

$$g) [\text{I}_2]_{\text{final}} = n_2(\text{I}_2)_{\text{final}}/(V_1 + V_2) = 10 \cdot 10^{-4}/[(40 + 10) \times 10^{-3}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$\text{théoriquement } [\text{I}_2]_{\text{final}} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.$$



À la date $t=0$ n_0 0 0

À la date $t \neq 0$ $(n_0 - x)$ $2x$ $\frac{1}{2}x$

$$\text{Donc } n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}x, \quad n_{\text{NO}_2} = 2x \text{ et}$$

$$n = n_0 - x + 2x + (\frac{1}{2}x) = n_0 + (\frac{3}{2})x$$

$$n = n_0 + (\frac{3}{2})x$$

2) $P_0V = n_0RT$ et $PV = nRT = [n_0 + (\frac{3}{2})x] RT$ donc $P/P_0 = 1 + (\frac{3}{2})x$ ce qui donne $x = (\frac{2}{3})n_0 \cdot [(P/P_0) - 1]$.

3) Ainsi $[\text{NO}_2] = 2x/V = [10^{-2}/(RT)] \cdot (\frac{4}{3}) \cdot (P - P_0)$ avec T en kelvin (K), P et P_0 en bars et $R = 8,31$ ou $[\text{NO}_2] = (\frac{4}{3}) \cdot (P - P_0)/(RT)$ avec T en kelvin, P et P_0 en bar et $R = 0,082$

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
$[\text{NO}_2] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	3,	5,	7,5	17,	24,6	32,6	40,6	48,7	56,7	63,6
	2	4		1			5			4

On choisit l'échelle 1cm pour 30s et 1cm pour 10^{-3} mol.l⁻¹. Pour la courbe voir page 21.

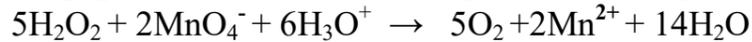
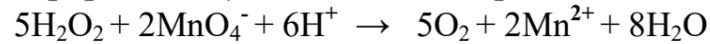
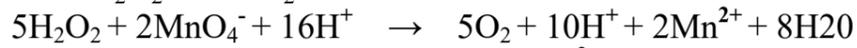
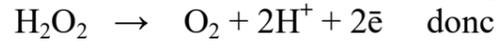


Science

4) La courbe $[\text{NO}_2]=f(t)$ est une droite, la vitesse de formation du dioxyde d'azote est la pente de cette

droite ; $V=\Delta[\text{NO}_2]/\Delta t = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. D'après l'équation-bilan on a $\frac{1}{2}n(\text{N}_2\text{O}_5)=\frac{1}{4}n(\text{NO}_2)$, donc $\frac{1}{2}V(\text{N}_2\text{O}_5)=\frac{1}{4}V(\text{NO}_2) \rightarrow V(\text{N}_2\text{O}_5)=\frac{1}{2}V=1,325 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 4: 1) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$



D'après l'équation-bilan on voit que MnO_4^- est un oxydant plus fort que O_2 .

2) $n_0(\text{MnO}_4^-)=C_1V_1=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ et $[\text{MnO}_4^-]_0=n_0(\text{MnO}_4^-)/(V_1+V_2)=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

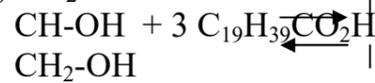
$(1/5)C_2V_2=10^{-3} \text{ mol} > (1/2)C_1V_1=2,5 \cdot 10^{-5}$ donc H_2O_2 est en excès.

3) Pour la courbe voir page 21. $V=d[\text{Mn}^{2+}]/dt$. $V(2\text{s})=1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$V(4,5\text{s})=26,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. $V(5,5\text{s})=10,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4) Il s'agit d'une autocatalyse. A partir de 3s environ, la présence des ions Mn^{2+} accélère la réaction. A partir de 4,5s les concentrations de MnO_4^- et H_2O_2 diminuant, la réaction s'effectue de moins en moins vite. A $t=6,5\text{s}$ la réaction est terminée car il n'y a plus d'ions MnO_4^- . Ce qui correspond à $[\text{Mn}^{2+}]=[\text{MnO}_4^-]_0$.

Exercice 5 : 1) $\text{CH}_2\text{-OH}$



2)



La réaction est une saponification. Elle est totale mais lente. L'éthanol joue le rôle de catalyseur.

3) a) La dilution dans l'eau glacée permet de stopper la réaction. La dilution entraîne la diminution de la concentration des réactifs ce qui diminue la vitesse de la réaction. L'abaissement de la température ralentit aussi la réaction d'où l'utilisation de la glace.

b) $n(\text{OH}^-)_{\text{restant}}=C_2 \cdot x$ or $n(\text{OH}^-)_{\text{initial}}=C_1V$, donc la réaction a utilisé $(C_1V - C_2 \cdot x)$. D'après la réaction de

saponification on a $(1/3) \cdot n(\text{OH}^-)_{\text{utilisé}} = N_{\text{glycérol}} \rightarrow N_{\text{glycérol}} = (1/3)(C_1V - C_2 \cdot x)$.

c)

t(min)	4	9	15	24	37	53	83
$N_{\text{glycérol}}(\times 10^{-5} \text{ mol})$	2,37	4,56	6,53	8,83	10,83	12,6	14,56

Pour la courbe voir page 21.

d) $V=d(N_{\text{glycérol}})/dt \rightarrow V(10\text{min})=3,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ et $V(30\text{min})=1,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

e) La vitesse diminue car la concentration des réactifs diminue au cours du temps.

PRODUIT IONIQUE DE L'EAU - pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE- INDICATEURS

COLORES

Résumé du cours

Autoprotolyse de l'eau : L'eau pure conduit très faiblement le courant électrique. Cela grâce à la présence des ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- qui se sont formés lors de la réaction entre deux molécules d'eau : c'est l'autoprotolyse de l'eau. La molécule d'eau étant polaire, elle ionise toutes les molécules polaires cause pour laquelle on dit que l'eau est un solvant ionisant.



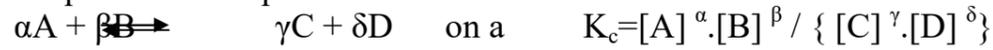
Science

Des mesures conductimétriques montrent qu'à 25°C, dans l'eau pure, on a $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce qui indique qu'environ une molécule d'eau sur 556 millions est dissociée. Ainsi la formule brute de l'eau est H_2O car la quantité des ions H_3O^+ et OH^- est très faible. La réaction d'autoprotolyse étant limitée, on la représente avec une double flèche : c'est un équilibre chimique.



Constante d'équilibre : Un équilibre chimique est une réaction réversible à la fin de laquelle les réactifs et les produits coexistent. A tout instant il se forme autant de produit qu'il n'en disparaît : on parle d'équilibre dynamique. Tout équilibre chimique est caractérisé par une constante K appelée constante d'équilibre. Lorsqu'elle est relative aux nombres de moles, aux pressions, aux fractions molaires, aux concentrations, cette constante est notée respectivement K_n , K_p , K_γ , K_c . Pour cette année on n'utilisera que la constante d'équilibre K_c relative aux concentrations. Les constantes d'équilibre ne dépendent que de la température d'où le nom d'équilibre thermique; elles augmentent avec la température. En conclusion on a un équilibre thermodynamique.

Soit l'équilibre chimique suivant :



Mais si un des corps est le solvant eau il n'est pas tenu en compte dans l'expression de K_c .

Exemple de l'autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$K_c = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$; Ici K_c est appelée particulièrement produit ionique de l'eau et notée K_e .

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

A 25°C $K_e = 10^{-14}$, à 35°C $K_e = 2,09 \cdot 10^{-14}$, à 80°C $K_e = 2,45 \cdot 10^{-13}$.

On définit aussi la constante pK_e telle que $pK_e = -\log K_e$ et $k_e = 10^{-pK_e}$, à 25°C $pK_e = -\log K_e = 14$

On appelle solution tout mélange homogène. Nous ne parlerons que des solutions liquides où le solvant est le corps qui dissout les solutés. Pour les mélanges homogènes liquide-solide et liquide-gaz, c'est le liquide qui est le solvant, alors que pour les mélanges liquide-liquide le solvant est le liquide en grande quantité.

Une solution aqueuse a pour solvant l'eau. Ainsi toute solution aqueuse renferme des ions H_3O^+ et OH^- tel que $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ reste valable.

Remarque : pour les solutions liquides on peut considérer que le volume de la solution est celui du solvant sauf dans le cas où le(s) soluté(s) est (sont) liquide(s) ; dans ce cas le volume total (solvant et soluté(s)) est le volume de la solution.

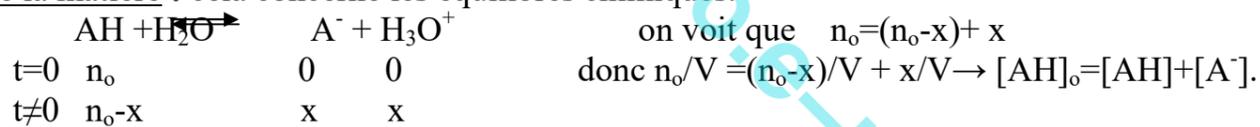
Les lois de conservation :

-de la charge électrique : c'est l'électroneutralité ; il y'a en solution autant de charges positives (apportées par les cations) que de charges négatives (apportées par les anions).

Ainsi pour une solution ne contenant que les ions A^{p+} , B^{r+} , C^{q-} et D^{s-} , l'électroneutralité se traduit par :

$$p[A^{p+}] + r[B^{r+}] = q[C^{q-}] + s[D^{s-}] ; \text{ le chiffre 1 n'est pas à spécifier.}$$

-de la matière : cela concerne les équilibres chimiques.



On n'a pas raisonné sur les ions H_3O^+ car une partie de ces ions hydronium provient de l'autoprotolyse de l'eau alors que A^- provient intégralement de la dissociation de AH.

La conservation de la matière, pour un corps donné, se traduit par :

Concentration initiale = concentration finale + concentration du produit donné

-Coefficient de dissociation d'un composé: C'est le rapport du nombre de moles dissociées par le nombre de moles initiales de ce composé, $\alpha = x/n_o = (x/V)/(n_o/V) = [A^-]/[AH]$; $\alpha = [\text{corps produit}]/[\text{corps}]_{\text{initiale}}$ (en %)



Cela veut dire que sur 100molécules AH, α se sont dissociées.

Corps majoritaire, corps minoritaire : Un corps A est minoritaire devant un corps B (on dit aussi que le corps B est majoritaire devant A) si $100.[A] < [B]$. A est ultraminoritaire (B est ultramajoritaire) si $10^4.[A] < [B]$.

Loi de Le Chatelier : Lorsqu'un équilibre chimique est perturbé, il évolue spontanément dans le sens contraire de la perturbation. Par exemple si on a l'équilibre chimique $A + B \rightleftharpoons C + D$ lorsque, à l'équilibre, on augmente la quantité de A, la réaction qui fait disparaître A s'effectue spontanément, c'est-à-dire il y aura formation de C et D. Si on diminue la quantité de A ou on fait disparaître A, la réaction d'augmentation ou de formation de A se réalise instinctivement.

pH d'une solution diluée : $pH = -\log [H_3O^+]$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol.L}^{-1}$.

On considère comme solutions diluées, celles dont les concentrations molaires sont inférieures à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. $pH = -\log [H_3O^+]$ est valable pour $[H_3O^+] < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[OH^-] < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH est une fonction décroissante de la concentration en ions hydronium. Nous nous limiterons aux solutions dont le pH est compris entre 0 et 14. Mais des solutions de pH négatif ou supérieur à 14 existent.

Solutions acides : Une solution est acide lorsqu'elle contient en quantité prépondérante des ions H_3O^+ . Ainsi dans toute solution acide on a $[H_3O^+] > [OH^-] \rightarrow [H_3O^+]^2 > K_e \Rightarrow 2(-\log [H_3O^+]) < -\log K_e, \rightarrow 2pH < pK_e$.

Pour toute solution acide $pH < (\frac{1}{2}) pK_e$, ainsi à 25°C , $pH < 7$ pour les solutions acides.

Exemples de solutions acides : suc gastrique, vinaigre, jus de citron, Coca-Cola, limonade, café, urine, jus de tomate, jus de pomme, eau de pluie (à cause de la pollution),.....

Solutions Basiques : Une solution est basique si elle contient en quantité prépondérante des ions OH^- . Ainsi dans toute solution basique $[H_3O^+] < [OH^-]$. Par le même procédé, on a pour toute solution basique $pH > \frac{1}{2}pK_e$, donc à 25°C $pH > 7$. Exemples de solutions basiques : sang, eau de mer, ammoniac, bicarbonate de soude, lessive de lave-vaisselle, « xémé »...

Solutions neutres : Une solution est neutre si $[H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow$ pour toute solution neutre $pH = \frac{1}{2}pK_e$; ainsi

à 25°C $pH = 7$. Exemples de solutions neutres : lait, $(Na^+ + Cl^-)$, $(Ca^{2+} + 2Cl^-)$, $(2Na^+ + SO_4^{2-})$, $(2K^+ + SO_4^{2-})$, $(K^+ + Cl^-)$...

Remarque : Dans les exercices si la température n'est pas précisée on prendra 25°C où $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = 14$.

Indicateurs colorés : Un indicateur coloré est une substance qui change de couleur selon le pH. Ses couleurs en milieu acide et basique sont appelées respectivement teintes acide et basique. Il existe un intervalle de pH où les deux couleurs se superposent : c'est la zone de virage qui correspond à la teinte sensible. Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Hélianthine	Rouge	3,2-4,4 (orangé)	Jaune
Bleu de bromothymol (B.B.T)	Jaune	6,0-7,6 (vert)	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2-10,0(violet clair)	Violet

Exercices

Exercice 1 : 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.

La réaction de dissociation de l'eau est-elle exothermique ou endothermique ?

b) Pour quelle valeur de la température le pH est-il égal 7,3 ? Calculer le produit ionique de l'eau

K_e puis $\text{p}K_e$ à cette température.

c) Déterminer le pH de l'eau pure à 80°C .

2) A 37°C , le produit ionique de l'eau pure est tel que $\text{p}K_e = 13,6$.

a) Définir à cette température ce qu'est une solution neutre, acide et basique.

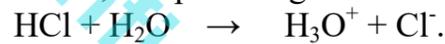
b) La salive a un pH de 6,85 à 37°C . Est-elle acide, basique ou neutre ?

Exercice 2 : On veut déterminer le pH d'une solution (S). Pour cela, on fait les tests suivants : (S) + phénolphaléine : solution incolore ; (S) + bleu de bromothymol : solution jaune ; (S) + hélianthine : solution jaune. Trouver les limites qu'on peut attribuer au pH de la solution. Peut-on arriver au même résultat avec deux tests seulement ? Si oui, lesquels ?

On donne les zones de virages et les couleurs des indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Phénolphaléine	Incolore	8-10	Rouge
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2-7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1-4,4	Jaune

Exercice 3 : 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 :



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 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution et calculer leur concentration. Calculer le degré d'ionisation (ou coefficient d'ionisation) de l'acide.

Exercice 4 :

1) 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.

2) On dispose d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $C = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2$. On considérera que l'acide sulfurique a réagi totalement avec l'eau. Sachant que la solution renferme, entre autres espèces chimiques, des ions sulfate SO_4^{2-} et hydrogénosulfate HSO_4^- , calculer la concentration de toutes les espèces chimiques en solution. Ecrire l'équation-bilan de la réaction avec l'eau de H_2SO_4 puis celle de HSO_4^- .

Exercice 5 : On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $C_2 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de chlorure de potassium KCl à $C_3 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de chlorure de magnésium cristallisé, de formule : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- et Cl^- tels que $[\text{Mg}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{K}^+] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

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



2) Calculer directement la concentration $[Cl^-]$.

3) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

On donne les masses atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1 ; O : 16 ; Mg : 24,3 ; Cl : 35,5.

Exercice 6 : 1) Par analogie avec le pH d'une solution, on peut définir le pOH d'une solution.

a) Définir le pOH d'une solution.

b) Trouver la relation entre pH, pOH et pK_e .

c) Quel serait, à $25^\circ C$, le pOH d'une solution pour laquelle $[H_3O^+] = 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$?

2) Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau. En vous inspirant de cette équation, écrire celles des réactions d'autoprotolyse de l'ammoniac NH_3 et de l'éthanol C_2H_5OH purs.

Solutions

Exercice 1 : 1) a) Le graphe de $pH = f(1/T)$ est une droite ne passant par l'origine donc la relation qui lie le pH à $1/T$ est de la forme $pH = a \cdot (1/T) + b$ avec $a = \Delta pH / \Delta (1/T) = 1,43 \cdot 10^3 K$ et $b = 2,2$.

$1,43 \cdot 10^3 \cdot (1/T) + 2,2$. On voit que lorsque la température diminue le pH augmente ce qui correspond à une décroissance de $[H_3O^+]$, donc la dissociation de l'eau est endothermique.

b) Graphiquement pour $pH = 7,3$ on a $T = 280 K = 7^\circ C$. L'eau est neutre, donc $pH = \frac{1}{2} pK_e$, $pK_e = 14,6$ et $K_e = 10^{-pK_e} = 2,51 \cdot 10^{-15}$.

c) $pH = 1,43 \cdot 10^3 \cdot (1/T) + 2,2$, pour $T = 80^\circ C = 353 K$ on a $pH = 6,25$.

3) a) Solution neutre : $pH = \frac{1}{2} pK_e$, donc $pH = 6,8$ pour une solution neutre. Solution acide : $pH < 6,8$ et solution basique : $pH > 6,8$.

b) Pour la salive $pH = 6,85 > 6,8$, donc la salive est légèrement basique.

Exercice 2 : Le pH de la solution (S) est tel que $4,4 < pH < 6,2$. On pouvait utiliser les tests avec l'hélianthine et le bleu de bromothymol.

Exercice 3 : 1) Espèces en solution : H_3O^+ , OH^- et Cl^- . $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$;

$[OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} mol \cdot L^{-1}$; D'après l'équation-bilan on a $[Cl^-] = C = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

Autrement : l'électroneutralité donne $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$; $[Cl^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+]$ car les ions OH^- sont ultraminoritaires devant les ions H_3O^+ donc $[Cl^-] = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

2) Espèces en solution : H_3O^+ , OH^- , C_6H_5COOH , $C_6H_5COO^-$.

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 7,94 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$; $[OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 1,26 \cdot 10^{-11} mol \cdot L^{-1}$; on voit que les ions OH^- sont ultraminoritaires devant les ions H_3O^+ . Electroneutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [C_6H_5COO^-]$ donc

$[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$.

Conservation de la matière pour C_6H_5COOH : $C = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-]$,

donc $[C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-] = 9,21 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$.

Degré de dissociation : $\alpha = [C_6H_5COO^-] / C = 7,94 \cdot 10^{-4} / 10^{-2} = 7,94 \cdot 10^{-2} = 7,94\%$ (Donc sur 100 molécules C_6H_5COOH environ 8 se sont dissociées)

Exercice 4 : 1) Les espèces en solution : H_3O^+ , OH^- , CH_3-NH_2 et $CH_3-NH_3^+$.

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5 \cdot 10^{-12} mol \cdot L^{-1}$; $[OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$;

Electroneutralité : $[H_3O^+] + [CH_3-NH_3^+] = [OH^-]$, $[CH_3-NH_3^+] \approx [OH^-]$ car les ions OH^- sont ultramajoritaires devant les ions H_3O^+ , $[CH_3-NH_3^+] = 2 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$.

Conservation de la matière pour $CH_3-NH_3^+$: $C = [CH_3-NH_2] + [CH_3-NH_3^+] \Rightarrow [CH_3-NH_2] = 8 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$.

Remarque : $\alpha = [CH_3-NH_3^+] / C = 0,2 = 20\%$, sur 100 molécules CH_3-NH_2 20 se sont ionisées. Ici α est appelé coefficient ou degré d'ionisation.

2) Espèces en solution H_3O^+ , OH^- , HSO_4^- et SO_4^{2-} .

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} mol \cdot L^{-1} \rightarrow [OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 10^{-12} mol \cdot L^{-1}$;

électroneutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ (1) ;

Conservation de la matière pour HSO_4^- : $C = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ (2)

(1)-(2) $\rightarrow [H_3O^+]-C=[OH^-]+[SO_4^{2-}] \rightarrow [SO_4^{2-}] \approx [H_3O^+]-C$ car les ions OH^- sont ultraminoritaires devant les ions H_3O^+ ; $[SO_4^{2-}]=3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi d'après (1) ou (2) on a $[HSO_4^-]=3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 5 : 1) On prend $V=1L$. Dans l'eau on a : $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$;
 $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$; $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$; $Mg(Cl)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$.
 $[Mg^{2+}]V=m/M_{Mg(Cl)_2,6H_2O}$, $\rightarrow m=40,66g \text{ Mg(Cl)}_2,6H_2O$. $[Ca^{2+}]V=C_2V_2 \rightarrow V_2=125mL(Ca^{2+}+2NO_3^-)$;

$[NO_3^-]V=C_1V_1+2C_2V_2$, $\rightarrow V_1=100mL(K^++NO_3^-)$; $[K^+]V=C_1V_1+C_3V_3$, $\rightarrow V_3=200mL(K^++Cl^-)$;

2) $[Cl^-]=[C_3V_3+(2m/M_{Mg(Cl)_2,6H_2O})]/V$, $[Cl^-]=0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Electroneutralité: $2[Ca^{2+}]+[K^+]+2[Mg^{2+}]=[Cl^-]+[NO_3^-]$,

$[Cl^-]=2[Ca^{2+}]+[K^+]+2[Mg^{2+}]-[NO_3^-]=0,6 \text{ mol.L}^{-1}$, cela montre que l'électroneutralité est vérifiée.

Exercice 6 :

1) a) $pOH = -\log [OH^-]$ et $[OH^-]=10^{-pOH} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $[H_3O^+].[OH^-]=K_e \rightarrow -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]=-\log K_e \rightarrow pH + pOH = pK_e$.

c) $pH=3$ or $pOH=pK_e-pH \rightarrow pOH=11$.

Autrement $[OH^-]=K_e/[H_3O^+]=10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow pOH = -\log 10^{-11}=11$.

2) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$ et $2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$.

ACIDES FORTS ET BASES FORTES - REACTION ACIDE FORT-BASE FORTE

Résumé du cours

Acide fort:

Un acide fort est une espèce chimique qui s'ionise totalement dans l'eau pour donner l'ion hydronium H_3O^+ . Une mole d'un polyacide s'ionise totalement dans l'eau pour donner plusieurs moles d'ions H_3O^+ .

Exemples : acide chlorhydrique : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

acide bromhydrique : $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

acide iodhydrique : $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$

acide nitrique : $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

acide perchlorique : $HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$

acide sulfurique : $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$

Remarque: l'ion hydrogènesulfate HSO_4^- possède aussi une fonction acide : on dit que l'acide sulfurique est un diacide. Ainsi à première approximation on peut considérer l'acide sulfurique comme un diacide fort surtout lorsque sa concentration est faible : $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$.

Pour une solution aqueuse d'acide fort pas très concentrée ($C < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et pas très diluée ($C > 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$), le pH est donné par la relation $pH = -\log C = pC$, C étant la concentration de l'acide, car $[H_3O^+] = C$.

Pour un polyacide fort, $[H_3O^+] = n C$, $\Rightarrow pH = -\log n C$ où n est le nombre de moles de H_3O^+ données par une mole du polyacide. Exemple : pour H_2SO_4 $n=2 \Rightarrow pH = -\log(2.C)$.

N.B : un acide fort le reste même si sa concentration est faible.

Base forte :

Une base forte est une espèce chimique qui est totalement ionisée dans l'eau pour donner l'ion hydroxyde OH^- . Une mole de polybase libère plusieurs moles de OH^- .

Exemples : l'hydroxyde de sodium (ou soude) : $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

l'hydroxyde de potassium (ou potasse) : $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$

l'hydroxyde de calcium: $Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$.



Science

Une base forte peut réagir totalement avec l'eau pour donner des ions hydroxyde.

Exemple de l'ion éthanolate : $C_2H_5O^- + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + OH^-$

Pour des solutions aqueuses basiques pas très concentrées ($C < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et pas très diluées ($C > 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$), on a $pH = pK_e + \log C = pK_e - pC$. \Rightarrow A 25°C $pH = 14 + \log C = 14 - pC$.

Pour une polybase $pH = pK_e + \log nC$ et à 25°C $pH = 14 + \log nC$.

C est la concentration de la solution aqueuse basique et n représente le nombre de moles de OH^- données par une mole de polybase.

Dosages acide fort-base forte :

Doser, ou titrer, une espèce chimique, c'est déterminer la quantité de matière de cette espèce présente dans un échantillon. Pour doser l'espèce, on la fait réagir avec un corps par une réaction qui doit être :

- quantitative, c'est-à-dire, totale et stoechiométrique, afin d'exploiter l'équivalence ;
- cinétiquement rapide, pour être certain d'effectuer chaque mesure une fois la réaction terminée.

Soit la réaction totale : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, à l'équivalence on a : $(1/\alpha) \cdot n_A = (1/\beta) \cdot n_B$.

En solution aqueuse, un acide et une base forts sont transformés totalement et donnent respectivement les ions H_3O^+ et OH^- . Donc la réaction entre un acide fort et une base forte s'effectue selon l'équation-bilan : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$.

Cette réaction est totale (même si c'est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau) et exothermique (à la pression 1 bar et la température de 25°C la chaleur dégagée est $55,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

A l'équivalence acido-basique on a : $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$.

Conséquences : d'une manière plus générale, pour un polyacide et une polybase l'équivalence acido-basique se traduit par $p \cdot C_A V_A = q \cdot C_B V_B$ où p et q représentent les nombres de moles données respectivement par une mole de polyacide et de polybase et C_A et C_B sont les concentrations respectives de l'acide et la base puis V_A et V_B sont les volumes de l'acide et de la base à l'équivalence.

Exemples : - dosage de l'acide chlorhydrique (monoacide) par l'hydroxyde de sodium (monobase) et vis versa

$$C_A V_A = C_B V_B$$

- dosage de l'acide sulfurique (diacide) par l'hydroxyde de potassium et inversement :

$$2C_A V_A = C_B V_B$$

On dit que la quantité de matière initiale de l'espèce à doser est égale à la quantité de matière versée du corps titrant.

la relation traduisant l'équivalence acido-basique permet de déterminer l'inconnu (concentration ou volume).

Expérimentalement l'équivalence acido-basique est déterminée par :

- le virage de l'indicateur coloré adapté lors d'un dosage colorimétrique (utilisation d'indicateur coloré), le volume versé à l'équivalence et la relation d'équivalence permettent de déterminer l'inconnu ;
- le saut du pH lors d'un dosage pH-métrique (utilisation d'un pH-mètre). L'abscisse du point équivalent E permet de déterminer le volume versé à l'équivalence V_E et par suite l'inconnu.

Etude de la courbe de dosage pH-métrique :

- Formes de la courbe :

Dosage d'un acide fort par une base forte

Dosage d'une base forte par un acide fort

- Exploitation de la courbe : Pour faciliter la leçon on utilisera la première courbe. Celle-ci comporte trois parties :



Science

- un premier palier ($V_B < V_E$) presque horizontal correspondant à un milieu nettement acide. La dérivée (dpH/dV_B) est pratiquement nulle dans tout ce domaine. Ici le pH du mélange est donné par la relation : $pH = -\log \left[\frac{(n_{H_3O^+} - n_{OH^-})}{(V_A + V_B)} \right] = -\log \left[\frac{(p \cdot C_A V_A - q \cdot C_B V_B)}{(V_A + V_B)} \right]$
Donc pour $V_B = 0$, début de la courbe, $pH = -\log (p \cdot C_A)$. (Il faudra tenir compte des erreurs pour avoir C_A) ;
 - une brusque variation du pH, qui passe d'un pH acide à un pH basique. La courbe présente un point d'inflexion E correspondant à un maximum très pointu de la dérivée (dpH/dV_B). Les coordonnées de ce point E $\{pH = pH_{\text{éq}} \text{ (ici } pH_{\text{éq}} = 7) ; V_B = V_E\}$ sont données par :
 - la méthode des tangentes : on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées (aux environs des extrémités de la partie pratiquement verticale de la courbe) de part et d'autre du point d'inflexion ; on trace ensuite la droite parallèle à ces deux tangentes et située à égale distance des deux premières ; l'intersection de cette parallèle avec la courbe donne le point E qui doit correspondre au point d'inflexion $\Rightarrow V_E$ et $pH_E = pH_{\text{éq}}$.
 - le sommet pointu de la courbe (dpH/dV_B) = $f(V_B)$ dont l'abscisse correspond à V_E .
- La largeur du saut de pH augmente avec les concentrations de l'acide et de la base.

Tout indicateur coloré dont la zone de virage appartient au saut du pH est bon pour le dosage colorimétrique. Mais le meilleur indicateur est celui dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence $pH_{\text{éq}}$. Donc il est préférable d'utiliser le bleu de bromothymol pour le dosage d'un acide fort par une base forte et inversement. Mais on peut aussi utiliser l'hélianthine ou la phénolphthaléine lorsque les concentrations de l'acide et de la base sont élevées.

NB : les indicateurs colorés ne sont utilisés qu'en petites quantités (quelques gouttes suffisent), sous peine de fausser la détermination de l'équivalence. (Voir prochains chapitres).

Pour le dosage d'un acide fort par une base forte et inversement, le pH à l'équivalence est $pH_{\text{éq}} = \frac{1}{2}pK_e$ car $[H_3O^+] = [OH^-]$ et ces ions proviennent de l'autoprotolyse de l'eau, ceux provenant de l'acide et de la base ayant disparu. Donc à 25°C, à l'équivalence de la réaction entre un acide fort et une base forte le pH est égal à 7.

- un deuxième palier ($V_B > V_E$) presque horizontal correspondant à un milieu nettement basique. La dérivée (dpH/dV_B) est pratiquement nulle dans tout ce domaine. Ici le pH du mélange est donné par la relation : $pH = pK_e + \log \left[\frac{(n_{OH^-} - n_{H_3O^+})}{(V_A + V_B)} \right] = pK_e + \log \left[\frac{(C_B V_B - C_A V_A)}{(V_A + V_B)} \right]$
Donc lorsque V_B tend vers l'infini, pH tend vers $pH = pK_e + \log C_B$, cela correspond au pH de la solution de la base forte. Ainsi le palier tend asymptotiquement vers le pH de la solution de la base forte.

Exercices

Exercice 1 : On considère, à 25°C, une solution aqueuse d'acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$), de volume $V = 50 \text{ mL}$ et de concentration $C = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH est 3,2.

- 1) Montrer que l'acide nitrique est un acide fort. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.
- 2) On prélève $V_1 = 20 \text{ mL}$ de cette solution et complète avec de l'eau pure pour obtenir un volume final $V_2 = 100 \text{ mL}$. Préciser la verrerie nécessaire.
- 3) Calculer le pH de la solution finale.

Exercice 2 : Une solution aqueuse S d'acide perchlorique ($H_3O^+ + ClO_4^-$) qui est un acide fort, a un pH de 3 à 25°C.

- 1) On veut préparer, à partir de cette solution S, 1L de solution S' de pH=3,3. Indiquer comment procéder (en précisant notamment la verrerie utilisée).



- 2) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide perchlorique.
- 3) Pour obtenir 1L de solution de même pH que S', quel volume de chlorure d'hydrogène, pris à 1bar, faut-il dissoudre dans 1L d'eau pure ?

Exercice 3 : 1) On considère 30mL d'une solution A dans laquelle on a mélangé des volumes égaux d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide bromhydrique, de concentration identique C. On ajoute à cette solution $V'=50\text{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C'=0,01\text{mol.L}^{-1}$. Le nitrate d'argent est alors largement en excès. On obtient un précipité blanc de masse $m=14,34\text{mg}$.

- a) Déterminer la quantité de matière d'ions Cl^- présents dans la solution A.
- b) Quelle était la concentration C des solutions d'acides avant le mélange ?
- c) Quel est le pH de la solution A ?

2) On mélange $V'_1=150\text{mL}$ d'acide chlorhydrique de pH égal à 3 et $V_4=50\text{mL}$ de chlorure de potassium de concentration $C''=2.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. On ajoute à cette solution $V'=50\text{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, de concentration $C'=0,01\text{mol.L}^{-1}$. Quelle est la quantité de matière de chlorure d'argent formé ainsi que la concentration de tous les ions restant en solution ? En déduire le pH.

Données : $M(\text{Ag})=107,9\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl})=35,5\text{g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 : L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré, lorsque sa concentration est faible comme un diacide fort libérant en solution aqueuse des ions hydronium H_3O^+ et sulfate SO_4^{2-} .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau pure.
- 2) On veut préparer 10L d'une solution A de H_2SO_4 de pH égal à 3,2. Pour cela, on part d'une solution

commerciale de H_2SO_4 de densité (par rapport à l'eau) $d=1,815$ et contenant 90% d'acide pur H_2SO_4

(pourcentage en masse). Quel volume de cette solution commerciale doit-on utiliser ?

- 3) On mélange 200mL de cette solution A avec 550mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $3.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$.

Déterminer les quantités de matière des différentes espèces en solution ainsi que le pH de la solution finale.

Données : $M(\text{S})=32\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{H})=1\text{g.mol}^{-1}$

Exercice 5 : On part d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C=10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$. On mesure expérimentalement le pH et on trouve $\text{pH}=6,8$.

- 1) En utilisant le fait que dans une solution, il y a autant d'ions positifs que d'ions négatifs et que l'élément

Cl est susceptible de se trouver sous la forme d'ions Cl^- uniquement, calculer les concentrations des

différentes espèces présentes dans la solution. En déduire la valeur du produit ionique de l'eau.

Commenter le résultat.

- 2) Comment expliquer le fait que le pH soit de 6,8 et non de 7 comme le donnerait la formule $\text{pH}=\text{pC} = -\log C$?

Exercice 6 : On dispose d'une solution d'éthanolate de sodium, de volume 25mL et de concentration

$6,3.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. Le pH mesuré est de 11,8.

- 1) L'ion éthanolate est-il une base forte ? Si oui, écrire l'équation de sa réaction avec l'eau pure.
- 2) On prélève 10mL de la solution et on complète avec 90mL d'eau pure. Quel est le pH de la solution finale ?



Exercice 7 : 1) On dissout 0,1g d'hydroxyde de sodium dans 200mL d'eau pure. A cette solution, on ajoute 800mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C=0,2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution obtenue ? On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H:1 ; O:16 ; Na:23.

2) On mélange 180mL d'une solution d'éthanolate de sodium de pH inconnu et 20mL d'une

d'hydroxyde de sodium de pH égal à 10. Le pH de la solution obtenue est 9,3. Quel est le pH inconnu ?

Exercice 8 : 1) On mesure le pH d'une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de concentration $C=0,25\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient : $\text{pH}=10,7$. Sachant que la réaction de dissociation dans l'eau est totale, dire s'il s'agit d'une monobase ou non. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation.

2) On dissout 100mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide dans 800mL d'eau pure. Quel est le pH de la solution ?

3) On prélève 20mL de cette solution et on lui ajoute 20mL d'hydroxyde de potassium à $2\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20mL

d'éthanolate de sodium à $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 40mL de chlorure de sodium à $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution. En déduire le pH.

4) Pour obtenir directement 1L de solution de même pH, quelle quantité d'hydroxyde de calcium faut-il

dissoudre dans 1L d'eau pure ?

Données : $M(\text{Ca})=40\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 9 : On peut lire sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique les données suivantes : « masse volumique : $1190\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; pourcentage en masse d'acide pur : 37% ».

1) On extrait de cette bouteille 3,23mL de solution, qu'on complète à 400mL avec de l'eau pure. Calculer la

concentration C_A de la solution ainsi préparée.

2) Afin de vérifier ce titre, on dose par cet acide 200mL d'éthanolate de sodium de concentration $C_B=3\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Exceptionnellement la solution à titrer est placée dans la burette. Pour chaque volume V_A d'acide versé, on relève la valeur du pH et on obtient le tableau suivant :

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

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

a) Construire la courbe $\text{pH}=f(V_A)$.

b) Déterminer le volume d'acide $V_{A\text{éq}}$ à l'équivalence ainsi que la concentration C_A de la solution

d'acide. Conclure.

3) On remplace l'acide chlorhydrique initial par un même volume d'acide nitrique, de même concentration. La

courbe précédente est-elle modifiée ? Justifier la réponse.

4) Parmi les trois indicateurs colorés ci-dessous, quels sont ceux qui pourraient servir à un dosage colorimétrique ? Comment repérerait-on l'équivalence ?

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	(rouge) 3,1-4,4 (jaune)
Bleu de bromothymol	(jaune) 6,0-7,6 (bleu)
Thymolphtaléine	(incolore) 9,4-10,6 (bleu)



Exercice 10 : La solution commerciale Destop, vendue pour déboucher les canalisations, contient essentiellement de l'hydroxyde de sodium. Sa densité (par rapport à l'eau) est 1,23 et le pourcentage en masse de soude est 29%.

- 1) Quelle est la concentration C_B en soude de la solution de Destop ?
- 2) On veut doser cette solution commerciale par une solution d'acide sulfurique de concentration $C_A=0,05\text{mol.L}^{-1}$ (l'acide sulfurique est considéré ici comme un diacide fort). On prélève 20mL de Destop.
Quel doit être le volume d'acide sulfurique à verser pour doser la solution ?
- 3) On veut que le volume d'acide sulfurique nécessaire soit de l'ordre de 20mL.
 - a) Proposer un mode opératoire précis sachant que l'on dispose de pipettes de 5, 10, 20mL et de fioles jaugées de 50, 100, 250, 1000mL. Quelles précautions doit-on prendre ?
 - b) Calculer les concentrations des espèces en solution lorsqu'on a versé 15mL d'acide sulfurique. En déduire le pH de ce mélange.

Solutions

Exercice 1: 1) $-\log C = -\log 6,3 \cdot 10^{-4} = 3,2 = \text{pH}$, on $\text{pH} = -\log C$, donc l'acide nitrique est un acide fort.
2) On pipette 20mL de la solution que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100mL puis on complète avec

de l'eau distillée. On ferme la fiole et on homogénéise.

3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = C \cdot V_1/V_2$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $\text{pH} = 3,9$.

Exercice 2: 1) Calculons la concentration de la solution mère S : $\text{pH} = -\log C$ et $C = 10^{-\text{pH}}$, $C = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. La concentration de la solution fille S' est $C' = 10^{-\text{pH}'}$ donc $C' = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$. La conservation du nombre de moles d'ions H_3O^+ prélevés se traduit par $C \cdot V_0 = C' \cdot V$ (V_0 étant le volume à prélever). On a $V_0 = 500\text{mL}$.

On remplit de la solution d'acide perchlorique une fiole de 500mL, on transvase dans une fiole de 1L. Ensuite on complète à 1L avec de l'eau distillée.

2) $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$

3) $C = n/V$ or $P \cdot V_{\text{HCl}} = n \cdot R \cdot T$, $C = P \cdot V_{\text{HCl}} / (R \cdot T \cdot V) \rightarrow V_{\text{HCl}} = C \cdot R \cdot T \cdot V / P \rightarrow V_{\text{HCl}} = 12,4\text{mL HCl}$.

Exercice 3: 1) a) $n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgCl}} = m/M$, $n_{\text{Cl}^-} = 10^{-4}\text{mol}$.

b) Pour l'acide chlorhydrique $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{Cl}^-}$ et $V_1 = (1/3)V$, $C = n_{\text{H}_3\text{O}^+} / V_1 = 3 \cdot n_{\text{Cl}^-} / V \rightarrow C = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

c) $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [(C_1 V_1 + C_2 V_2 + C_3 V_3) / (V_1 + V_2 + V_3)]$ or $C_1 = C_2 = C_3 = C$ et $V_1 = V_2 = V_3 = (1/3)V \rightarrow \text{pH} = -\log C \rightarrow \text{pH} = 2$

2) $n_{\text{Cl}^-} = C' \cdot V'_1 + C'' \cdot V'_4 = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$ et $n_{\text{Ag}^+} = C'' \cdot V'' = 0,01 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$, nitrate d'argent est en excès.

$n_{\text{AgCl}} = n_{\text{Cl}^-} = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$. $[\text{Ag}^+] = (n_{\text{Ag}^+} - n_{\text{Cl}^-}) / (V'_1 + V'' + V'_4) = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{Ag}^+] = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = C' \cdot V'_1 / (V'_1 + V'' + V'_4) = 6 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$; les ions H_3O^+ provenant de la dissociation ou

autoprotolyse de l'eau sont négligés. $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,67 \cdot 10^{-11}\text{mol.L}^{-1}$.

$[\text{K}^+] = C'' \cdot V'' / (V'_1 + V'' + V'_4) \rightarrow [\text{K}^+] = 4 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$.

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 3,2$.

Exercice 4: 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

2) Soit C_0 la concentration de la solution commerciale

$C_0 = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} / V_s = (90/100) \cdot m_s / (M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_s) = (0,9) \cdot \rho \cdot V_s / (M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_s)$

$C_0 = 0,9 \cdot \rho / M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ or $\rho = d \cdot \rho_e$ avec $\rho_e = 1000\text{g.L}^{-1}$; $C_0 = 900 \cdot d / M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Soit V_0 le volume à prélever de la solution commerciale : on a $2C_0 V_0 = 10^{-\text{pH}} \cdot V$, cela traduit la conservation des ions H_3O^+ .



Science

Donc $V_o = 10 \cdot V / 2C_o = 10^{-pH} \cdot V \cdot M_{H_2SO_4} / (2 \times 900 \cdot d)$; $V_o \approx 0,2 \text{ mL}$.

3) $n_{H_3O^+} = 2C_1V_1 + C_2V_2$ avec $C_1 = \frac{1}{2} \cdot 10^{-pH} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n_{Cl^-} = n_{HCl} = C_2V_2 = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
 $n_{(SO_4^{2-})} = C_1V_1 = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; $[H_3O^+] = n_{H_3O^+} / (V_1 + V_2) = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $pH = -\log[H_3O^+] = 2,6$;
 $[OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 4,22 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 8,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Cl^-] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 5: 1) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Cl^-] = C = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Cl^-] = [H_3O^+] - [Cl^-] = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

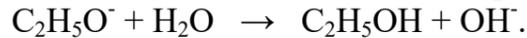
$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 9,16 \cdot 10^{-15} < 10^{-14}$, donc la température est légèrement inférieure à 25°C .

2) On a $pH = 6,8$ et non $pH = -\log C = -\log 10^{-7} = 7$ car la dissociation de l'eau (autoprotolyse de l'eau) n'est pas

négligeable. Il faut tenir compte des ions H_3O^+ et OH^- apportés par l'eau.

Exercice 6: 1) $14 + \log C = 11,8 = pH$, donc l'ion éthanolate est une base forte.

(On peut calculer les concentrations des espèces en solution et montrer que $[C_2H_5O^-] = 0$)



2) $[OH^-] = CV/V_T$, $[H_3O^+] = K_e \cdot V_T / (CV)$, $pH = -\log \{K_e \cdot V_T / (CV)\} = 10,8$

Remarque : cela était prévisible car on a dilué 10 fois, donc $C' = C/10$, ainsi le pH diminuera d'une unité.

($pH = 14 + \log C' = 14 + \log(C/10) = (14 + \log C) - 1 = 11,8 - 1 = 10,8$).

Exercice 7: 1) $n_{OH^-} = (m/M) + (CV/M) = (m + CV)/M$, $[OH^-] = n_{OH^-} / V_T = (m + CV) / (MVT)$

$$pH = 14 + \log \{(m + CV) / (MVT)\} = 11,8$$

2) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = K_e / [OH^-]$, donc $[OH^-] = 10^{(pH-14)}$ et $n_{OH^-} = 10^{(pH-14)}(V' + V'')$ or $n_{OH^-} = 10^{(pH-14)} V' + 10^{(pH-14)} V''$,

$$\rightarrow 10^{pH} = 10^{pH} + (10^{pH} - 10^{pH'}) V'' / V' \rightarrow pH' = \log(10^{pH}) \approx 9$$

Exercice 8: 1) Pour une polybase on a $pH = 14 - \log(nC)$ avec n : nombre de mol de OH^- libérés par une mol de polybase. $\Rightarrow n = 10^{(14-pH)} / C \rightarrow n = 2$: il s'agit d'une dibase : $Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$.

2) $pH = 14 + \log 2C = 14 + \log[2m / (MV)] \rightarrow pH = 11,5$

3) $C = m / (MV) = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-] = (2C_1V_1 + C_2V_2 + C_3V_3) / V_T = (2C + C_2 + C_3)V_1 / V_T = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[Ca^{2+}] = CV_1 / V_T = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Cl^-] = C_4V_4 / V_T = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[K^+] = C_2V_2 / V_T = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[Na^+] = (C_3V_3 + C_4V_4) / V_T = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[C_2H_5OH] = C_3V_3 / V_T = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 14 + \log[OH^-] = 11,1$

$V_T = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$.

4) $pH = 14 + \log 2C' = 14 + \log[2m' / (MV)]$, $m' = (MV/2) \cdot 10^{(pH-14)}$, $m' = 46,6 \text{ mg}$.

Exercice 9: 1) $C_o = (37/100) \cdot \rho \cdot V_s / (MV_s) = (37/100) \cdot \rho / M$ avec M en g et ρ en $g.L^{-1}$. Il y a conservation du nombre de moles lors d'une dilution : $C_o V_o = C_A (V_o + V_e)$, on trouve

$C_A = (37/100) \cdot \rho \cdot V_o / [M(V_o + V_e)] = 9,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) a) Courbe $pH = f(V_A)$ (voir page suivante)

b) On à l'équivalence $V_A = V_{\text{éq}} = 6 \text{ mL}$ et $n(H_3O^+) = n(OH^-)$, donc $C_A V_{\text{éq}} = C_B V_B$. Ainsi $C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Erreur relative : $\Delta C / C_{A_{\text{exp}}} = (10^{-1} - 9,74 \cdot 10^{-2}) / 10^{-1} = 0,026 = 2,6\% < 5\%$, donc les valeurs théorique et expérimentale sont égales. La solution préparée est à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Non. Les monoacides de même concentration se comportent de la même façon vis-à-vis d'une base forte,

qui plus est ont le volume.

4) Sur la courbe, le saut du pH est tel que $3,7 \leq pH \leq 10,3$ donc tout indicateur coloré dont la zone de virage appartient à cet intervalle est adapté au dosage colorimétrique. Et le meilleur est celui dont



Science

la zone de virage contient le pH à l'équivalence. Il n'y a que le bleu de bromothymol qui remplit ces conditions.

L'équivalence est repérée lorsque la solution passe de la couleur jaune au vert.

Exercice10: 1) $C_B = \frac{.V_S}{(100.M.V_S)} = \frac{.}{(100.M)} = \frac{.10.d}{M}$, $C_B = 29 \times 10 \times 1,23 / 40 = 8,92 \text{ mol.L}^{-1}$.
 2) A l'équivalence on a $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$, donc $2C_A V_{\text{eq}} = C_B V_B$, $V_{\text{eq}} = 1784 \text{ mL}$ (volume très grand).
 3) a) On veut que $V'_{\text{eq}} \approx 20 \text{ mL}$ alors que $V_B = 20 \text{ mL}$ et $C_A = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Cela veut dire qu'il faut préparer une nouvelle solution de Destop. On a $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2C_A V'_{\text{eq}}$ et $n(\text{OH}^-) = C'_B V_B$, or $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$ donc $2C_A V'_{\text{eq}} = C'_B V_B$ (2) mais $2C_A V_{\text{eq}} = C_B V_B$ (1). (1)/(2) donne $C_B / C'_B = V_{\text{eq}} / V'_{\text{eq}} \approx 100$. La nouvelle solution de

Destop a été 100 fois diluée. Pour Cela on pipette 10mL de la solution de Destop que l'on introduit dans une fiole de 1000mL et on complète avec de l'eau distillée. Puis on prélève 20mL de la solution ainsi préparée que l'on dose par la solution d'acide sulfurique.

Il faut porter des gants et une blouse et utiliser des propipettes car la soude est caustique et les solutions sont concentrées.

b) Lorsque l'on verse 15mL on sera avant l'équivalence :

$[\text{OH}^-] = (C'_B V_B - 2C_A V_A) / (V_A + V_B) = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_c / [\text{OH}^-] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{SO}_4^{2-}] = C_A V_A / (V_A + V_B) = 2,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = C'_B V_B / (V_A + V_B) = 5,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 12,1$

ACIDES FAIBLES-BASES FAIBLES- CONSTANTE D'ACIDITE

Résumé du cours :

◆ Définitions de Brönsted:

Un acide est toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ . Exemples : HCl,

R-COOH , HBr , NH_4^+ , R-NH_3^+ , $\text{R-NH}_2^+-\text{R}'$, $\text{R-NH}^+(\text{R}')-\text{R}''$, H_2O etc. ;

Un acide est faible s'il donne un ou plusieurs protons H^+ par une réaction partielle. Exemples : RCOOH , NH_4^+ , RNH_3^+ , $\text{R-NH}_2^+-\text{R}'$, $\text{R-NH}^+(\text{R}')-\text{R}''$ H_2O etc..

Une base est toute espèce capable de capter un ou plusieurs protons H^+ . RCOO^- , NH_3 , RNH_2 , $\text{R-NH-R}'$,

$\text{R-N}(\text{R}')-\text{R}''$, H_2O etc.

Une base est faible s'il capte un ou des protons par une réaction partielle. Exemples : NH_3 , RNH_2 , RNHR' , $\text{RN}(\text{R}')\text{R}''$, H_2O

Une réaction acide-base est un transfert de proton(s) entre l'espèce acide et l'espèce base.

◆ Couples acide-base

L'acide HA libère un proton et se transforme en A^- et la base A^- capte un proton pour donner HA. On dit HA et A^- constituent un couple acide-base noté HA/ A^- . On passe d'une espèce à une autre par transfert d'un proton selon l'un des schémas réactionnels suivants :

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ pour le couple HA/ A^- et $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ pour le couple BH^+/B

Remarque: L'eau peut se comporter soit comme un acide soit comme une base, on dit que c'est une espèce amphotère ou un ampholyte. C'est une espèce acido-basique faible.

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

Exemples d'ampholytes : HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-}

◆ Constante d'acidité :

En tenant compte des définitions de Brönsted et sachant que dans les solutions acides et basiques il y a respectivement des ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- , on peut dire que :



- un acide faible est toute espèce chimique qui, en solution aqueuse, donne un ou plusieurs protons au solvant eau par une réaction partielle : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
ou $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$

- une base faible est toute espèce chimique qui, en solution aqueuse, prend un ou plusieurs protons au solvant eau par une réaction partielle : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$ ou $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$.

On appelle constante d'acidité d'un couple acide-base, noté K_A ou K_a , la constante d'équilibre correspondant à la réaction entre la forme acide (HA ou BH^+) avec l'eau.

→ $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$ pour le couple HA/ A^- et $K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$ pour le couple BH^+/B .
On définit aussi la constante pK_A telle que $pK_A = -\log K_A$ et $K_A = 10^{-pK_A}$.

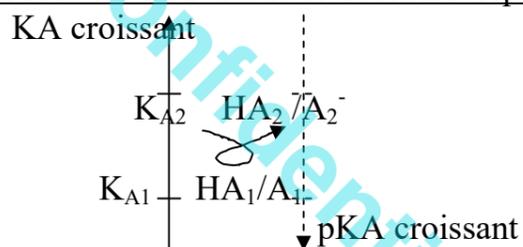
Remarque: la constante d'équilibre relative à la réaction de la forme base avec l'eau est appelée constante de basicité du couple acide-base, notée K_B ou K_b : $K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$ ou $K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$. Il existe aussi la constante $pK_B = -\log K_B$, ($K_B = 10^{-pK_B}$) → $K_E = K_A \cdot K_B$ et $pK_E = pK_A + pK_B$.

Cela explique pourquoi on utilise fréquemment K_A et pK_A .

◆Force d'un acide:

Plus K_A est grand (ou pK_A est faible), plus l'acide faible s'est dissocié, donc plus il est fort. Mais plus un acide est fort plus sa base conjuguée est faible car si K_A augmente (ou pK_A diminue) K_B diminue (ou pK_B augmente). Ainsi l'acide HA_1 du couple HA_1/A_1^- est plus fort que l'acide HA_2 du couple HA_2/A_2^- (cela veut dire aussi que la base A_2^- est plus forte que A_1^-) si $K_{A1}(HA_1/A_1^-)$ est supérieure à $K_{A2}(HA_2/A_2^-)$ donc pK_{A1} est inférieur à pK_{A2} .

◆Prévision de la réaction acido-basique:



Une réaction acide-base met en jeu deux couples acide-base.

Spontanément elle a lieu entre l'acide le fort et la base la plus forte pour donner l'acide le plus faible et la base la plus faible (règle du « gamma »). La réaction spontanée est: $HA_1 + A_2^- \rightarrow A_1^- + HA_2$

La constante de réaction est $K_R = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[HA_1][A_2^-]}$

La réaction est totale si $K_R = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})} > 10^3$, c'est le cas des acides de forces très différentes.

Un acide fort se dissocie totalement dans l'eau pour donner des ions hydronium H_3O^+ ; donc l'acide le plus fort que l'on peut trouver en solution aqueuse est H_3O^+ dont le $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 1$ (les acides forts seraient caractérisés par des pK_A négatifs). Par analogie la base la plus forte en solution aqueuse est l'ion hydroxyde OH^- dont $pK_A(H_2O/OH^-) = pK_E$ (les bases fortes seraient caractérisées par des pK_A supérieurs à pK_E).

Lorsqu'un acide est fort sa base conjuguée est infiniment faible, donc est sans action sur l'eau. Il en est de même des acides conjugués des bases fortes. Ces conjugués infiniment faibles, donc sans action sur l'eau, sont appelés espèces spectatrices ou indifférentes ou aprotioniques. Exemples : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}

◆pH de la solution aqueuse d'une espèce faible:

- Soit la solution aqueuse l'acide faible HA (de base conjuguée A^-), de concentration C_A . Cette solution contient les espèces H_3O^+ , OH^- , A^- et HA. On a quatre concentrations à déterminer, il nous

faut quatre équations : $K_A = [A^-].[H_3O^+]/[HA]$ (1) ; $K_E = [H_3O^+].[OH^-]$ (2), $[H_3O^+] = [A^-].[OH^-]$ (3) ; $C_A = [HA] + [A^-]$ (4)

Si $C \geq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on néglige la dissociation de l'eau (les quantités d'ions H_3O^+ et OH^- venant de l'eau sont négligeables), ainsi (3) devient $[H_3O^+] \approx [A^-]$ (c'est pratiquement toujours le cas dans les exercices).

Si $(C_A/K_A) \geq 10^2$ avec $pK_A \leq 11$: on néglige la dissociation de l'acide ; dans ce cas (4) devient $C_A \approx [HA]$.

Donc si ces conditions sont remplies on a $K_A = [H_3O^+]^2/C$ donc $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$.

Par contre si la deuxième condition n'est pas remplie alors $K_A = [H_3O^+]^2/(C - [H_3O^+])$ d'où la résolution de l'équation du second ordre $[H_3O^+]^2 + K_A[H_3O^+] - C.K_A = 0$ et appliquer $pH = -\log[H_3O^+]$.

- Soit la solution aqueuse de la base faible B (d'acide conjugué BH^+), de concentration C_B . On aura à résoudre le système des quatre équations suivantes : $K_A = [B].[H_3O^+]/[BH^+]$ (1') ; $K_E = [H_3O^+].[OH^-]$ (2') ; $[H_3O^+].[BH^+] = [OH^-]$ (3') ; $C_B = [B] + [BH^+]$ (4')

Si $C_B \geq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on néglige la dissociation de l'eau, (3') devient $[BH^+] \approx [OH^-]$. (condition remplie presque dans tous les exercices).

Si $(C_B.K_A/K_E) \geq 10^2$ avec $pK_A \geq 3$, on néglige la réaction de la base avec l'eau, (4') donne $C_B \approx [B]$.

Donc si ces conditions sont remplies on a $K_A = C_B.[H_3O^+]/[OH^-] = C_B.[H_3O^+]^2/K_E$ ainsi $[H_3O^+]^2 = K_A.K_E/C_B$,

donc $pH = \frac{1}{2}(pK_E + pK_A + \log C_B)$.

Par contre si la deuxième condition n'est pas remplie il faudra résoudre l'équation :

$C_B.[H_3O^+]^2 - K_E.[H_3O^+] - K_E.K_A = 0$ et appliquer $pH = -\log[H_3O^+]$.

Remarque: Lorsque l'on mélange un acide fort et un acide faible, c'est l'acide fort qui impose le pH du mélange (l'excès des ions provenant de l'acide fort fait que la dissociation de l'acide faible devient négligeable d'après la loi de Le Chatelier). Dans un mélange de deux acides faibles, l'acide le plus fort impose le pH (à condition que $\Delta pK_A = |pK_{A1} - pK_{A2}| \geq 3$). Par contre si les acides sont de forces sensiblement égales ($\Delta pK_A < 3$) on tiendra compte de la quantité d'ions hydronium apportées par la dissociation de chaque acide pour avoir le pH de la solution. Les quantités d'ions H_3O^+ sont alors sensiblement égales.

Ainsi $pH = -\log(K_{A1}.C_{A1} + K_{A2}.C_{A2})^{1/2}$

On utilisera la même méthode pour les mélanges de bases.

- Pour un ampholyte on a $pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$ avec pK_{A1} (acide/ampholyte) et pK_{A2} (ampholyte/base)

Exemple : pour l'eau on a $pK_{A1} = pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$ et $pK_{A2} = pK_A(H_2O/OH^-) = pK_E$ (=14 à 25°C)

$pH(\text{eau}) = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = \frac{1}{2}pK_E$ (=7 à 25°C)

Exercices

Exercice1: 1) Quelle est la base conjuguée de chacun des acides suivants : HS^- ; H_3O^+ ; H_2O ; $HClO$;

H_3PO_4 ; HPO_4^{2-} ; NH_3 ; $Al(H_2O)_6^{3+}$.

2) Quel est l'acide conjugué de chacune des bases suivantes : OH^- ; F^- ; PO_4^{3-} ; NH_3 ; NH_2^- ; HS^- ; $[Zn(OH)(H_2O)]^+$.

Exercice2:

1) Le pH d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 7,9.

a) Montrer que l'ion méthanoate est une base faible.

b) calculer la concentration des espèces chimiques en solution. En déduire la constante d'acidité K_a du

couple $HCOOH/HCOO^-$ ainsi que son pK_a .



Science

2) Une solution d'acide éthanoïque de concentration C_a a un $\text{pH}=3,9$. Calculer la concentration C_a de cette

solution. On donne $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Exercice3: On mélange $V_a=20\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_b=30\text{mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium obtenue en dissolvant $m=656\text{mg}$ d'éthanoate de sodium dans un volume $V=100\text{mL}$ d'eau pure. Quel est le pH de la solution ainsi préparée. $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Exercice4: Données : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$.

1) On considère une solution S_1 d'acide éthanoïque de concentration $C_a=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

a) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_a-\log C_a)$.

Calculer sa

valeur. On admettra que la solution n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

b) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanoïque dans cette solution.

2) On considère une solution S_2 d'ammoniac de concentration $C_b=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

a) Montrer que le pH de cette solution peut s'écrire $\text{pH}=7+\frac{1}{2}(\text{p}K_a+\log C_b)$. Calculer sa valeur.

On

admettra que la solution n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

b) calculer le coefficient d'ionisation β de l'ammoniac dans cette solution.

3) On mélange un volume V de S_1 et un égal volume V de S_2 ; la réaction spontanée qui se réalise est-elle

totale ? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

Exercice5: On prélève $V_o=10\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_o=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; On ajoute

un volume variable V d'eau distillée.

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_o , V_o et V .

4) on mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de V .

V (mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,80	3,87
C						
pC=- logC						

a) Compléter le tableau. Tracer la courbe $\text{pH}=f(-\log C)$ et en déduire l'équation de la courbe obtenue.

b) Mettre cette équation sous la forme $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{constante}+\text{pC})$. En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et la constante d'acidité K_a .

Exercice6: On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration molaire volumique $C_a=5,0.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. (On posera $\text{p}C_a=-\log C_a$ et $C_a=10^{-\text{p}C_a}$). La constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est $K_a=6,31.10^{-5}$.

1) Donner les valeurs du $\text{p}K_a$ du couple et de $\text{p}C_a$.

2) En considérant que la quantité de matière d'ions OH^- présents est négligeable devant celle des ions H_3O^+

d'une part et puis d'autre part C_a très grande devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$, montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+]=(\text{K}_a.C_a)^{\frac{1}{2}}$; en déduire

l'expression du pH de la solution et le calculer.



Science

- 3) Définir le degré d'ionisation α d'un acide. Le calculer pour l'acide benzoïque dans la solution.
- 4) On considère, de façon plus générale, un acide de formule HA, de concentration molaire volumique C_a . La constante d'acidité du couple HA/A⁻ est K_a .
- En posant $x=[H_3O^+]$, établir l'équation $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$.
 - Dans le cas où la concentration est très inférieure à K_a ($(C_a/K_a) \ll 1$), montrer que $[H_3O^+] = C_a$ et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?
 - Dans le cas inverse ($(C_a/K_a) \gg 1$), montrer que $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_a)$. Conclure.

Exercice7: Une solution aqueuse d'acide 2-bromopropanoïque noté HA₁ de concentration molaire $C=5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH=2,2. Une solution aqueuse d'acide 3-bromopropanoïque noté HA₂ de même

concentration molaire que la solution précédente a un pH=2,7.

- Ecrire les équations-bilan relatives aux actions des deux acides sur l'eau.
- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque solution.
- Calculer les coefficients de dissociation α_1 et α_2 des deux acides HA₁ et HA₂ dans les solutions étudiées.

La comparaison des valeurs de α_1 et α_2 suffit-elle pour classer les acides HA₁ et HA₂ suivant leur force ?

Justifier la réponse.

- Calculer pK_{A1} et pK_{A2} relatifs aux deux couples.
- On donne le tableau suivant à compléter :

Acide	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA ₁	HA ₂
pK _A	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.

Exercice8: On donne le tableau suivant :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rose	3-4,5	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6-7,6	bleu

- Déterminer le pK_a des couples acide-base formant les indicateurs colorés.
- A partir de quelle concentration l'acide formique fait-il virer l'hélianthine au rose ?
 $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)=3,8$.

Solutions

Exercice1: 1) $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$; HClO/ClO^- ; $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$; $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$; $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

2) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$; HF/F^- ; $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$; $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$; $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$

Exercice2: 1) a) $14 + \log C_b = 12 > \text{pH} = 7,9$ donc l'ion méthanoate est une base faible.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,26.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
électroneutralité : $[\text{HCOO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 9,99.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;



Science

conservation de la matière : $[\text{HCOOH}] = C_b - [\text{HCOO}^-] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}] \rightarrow K_A = 1,61 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{p}K_A = -\log K_A = 3,79 \approx 3,8$

2) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = K_E/[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$;

électroneutralité : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ donc

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 10^{\text{p}K_A} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

Conservation de la matière: $C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot \{ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^{\text{p}K_A} + 1 \} \rightarrow C_a = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice3: - Pour l'acide acétique: $C_a' = C_a V_a / (V_a + V_b) = 0,04 \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (on néglige la dissociation de l'eau) et $C_a'/K_A = C_a' \cdot 10^{\text{p}K_A} = 2523,8 > 10^2$ avec $\text{p}K_A < 11$ (on néglige la dissociation de l'acide acétique), on néglige la dissociation de l'eau et de l'acide acétique dans la nouvelle solution, $\rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_a' = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.

-Pour l'ion éthanoate : $C_b' = C_b V_b / (V_a + V_b) = [m/(M \cdot V)] \cdot V_b / (V_a + V_b) = 0,048 \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (on néglige la dissociation de l'eau) et $C_b'/K_B = C_b' \cdot K_A/K_E = 3 \cdot 10^{17} > 10^2$ avec $\text{p}K_A > 3$ (on néglige la réaction entre l'ion éthanoate et l'eau), on néglige les réactions d'autoprotolyse de l'eau et celle entre l'eau et l'ion éthanoate dans la nouvelle solution, donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_b' = 0,048 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ainsi la nouvelle solution contient une espèce et son conjugué, donc

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log([\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]) = \text{p}K_A + \log(C_b'/C_a') \rightarrow \text{pH} = 4,879 \approx 4,9.$$

Exercice4: 1) a) On a : $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-3}$: on néglige la dissociation de l'eau c'est-à-dire que l'on ne tient pas compte des ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ car les ions OH^- viennent de l'eau.

$C_a/K_A = C_a \cdot 10^{\text{p}K_A} = 630,9 > 10^2$: on néglige la dissociation de l'acide acétique c'est-à-dire que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_a$ car les ions éthanoate sont donnés par l'acide.

Ainsi $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/C_a \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_a \cdot K_A$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(C_a \cdot K_A)^{1/2} = 1/2(-\log K_A - \log C_a) \rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{p}K_A - \log C_a).$$

b) $\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-]/C_a$ avec $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ et $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_A - \log C_a) = 3,4 \Rightarrow \alpha = 10^{-3,4}/10^{-2} = 3,98\%$ (c'est-à-dire sur 100 molécules CH_3COOH environ 4 se sont dissociées, cela montre que la dissociation de l'acide est négligeable).

2) a) On a :

$C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-3}$: on néglige les ions apportés par la dissociation de l'eau, donc

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

$C_b/K_B = C_b \cdot K_A/K_E = 630,9 > 10^2$: on néglige la quantité des ions NH_4^+ devant celle des molécules NH_3 , donc $C_b = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_3]$.

Ainsi $K_A = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+] = C_b[\text{H}_3\text{O}^+]/(K_E/[\text{H}_3\text{O}^+]) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot C_b/K_E$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \cdot K_E/C_b)^{1/2}$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_A \cdot K_E/C_b)^{1/2} = 1/2(-\log K_A - \log K_E + \log C_b)$$

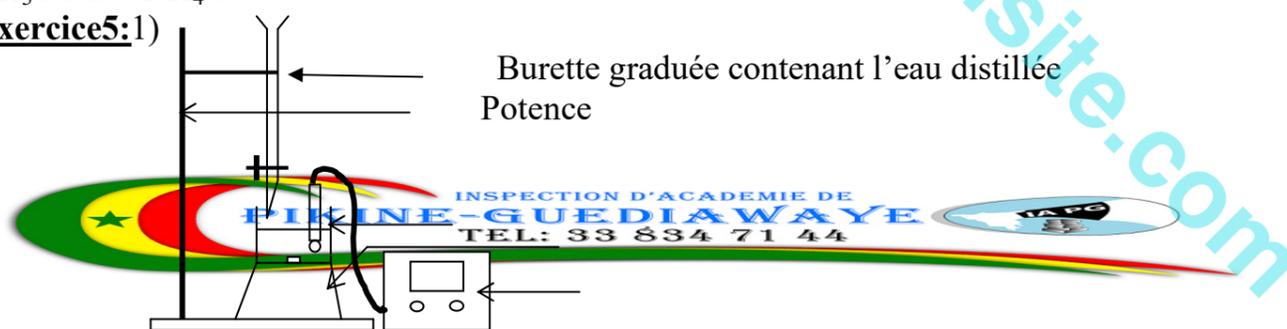
$C_b = 1/2 \text{p}K_E + 1/2(\text{p}K_A + \log C_b) = 7 + 1/2(\text{p}K_A + \log C_b)$ car à 25°C $\text{p}K_E = 14$. $\rightarrow \text{pH} = 7 + (\text{p}K_A + \log C_b)$.

b) $\beta = [\text{NH}_4^+]/C_b$ avec $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = K_E/[\text{H}_3\text{O}^+] = K_E/(10^{-\text{pH}}) = K_E \cdot 10^{\text{pH}}$ et $\text{pH} = 7 + (\text{p}K_A + \log C_b) = 10,6$. $\rightarrow \beta = K_E \cdot 10^{\text{pH}}/C_b = 3,98\%$ (Sur 100 molécules NH_3 environ 4 ont réagi avec l'eau, cela montre que la quantité des ions NH_4^+ est bien négligeable devant celle des molécules NH_3).

3) On a $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{p}K_{A1} = 4,8 < \text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \text{p}K_{A2} = 9,2$, donc la réaction qui a lieu est celle qui se produit entre CH_3COOH et NH_3 pour donner CH_3COO^- et NH_4^+ . La constante de réaction est

$K_R = K_{A1}/K_{A2} = 10^{(\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1})} = 10^{4,4} > 10^3$: donc la réaction est totale : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$.

Exercice5: 1)



Becher contenant la solution d'acide éthanoïque
Agitateur magnétique
PH-mètre



$$3) C = C_0 V_0 / (V_0 + V)$$

4)a)

V(mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,80	3,87
C(x10 ⁻³ mol.L ⁻¹) 1)	10	5	3,33	2	1,43	1
pC=-log C	2	2,3	2,48	2,70	2,84	3

pH

On a une droite de pente positive qui ne passe pas par l'origine du repère :
 $\text{pH} = a(-\log C) + b$ avec $a = \Delta \text{pH} / \Delta \text{pC} = 0,5$ et $b = 2,38$, $\rightarrow \text{pH} = 2,375 + 0,5(-\log C)$
 $\text{pC} = -\log C$

c) $\text{pH} = 2,375 + 0,5(-\log C) = \frac{1}{2}(4,75 - \log C) = \frac{1}{2}(4,75 + \text{pC})$. Or $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \log C)$
 $\rightarrow \text{pK}_A = 4,75$ et $K_A = 10^{-\text{pK}_A} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Exercice6: 1) $\text{pK}_a = -\log K_a = 4,2$ et $\text{pC}_a = -\log C_a = 1,3$

2) Si $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ alors $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ (1) ; si $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_a$ et sachant que $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ donc $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C_a - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx C_a$ (2). En tenant compte de (1) et (2)
 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C_a)^{1/2}$. Ainsi $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a)$.

3) $\alpha = \text{nombre de moles dissociées} / \text{nombre de moles initiales} = [\text{A}^-] / C_{\text{initiale}}$

avec A^- la base conjuguée de l'acide HA. Pour l'acide benzoïque on a $\alpha = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / C_a$.

Or $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a) = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pC}_a) = 2,75 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \alpha = 3,56\%$.

4) a) Electroneutralité donne $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ car pour une solution acide en général $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ et la conservation de la matière se traduit par $[\text{HA}] = C_a - [\text{A}^-] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])} = \frac{x^2}{(C_a - x)} \rightarrow x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$.

b) $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$, le discriminant est $\Delta = K_a^2 + 4K_a C_a = K_a^2 [1 + 4(C_a/K_a)] > 0 \Rightarrow$ il y a deux solutions mais

nous ne prendrons que celle qui est positive parce que $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$x = \frac{1}{2} \{-K_a + K_a [1 + 4(C_a/K_a)]^{1/2}\}$ mais $(C_a/K_a) \ll 1$ donc $[1 + 4(C_a/K_a)]^{1/2} \approx 1 + 2(C_a/K_a) \quad \{(1+\epsilon)^\alpha \approx 1 + \alpha\epsilon \text{ si } \epsilon \ll 1\}$

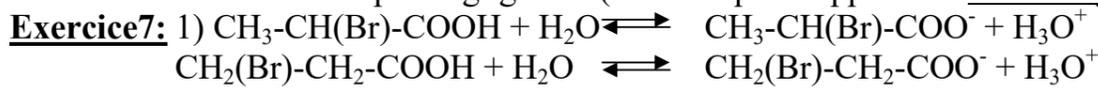
$x = \frac{1}{2} \{-K_a + K_a + 2C_a\} = C_a$. On voit que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$, cela montre que lorsque l'on a $(C_a/K_a) \ll 1$ (ou $C_a \ll K_a$) alors l'acide se comporte comme un acide fort.

c) Si $(C_a/K_a) \gg 1$ on néglige la dissociation de l'acide c'est-à-dire que $[\text{HA}] \approx C_a$ et comme $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ alors $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} = \frac{x^2}{C_a}$, ce qui donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = (C_a \cdot K_a)^{1/2}$ d'où $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a) = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pC}_a)$. Cela montre que lorsque $(C_a/K_a) \gg 1$ alors l'acide ne s'est presque pas dissocié.



Science

Conclusion : Si (C_a/K_a) est très faible alors l'acide se comporte comme un acide fort et si (C_a/K_a) est grand la dissociation de l'acide est négligeable. Par contre si $C_a \approx K_a$, il s'agit d'un acide faible dont la dissociation n'est pas négligeable (c'est ce qu'on appelle un acide moyen)



2) Pour la solution contenant HA_1 . On pose $[\text{CH}_3\text{CH(Br)COOH}] = [\text{HA}_1]$ et $[\text{CH}_3\text{CH(Br)COO}^-] = [\text{A}_1^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{OH}^-] = K_E / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{A}_1^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HA}_1] = C - [\text{A}_1^-] = 4,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour la solution contenant HA_2 . On pose $[\text{CH}_2(\text{Br})\text{CH}_2\text{COOH}] = [\text{HA}_2]$ et $[\text{CH}_2(\text{Br})\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{A}_2^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{OH}^-] = 5,02 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{A}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{HA}_2] = C - [\text{A}_2^-] = 4,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) $\alpha_1 = [\text{A}_1^-]/C = 0,1262 = 12,62\%$ et $\alpha_2 = [\text{A}_2^-]/C = 0,0398 = 3,98\%$. Puisque que les deux solutions ont la même concentration C le coefficient de dissociation le plus grand correspond à l'acide le plus fort parce plus α est grand plus l'acide est dissocié plus il est fort; Donc l'acide 2-bromopropanoïque est plus fort que l'acide

3-bromopropanoïque ($\alpha_1 > \alpha_2$).

Attention : La comparaison des coefficients de dissociation n'est valable que si les solutions ont la même concentration.

4) $\text{pK}_{\text{A}1} = -\log K_{\text{A}1} = -\log \{ [\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}_1] \} = 3,04$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = -\log K_{\text{A}2} = -\log \{ [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}_2] \} = 4,08$.

5)

Acide	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA1	HA2
pKA	4,9	1,5	2,2	3,04	3,08

Acide propanoïque < Acide 3-bromopropanoïque (HA_2) < Acide 2-bromopropanoïque (HA_1) < Acide 2,3-dibromopropanoïque < Acide 2,2-dibromopropanoïque. La présence d'un atome de brome (Br) augmente l'acidité d'un corps. Celle-ci augmente si le nombre d'atomes de brome augmente et si l' (ou les) atome(s) de brome est (sont) plus proche(s) du groupe carboxyle (-COOH). Cela s'explique par l' « effet attracteur » des halogènes du fait de leur électronégativité (tendance à pomper le doublet électronique qui le lie à l'atome voisin).

Exercice8: 1) En général pour un indicateur coloré la zone de virage est l'intervalle $[\text{pK}_{\text{Aind}} - 1 ; \text{pK}_{\text{Aind}} + 1]$ où pK_{Aind} est le pK_A du couple acide-base correspondant à l'indicateur coloré. Ainsi pour l'intervalle $[a ; b]$ on a $\text{pK}_{\text{Aind}} - 1 = a$ et $\text{pK}_{\text{Aind}} + 1 = b$, $\text{pK}_{\text{Aind}} = \frac{1}{2}(b+a)$.

$$\rightarrow \text{pK}_A (\text{Hélianthine}) = 3,75 \text{ et } \text{pK}_A (\text{bleu de bromothymol}) = 6,8$$

2) Une solution acide fait virer l'hélianthine au rose dès que $\text{pH} = 3$ (la coloration rose existe pour $\text{pH} \leq 3$). $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCOOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_A = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $C = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] \rightarrow C = 7,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Une solution basique fait virer le bleu de bromothymol au bleu dès que $\text{pH} = 7,6$ (la coloration bleue existe pour $\text{pH} \geq 7,6$). $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,73 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$[\text{NH}_3] = K_A [\text{NH}_4^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A K_E / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \rightarrow C = 3,73 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

tions acide faible-base forte et base faible-acide fort. Solution-tampon

Résumé du cours

Conditions pour faire le dosage d'une espèce faible



Science

-Réaction entre un acide faible et une base forte : un acide faible peut être doser (c'est-à-dire que la réaction acide-base est totale) par une base forte (présence d'ions OH^-) à condition que le pK_A associé au couple acide-base correspondant à cet acide faible soit inférieur à 11. En effet la constante de réaction $K_R = K_A / K_A(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 10^{(\text{pK}_E - \text{pK}_A)} > 10^3$ (réaction totale) si $(\text{pK}_E - \text{pK}_A) > 3$ donc $\text{pK}_A < (\text{pK}_E - 4) = 11$ (à 25°C).

Ainsi l'acide acétique ($\text{pK}_A = 4,8 < 11$) réagit totalement avec une base forte telle que la soude.

-Réaction entre une base faible et un acide fort : une base faible peut être doser par un acide fort à condition que le pK_A associé au couple acide-base correspondant à cette base faible soit supérieur à 3 (à 25°C). (Mêmes considérations pour avoir une réaction acide-base totale).

Ainsi l'ammoniac ($\text{pK}_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 > 3$) réagit totalement avec un acide fort tel que l'acide chlorhydrique.

Particularités de la courbe $\text{pH} = f(\text{VA}$ ou VB) :

Quelque soit la courbe ($\text{pH} = f(\text{V}_A)$ ou $\text{pH} = f(\text{V}_B)$) on a quatre parties contrairement à la courbe du dosage entre un acide fort et une base forte qui présente trois parties :

-le décrochement initial caractéristique (partie AB)

-un premier palier (zone de Henderson : partie BC) comprenant un premier point d'inflexion ($E_{1/2}$)

-une partie presque verticale (partie CD), appelé le saut de pH, contenant un deuxième point d'inflexion (E) : c'est le point d'équivalence dont le pH correspondant est soit supérieur à $1/2\text{pK}_E$ ($\text{pH}_E > 7$ à 25°C) pour le dosage d'un acide faible par une base forte soit inférieur à $1/2\text{pK}_E$ ($\text{pH}_E < 7$ à 25°C) pour le dosage d'une base faible par un acide fort.

-un deuxième palier (partie DF) ressemblant à la fin de la courbe entre un acide fort et une base forte.

Exploitation de la courbe :



A l'équivalence on a : $n(\text{acide}) = n(\text{OH}^-)$ dans le cas (1), ce qui donne $C_a V_a = p \cdot C_b V_E$ où C_a et V_a sont respectivement la concentration et le volume de la solution acide, C_b et V_E sont la concentration et le volume à l'équivalence de la solution basique et p est le nombre de moles d'ions OH^- libérées par une mole de la base.

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{base})$ dans le cas (2), ce qui donne $q \cdot C_a V_E = C_b V_b$ où C_a et V_a sont la concentration et le volume à l'équivalence de l'acide fort, C_b et V_b sont la concentration et le volume de la solution de base faible et q est le nombre de moles d'ions H_3O^+ libérées par une mole d'acide fort.

Ainsi, à l'équivalence, le mélange contient l'espèce conjuguée (A^- ou BH^+) en plus de l'espèce conjuguée de l'espèce forte (qui est une espèce indifférente) et des ions H_3O^+ et OH^- , qui proviennent de la dissociation de l'eau et de la réaction entre l'espèce conjuguée (A^- ou BH^+) et l'eau (la première réaction est très limitée du fait de la deuxième réaction qui est en général limitée aussi). Donc le pH à l'équivalence est imposé par l'espèce conjuguée (A^- ou BH^+) de l'espèce faible. Ce qui donne :

- $\text{pH}_E > 1/2\text{pK}_E$ ($\text{pH}_E > 7$ à 25°C) car présence de la base conjuguée A^- de l'acide faible HA (courbe 1).

- $\text{pH}_E < 1/2\text{pK}_E$ ($\text{pH}_E < 7$ à 25°C) car présence de l'acide conjugué BH^+ de la base faible B (courbe 2).

Au point $E_{1/2}$ le volume de base est $V_b = 1/2 V_E = V_{E/2}$, cela correspond à la neutralisation de la moitié de l'espèce faible par l'espèce forte : on parle de demi-équivalence. Ainsi le mélange contient une espèce acide ou base (HA ou B) et son conjugué (A^- ou BH^+) en plus de l'espèce indifférente conjuguée de l'espèce forte (Na^+ , Cl^- , $\text{NO}_3^- \dots$) et des ions H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation

négligeable de l'eau (donc en quantité négligeable). Donc $\text{pH}=\text{pK}_A+\log\left(\frac{[\text{espèce base du couple}]}{[\text{espèce acide du couple}]}\right)$ et comme

$[\text{espèce base}]=[\text{espèce acide}]$ puisque nous sommes à la demi-équivalence, $\text{pH}=\text{pK}_A$.

Le pH à la demi-équivalence correspond au pK_A du couple auquel est associé l'espèce faible ($\text{pH}_{E/2}=\text{pK}_A$).

Remarque: La fin de la courbe $\text{pH}=\text{f}(V)$ correspond à une solution contenant soit une base faible et une base forte (courbe 1) soit un acide faible et un acide fort (courbe 2). L'espèce forte impose le pH ce qui explique le fait que le pH tende asymptotiquement vers le pH de l'espèce forte utilisée pour le dosage.

Solution-tampon :

Le premier palier montre que le pH ne varie presque pas lorsque l'on verse modérément l'espèce forte, c'est le cas aussi lorsque l'on dilue un peu le mélange : le mélange obtenu est une solution-tampon.

Une solution dont le pH varie très faiblement après ajout modéré d'acide ou de base ou après dilution modérée, est appelée solution-tampon.

Exemple : une solution contenant un mélange équimolaire d'une espèce acide ou base et son conjugué est une solution-tampon.

Pour obtenir une solution-tampon on peut :

- soit mélanger en quantités égales un acide faible et sa base conjuguée ;
- soit mélanger un acide faible et une base forte tel que le volume de la base forte soit égal à la moitié du volume de base pour atteindre l'équivalence ($V_b=\frac{1}{2}V_E$) ; c'est la demi-équivalence.
- Soit mélanger une base faible et un acide fort tel que le volume de l'acide fort soit égal à la moitié du volume d'acide à l'équivalence ($V_a=\frac{1}{2}V_E$) ; c'est la demi-équivalence.

Obtention d'une solution-tampon de pH désiré : on choisit le couple acide-base dont le pK_a est très voisin du pH désiré. On a $\text{pH}=\text{pK}_A+\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) \rightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}=10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)}$ et comme en général les réactions avec l'eau de l'acide ou de sa base conjuguée sont très limitées, alors $[\text{acide}]=\frac{C_a V_a}{(V_a+V_b)}$ et $[\text{base}]=\frac{C_b V_b}{(V_a+V_b)}$; donc $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}=\frac{C_b V_b}{C_a V_a}=10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)}$. Il faut résoudre le système : $(V_a+V_b)=V$ (volume de la solution-tampon) et $\frac{C_b V_b}{C_a V_a}=\frac{n_b}{n_a}=10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)}$ pour trouver les caractéristiques (concentration C_a et C_b et volumes V_a et V_b) des solutions à mélanger ou les quantités de matières n_a et n_b à mettre dans un certain volume de solution.

Remarque: Les paliers des courbes de dosage entre un acide fort et une base forte montrent que les solutions d'acide fort ou de base forte ne sont pas sensibles à un ajout modéré d'acide ou de base. Mais on sait qu'elles sont très sensibles à une dilution. Les solutions d'acide fort ou de base forte sont des solutions pseudo-tampons.

Exercices

Exercice 1: Soit une solution d'acide éthanoïque.

1) Etablir la relation qui lie α , C et K_a , où α représente le coefficient d'ionisation de l'acide éthanoïque dans

la solution, K_a la constante d'acidité du couple acide acétique/ion éthanoate et C la concentration

molaire volumique de la solution.

2) Montrer que pour un acide faible, α étant négligeable devant 1, le pH de la solution peut s'écrire :

$$\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{pK}_a-\log C). \text{ Calculer pH pour } K_a=2.10^{-5} \text{ et } C=2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3) On mélange un volume $V_1=3\text{L}$ de solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C=2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec

$V_2=2\text{L}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2=2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



Science

- a) Montrer que la réaction qui a lieu est totale.
- b) Calculer le pH de la solution obtenue.

Exercice2: Le vinaigre est une solution d'acide éthanoïque dans l'eau. Son degré d'acidité représente le pourcentage massique 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 : $\rho=1,02\text{g.mL}^{-1}$;
- $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$. Dans le but de réaliser le dosage du vinaigre on procède d'abord à une dilution au 1/10 du vinaigre étudié ; soit S_1 la solution obtenue. On prélève $V_1=20\text{mL}$ de la solution S_1 et on réalise le dosage pH-métrique avec une solution de soude de concentration molaire $C_b=0,10\text{mol.L}^{-1}$. Les mesures ont permis de tracer la courbe suivante :

- 1) Faire un schéma annoté du montage utilisé pour réaliser ce dosage.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 3) Définir l'équivalence dans le cas de la réaction entre l'acide éthanoïque et la soude. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E en faisant sur le graphe la méthode utilisée. Donner les coordonnées du point E.
- 4) Retrouver graphiquement la valeur du pK_a du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.
- 5) Calculer la concentration C_1 de la solution S_1 puis la concentration C_a du vinaigre.
- 6) Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Comparer avec la valeur donnée sur l'étiquette.

Exercice3: On introduit 4,83g d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1litre de solution. Dans un bécher 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 :
 - a) 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.
 - b) Le pK_a du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.
- 3) Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté un volume $V_b=28\text{mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium.
- 4) On désire réaliser une solution-tampon de $\text{pH}=4$ et de volume $V=266\text{mL}$ à partir de l'acide considéré et de la solution de soude de concentration molaire volumique $C_b=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$.
 - a) Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.
 - b) Proposer une méthode pour obtenir cette solution-tampon.

Exercice4: On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique $C_a=0,100\text{mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH}=2,4$.

- 1) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.
- 2) Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.
- 3) Donner la définition selon Brönsted d'un acide.



- 4) Dans un bécher, on introduit un volume $V_a=20\text{mL}$ de cette solution. On y ajoute un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=0,250\text{mol.L}^{-1}$.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - Calculer le volume V_E d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence Acido-basique. Le pH de la solution est alors 8,3. Justifier, simplement, le caractère basique de la solution.
- 5) A la demi-équivalence le pH vaut 3,8. Montrer, en utilisant les approximations habituelles que cette valeur du pH est égale à celle du pK_a du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.
- 6) Quand V_b devient très grand, largement supérieur à V_a , quelle est, alors, la valeur limite du pH de la solution ?
- 7) En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher.

Exercice5: Soit une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ de concentration molaire volumique C_1 .

La constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ est $K_a=6,3.10^{-5}$.

Soit α le coefficient de dissociation de cet acide dans la solution.

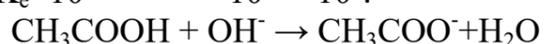
- Etablir l'expression de K_a en fonction de α et de C_1 .
N.B : On pourra utiliser avantageusement l'équation de conservation de la matière et l'équation d'électroneutralité. Dans cette dernière on négligera $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- A un volume V de cette solution acide de concentration molaire volumique $C_1=10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$, on ajoute un même volume V d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire volumique $C_2=2.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$.
 Soit α' le nouveau coefficient de dissociation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ dans le mélange.
 - Etablir l'expression de K_a en fonction de C_1' , C_2' et α' ; C_1' et C_2' étant respectivement les concentrations de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ et Cl^- dans le mélange de volume $V_T=2V$.
N.B : Même indication que pour la question 1).
 - Calculer α' .

Solutions

Exercice1: 1) $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C}$, donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C$.
 Or $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C(1-\alpha)$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C \rightarrow K_a = \frac{(\alpha C)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$.

2) $\alpha \ll 1$, $1/(1-\alpha) = (1-\alpha)^{-1} \approx 1+\alpha \rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \approx \alpha^2 C(1+\alpha) = \alpha^2 C + \alpha^3 C = C(\alpha^2 + \alpha^3) \rightarrow K_a \approx \alpha^2 C$
 or $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$, $K_a = \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ka}C]^{1/2}$
 $\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C) \rightarrow \text{pH} = 2,7$.

3) a) Les couples en compétition sont $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=4,7$), $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a=0$) et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($\text{pK}_a=\text{pK}_e=14$). La réaction qui a lieu est celle entre les ions H_3O^+ et OH^- , mais comme les ions H_3O^+ viennent essentiellement de l'acide acétique donc tout se passe comme si les ions OH^- réagissent avec les molécules CH_3COOH . La réaction est totale car la constante de réaction $K_R = K_a/K_e = 10^{-(\text{pK}_e - \text{pK}_a)} = 10^{9,3} > 10^3$.

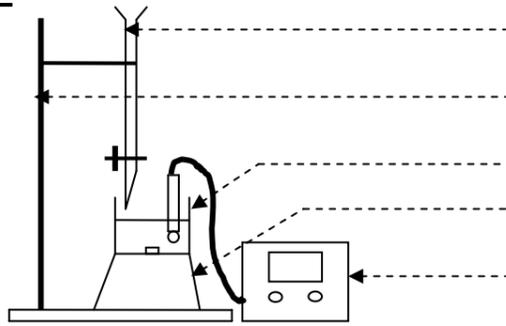


- b) A l'équivalence on a $C_1 V_1 = C_2 V_E$, $V_E = V_1 C_1 / C_2 = 3L > V_2 = 2L$, donc l'équivalence n'est pas atteinte. La solution contient l'acide acétique et sa base conjuguée (ion éthanolate), donc

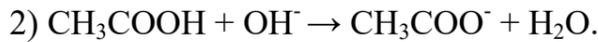


$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = \text{pK}_a + \log\left\{\frac{(C_2V_2)/(V_1+V_2)}{(C_1V_1-C_2V_2)/(V_1+V_2)}\right\}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left[\frac{C_2V_2}{(C_1V_1-C_2V_2)}\right] = \text{pK}_a + \log\left[\frac{V_2}{(V_1-V_2)}\right] \rightarrow \text{pH} = 5.$$

Exercice2:

- Burette graduée contenant la soude
- Potence
- Becher contenant le vinaigre
- Agitateur magnétique
- PH-mètre



3) L'équivalence acido-basique correspond à $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-)$ c'est-à-dire $C_1V_1 = C_bV_E$.

La méthode des tangentes donne les coordonnées du point E ($V_E = 24,25\text{mL}$; $\text{pH}_E = 8,75$).

4) Le pK_a est le pH correspondant au volume $V_b = \frac{1}{2}V_E$. Ici ($\frac{1}{2}V_E$) = 12mL et $\text{pK}_a = 4,8$.

5) $C_1V_1 = C_bV_E \rightarrow C_1 = C_bV_E/V_1 = 0,1 \times 24,25/20 = 0,12\text{mol.L}^{-1}$. Or $C_1 = C_a/10 \rightarrow C_a = 1,2\text{mol.L}^{-1}$.

6) $D = (m_a/m_s) \cdot 100 = 100 \cdot C_a \cdot VM_a / (\rho V) = 100 \cdot C_a / \rho$ (ρ en g.L^{-1}) $\rightarrow D = 100 \times 1,2 \times 60 / 1020 \rightarrow D = 7,06^\circ$

Comparaison: $(\Delta D/D) = (7,06 - 7) / 7,06 = 0,0085 = 0,85\%$ c'est très faible donc l'indication de l'étiquette (7°) est exacte.

Exercice3:1)

2)a) $V_E = 30,1\text{mL}$ et $C_aV_a = C_bV_E$, $C_a = 0,1\text{mol.L}^{-1}$. Or $C_a = m/(M \cdot V)$ avec $M = M(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2) = 14n + 32$ et $V = 1\text{L}$. On

trouve $n=1$ d'où la formule de l'acide carboxylique : CH_2O_2 ou HCOOH acide méthanoïque.

b) Pour $V_b = \frac{1}{2}V_E = 15,05\text{mL}$ on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,8$.

3) Si $V_b = 28\text{mL}$ on a graphiquement $\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-9}\text{mol.L}^{-1}$;

$[\text{Na}^+] = C_bV_b/(V_a+V_b) = 4,83 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4,83 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$;

$[\text{HCOOH}] = C_a' - [\text{HCOO}^-] = (C_aV_a - C_bV_b)/(V_a+V_b) = 3,45 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. ($C_a' = C_aV_a/(V_a+V_b)$)

4)a) Une solution-tampon est une solution dont le pH varie très peu après ajout modéré d'un acide ou d'une base ou après dilution modérée.

b) La solution contient une espèce acido-basique et son conjugué, donc

$\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}\right)$ avec $[\text{HCOO}^-] = C_bV_b$ et $[\text{HCOOH}] = (C_aV_a - C_bV_b)/(V_a+V_b)$,

$\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left[\frac{C_bV_b}{(C_aV_a - C_bV_b)}\right] = \text{pK}_A + \log\left[\frac{V_b}{(V_a - V_b)}\right]$ car $C_a = C_b$; d'où $V_b/(V_a - V_b) = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_A)}$ or

$V_a + V_b = 266\text{mL}$ donc $V_a = 165\text{mL}$ et $V_b = 101\text{mL}$. Cela veut dire qu'il faut mélanger 165mL de HCOOH

et 101mL de $(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$.

Exercice4:1) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-12}\text{mol.L}^{-1}$;

$[\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{HCOOH}] = C_a - [\text{HCOO}^-] = 9,60 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.

2) L'acide est faible car $[\text{HCOOH}] \neq 0$ (l'acide ne s'est pas totalement dissocié)



3) D'après Bronsted on peut avoir deux définitions :

- Un acide est toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons (H^+).
- En solution aqueuse, un acide est toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons au solvant eau.

4)a) La réaction est totale: $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$.



Science

b) A l'équivalence $C_a V_a = C_b V_E \rightarrow V_E = 8 \text{ mL}$. La solution y est basique car, en plus des ions indifférents

(Na^+) et ceux venant de l'autoprotolyse de l'eau (H_3O^+ et OH^-) et qui sont en quantité négligeable, elle

contient des ions méthanoate HCOO^- qui sont basiques (qui plus est leur réaction avec l'eau, pour

donner des ions OH^- , est très limitée).

5) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,31 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = C_b V_b / (V_a + V_b) = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{Na}^+] = 4,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $[\text{HCOO}^-] = C_b V_b / (V_a + V_b) = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La

concentration de l'acide méthanoïque correspondant à ce pH est $C_o = C_a V_a / (V_a + V_b) \rightarrow$

$C_o = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{HCOOH}] = C_o - [\text{HCOO}^-] = (C_a V_a - C_b V_b) / (V_a + V_b) = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; On voit que $[\text{HCOOH}] \approx [\text{HCOO}^-]$ et comme

$\text{pH} = \text{pK}_A + \log([\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]) \rightarrow \text{pK}_A = 3,8$.

6) V_b est grand, nous sommes après l'équivalence et les ions OH^- imposent le pH du mélange;

$[\text{OH}^-] = (C_b V_b - C_a V_a) / (V_a + V_b)$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_E / [\text{OH}^-]) = -\log[K_E (V_a + V_b) / (C_b V_b - C_a V_a)]$ donc si V_b est

très grand alors $\text{pH} = -\log[K_E / C_b] = \text{pK}_E + \log C_b$: c'est le pH de la solution d'hydroxyde de sodium. $\text{pH} = 13,4$.

7) Les points remarquables sont ($V_b = 0$; $\text{pH} = 2,4$); ($V_b = V_E = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,8$);

($V_b = V_E = 8 \text{ mL}$; $\text{pH} = 8,3$);

($V_b \rightarrow \infty$; $\text{pH} = 13,4$).

Exercice 5: 1) $K_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ or $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ car $[\text{OH}^-]$ négligeable, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C_1 - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $\alpha = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / C_1$ donc $K_a = (\alpha \cdot C_1)^2 / (C_1 - \alpha \cdot C_1) \rightarrow K_a = C_1 \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$

2) a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (1) et $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (2).

La réaction (2), entraînant un excès d'ions H_3O^+ , l'équilibre (1) évolue instantanément vers la disparition de ces ions (loi de Le Chatelier); la quantité d'ions H_3O^+ provenant de l'acide

benzoïque est négligeable devant celle apportée par l'acide chlorhydrique $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C'_1 -$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx C'_1$; $[\text{Cl}^-] = C'_2$ (3) et $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ (4)



A $t \neq 0$ $n_0 - x$ x x avec $n_0 = C_1 V$

Mais $n_0 - x = C'_1 \cdot 2V \rightarrow x = C_1 V - 2V C'_1$ (5) or $\alpha' = x / (C_1 V) \rightarrow x = C_1 \alpha' V \rightarrow C_1 \alpha' V = (C_1 - 2C'_1) \cdot V \rightarrow$

$C_1 = 2C'_1 / (1 - \alpha')$ (6)

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = x / (2V) = \frac{1}{2} (C_1 - 2C'_1) = C'_1 \cdot \alpha' / (1 - \alpha')$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = C'_1 \cdot \alpha' / (1 - \alpha')$ (7) et

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C'_1$

D'après (3), (4) et (7) on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_1 \cdot \alpha' / (1 - \alpha') + C'_2$. Mais $K_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$, $\rightarrow K_a = [(C'_1 - C'_2) \cdot \alpha'^2 + \alpha' \cdot C'_2] / [(1 - \alpha')^2 \cdot C'_1]$

b) La réaction (2) néglige la dissociation de l'acide (réaction (1)), ce qui donne

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C'_1 \approx C_1 V / (2V) = \frac{1}{2} C_1$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{Cl}^-] = C'_2 = \frac{1}{2} C_2$ or $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \alpha' \cdot C'_1 = \frac{1}{2} \alpha' \cdot C_1$,

$\rightarrow K_a = \frac{1}{2} \alpha' \cdot C_1 \cdot \frac{1}{2} C_2 / (\frac{1}{2} C_1) = \frac{1}{2} \alpha' \cdot C_2$. Ainsi $\alpha' = 2 \cdot K_a / C_2 \rightarrow \alpha' = 0,063 = 6,3\%$

LES ACIDES α -AMINES

Résumé du cours

Stereoisoméries :



Science

Des corps de même formule brute mais ayant des propriétés physiques et chimiques différentes sont des isomères.

- Si leurs formules semi-développées planes sont différentes, ce sont des isomères de constitution.

On

distingue :

1. les isomères de chaîne qui ne diffèrent que par leur chaîne carbonée.

Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$.

2. les isomères de position qui ne diffèrent que par la position de la fonction. Exemples :

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$; $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$.

3. les isomères de fonction qui ne diffèrent que par leur fonction.

Exemples: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

- Si leurs formules semi-développées planes sont identiques, ce sont des stéréoisomères ; leurs

différences ne peuvent s'observer que sur des représentations spatiales. On distingue :

1. les isomères de conformation ou conformères ou conformations ou isomères conformationnels qui ne

diffèrent que par une libre rotation autour d'une liaison simple (Formes « bateau » et « chaise » de la

molécule du cyclohexane ; les représentations « décalées » et « éclipsée » de Newman de la

molécule

d'éthane).

2. les isomères de configuration ou configurations ou isomères configurationnels qui ne diffèrent

que par

la disposition spatiale de deux liaisons. On trouve :

+ les configurations Z et E puis cis et trans (chez les alcènes).

+ les énantiomères qui sont images l'un de l'autre dans un miroir, mais ne sont pas superposables.

Ils doivent leur existence à la présence d'un atome de carbone asymétrique, noté C* (atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents). Une molécule ayant un seul atome de carbone asymétrique est chirale (non superposable à son image dans un miroir).

Lorsque les molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir et ne sont pas

superposables, elles sont appelées des diastéréoisomères.

Pour passer d'un énantiomère à l'autre on peut procéder comme suit :

- soit on cherche l'image de l'énantiomère à partir d'un miroir plan fictif ;
- soit on permute deux substituants à partir d'une représentation en perspective ou « en cavalière ». N.B : Un nombre impair de permutations donne l'autre énantiomère alors qu'un nombre pair de permutations donne le même énantiomère.

Une molécule chirale est optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire c'est-à-dire que lorsqu'une solution la contenant est traversée par une lumière polarisée (les vecteurs lumineux gardent la même direction), celle-ci change de direction. Si la lumière est déviée dans le sens des aiguilles d'une montre alors la molécule est dite dextrogyre ; dans le cas contraire c'est une molécule lévogyre. Les énantiomères sont aussi appelés antipodes optiques.

Une solution contenant en quantités égales des molécules dextrogyres et lévogyres ne dévie pas la lumière polarisée ; elle est optiquement inactive. On l'appelle un mélange racémique.

Définitions et nomenclature:

Un acide α -aminé ou α -aminoacide est un composé organique qui possède dans sa molécule un groupe amino



Science

(-NH₂) ou une fonction amine et un groupe carboxyle (-COOH) ou une fonction acide carboxylique liés au même atome de carbone (carbone fonctionnel). Sa formule générale est R-CH(NH₂)-COOH.

L'atome de carbone fonctionnel est en « position α » par rapport à l'atome de carbone du groupe carboxyle d'où le mot alpha (α-).

Le groupe R- est appelé le résidu. S'il n'est pas un atome d'hydrogène alors le carbone fonctionnel est asymétrique ; cela veut dire que presque tous les acides α-aminés sont chiraux, donc présentent deux énantiomères.

Les acides α-aminés sont souvent désignés par des noms employés en biochimie. Leur nom systématique est acide 2-aminoalcanoïque (le chiffre 1 étant systématiquement attribué au carbone de la fonction acide). Exemples : CH₂(NH₂)-COOH acide 2-aminoéthanoïque ou glycine (Gly) ; CH₃-CH(NH₂)-COOH acide 2-aminopropanoïque ou alanine (Ala) ; CH₃-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH acide 2-amino-3-méthylbutanoïque ou valine (Val) ; CH₃.CH(CH₃)-CH₂-CH(NH₂)-COOH acide 2-amino-4-méthylpentanoïque ou leucine (Leu) ; CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH acide 2-amino-3-méthylpentanoïque ou isoleucine (Ile).

Enantiomères L et D :

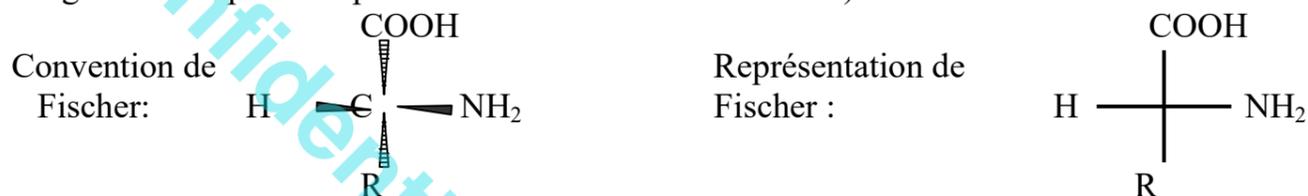
A l'exception de la glycine tous les acides α-aminés sont chiraux car présentant un carbone asymétrique. Pour dessiner les deux énantiomères on utilise la convention de Fischer :

-le groupe carboxyle (-COOH) est situé verticalement en haut et en arrière du plan de la figure,

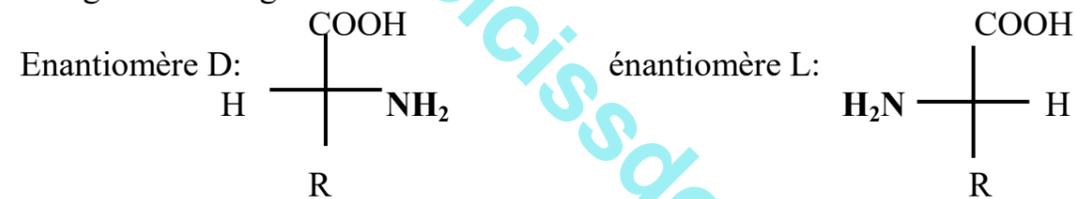
-le résidu (R-) est situé verticalement en bas et en arrière du même plan,

-les liaisons C-H et C-NH₂ pointent horizontalement vers l'avant (« ils nous tendent les bras »).

Ensuite on projette la molécule dans le plan vertical pour obtenir la représentation de Fischer (pour alléger on ne représente pas l'atome de carbone fonctionnel)



Dans la représentation de Fischer si le groupe amino (-NH₂) est à droite, on a l'énantiomère D, s'il est à gauche il s'agit de l'énantiomère L.



N.B: Tous les acides α-aminés naturels sont de configuration L. D et L ne veulent pas dire respectivement

dextrogyre et lévogyre.

Zwittérion ou amphion ou ion dipolaire:

En solution aqueuse un acide α-aminé se trouve sous la forme de l'ion dipolaire ou amphion ou zwitterion:

R-CH(NH₃⁺)-COO⁻ qui est un ampholyte.

En milieu acide: RCH(NH₃⁺)-COO⁻(amphion) + H₃O⁺ ⇌ RCH(NH₃⁺)-COOH (cation) + H₂O

Donc on a le couple R-CH(NH₃⁺)-COOH(cation)/R-CH(NH₃⁺)-COO⁻(amphion) de pK_A(cation/amphion)=pK₁.

En milieu basique: R-CH-(NH₃⁺)-COO⁻(amphion) + OH⁻ ⇌ R-CH(NH₂)-COO⁻(anion) + H₂O

On le couple $R-CH(NH_3^+)-COO^-$ (amphion)/ $R-CH(NH_2)-COO^-$ (anion) de pK_A (amphion/anion) = pK_2 .

On a $pK_1 \approx 2$ et $pK_2 \approx 9$.

Si $pH < pK_1$: cation est majoritaire, amphion minoritaire et anion ultraminoritaire.

Si $pH = pK_1$: [cation] = [amphion] et anion est minoritaire.

Si $pK_1 < pH < pK_2$: amphion est majoritaire, cation et anion sont minoritaires.

Si $pH = pK_2$: [amphion] = [anion] et cation est minoritaire.

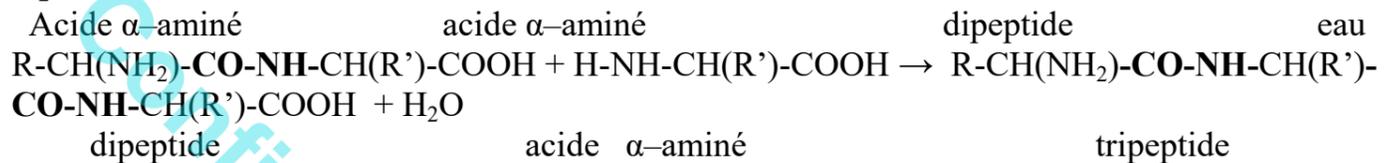
Si $pH > pK_2$: anion est majoritaire, amphion minoritaire et cation ultraminoritaire.

Ainsi dans les milieux biologiques ($pH \approx 7$) les acides α -aminés sont essentiellement sous forme de zwitterion (ou amphion).

Lorsque [cation] = [anion], le pH de la solution est appelé pH isoélectrique (pH_i). $pH_i = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

En effet $K_1 = \frac{[amphion].[H_3O^+]}{[cation]}$ et $K_2 = \frac{[anion].[H_3O^+]}{[amphion]}$, et comme [cation] = [anion] donc $K_1.K_2 = [H_3O^+]^2$ donc $pH_i = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. (Expression du pH d'un ampholyte)

Les polypeptides: Ayant une fonction amine (base) et une fonction acide carboxylique (acide) deux molécules d'acides α -aminés peuvent réagir entre elles en éliminant une molécule d'eau (réaction de condensation). On obtient ainsi un dipeptide.



eau

Ce dernier peut à son tour réagir avec l'un d'entre eux pour donner un tripeptide. Ainsi de suite on aboutit à un polypeptide caractérisé par la présence de plusieurs liaisons peptidiques $-CO-NH-$. Lors de la formation d'un dipeptide, l'acide α -aminé dont le groupe amino ($-NH_2$) n'a pas réagi est

l'acide α -aminé N-terminal alors que celui dont le groupe carboxyle ($-COOH$) n'a pas réagi est l'acide α -aminé C-terminal

Pour avoir le dipeptide souhaité, on fait une synthèse sélective en bloquant une fonction et en activant l'autre sur la même molécule. Pour bloquer, la fonction acide carboxylique est transformée en une fonction ester et la fonction amine est transformée en amide. Pour activer la fonction acide carboxylique, on la transforme en une de ses fonctions dérivées telles que l'anhydride d'acide ou le chlorure d'acyle.

Un polypeptide est désigné en nommant successivement tous les acides α -aminés qui le constituent, en commençant par l'acide α -aminé N-terminal et en terminant par l'acide α -aminé C-terminal.

Exemples : $NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$ Gly-Gly ;

$NH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH(CH_3)_2$ Ala-Gly-Val

Les protéines sont des macromolécules résultant de l'enchaînement d'au moins 50 molécules d'acides

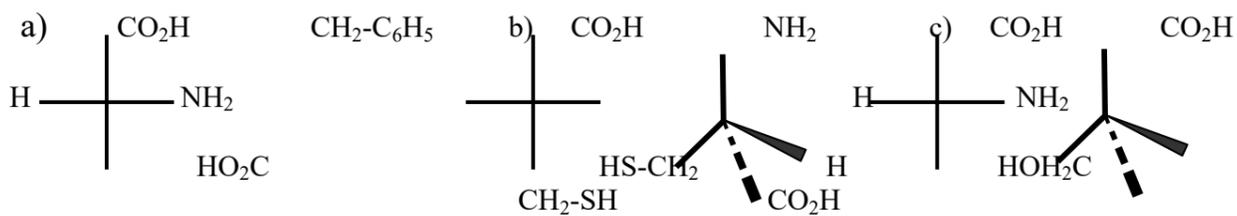
α -aminés. Donc elles comportent des liaisons peptidiques.

Exercices

Exercice 1: A chaque formule en perspective est associée sa représentation de Fischer. Compléter les formules incomplètes suivantes :

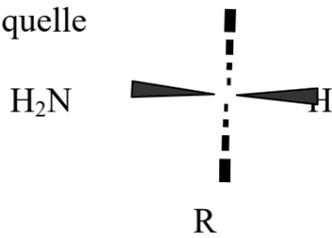


Science



Exercice2: On forme un dipeptide en faisant agir la valine sur un acide α -aminé A de formule COOH où R- est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

quelle



1) Donner la représentation de Fischer de l'acide α -aminé A. A

série, D ou L, A appartient-il ?

2) Déterminer R- sachant que la masse molaire du dipeptide est $M=188\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3) Ecrire la formule semi-développée du dipeptide, sachant que pour l'obtenir, on a réalisé la synthèse en bloquant la fonction amine de

A et la fonction acide carboxylique de la valine. Comment procéder pour bloquer cette fonction acide ?

Exercice3: L'analyse d'un composé organique $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$ donne les pourcentages massiques suivants : C :32% ; H :6,67% et N :18,67%.

1) Déterminer la formule brute de ce composé. Ecrire les formules semi-développées.

2) Le composé est en fait un acide α -aminé, donner son nom dans la nomenclature officielle.

3) A cet acide α -aminé correspond-il des antipodes ou inverses optiques ? Pourquoi ?

4) Dans la solution aqueuse de l'acide α -aminé, quel ion particulier trouve-t-on ? Donner les deux couples acide-base correspondant à cet ion et écrire les demi-équations protoniques.

5) On dispose de solutions aqueuses de l'acide α -aminé, d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium de même concentration $C=0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a) On prélève 5mL de la solution d'acide α -aminé que l'on mélange avec 2,5mL de solution chlorhydrique, le pH du mélange est 2,4. Sachant que le pH isoélectrique de l'acide α -aminé est

6, on demande les valeurs pK_{A1} et pK_{A2} des deux couples acide-base de la question précédente.

b) Quel est le pH d'un mélange de 5mL de la solution d'acide α -aminé avec 2,5mL de la solution de soude ?

c) Préciser l'espèce majoritaire dans la solution d'acide α -aminé lorsque son pH prend les valeurs 1,5 ; 6,0 ; 11. Justifier sans calculs.

Exercice4: La leucine est un composé organique de formule semi-développée : $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

1) Préciser la nature de composé et donner son nom systématique.

2) La molécule de la leucine est-elle chirale ? Si oui, donner et nommer les représentations de Fischer de la leucine.

3) On fait réagir la leucine avec un acide α -aminé $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$. On obtient un dipeptide dont la masse molaire est égale à $202\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Déterminer la formule semi-développée et donner le nom systématique de cet acide α -aminé.

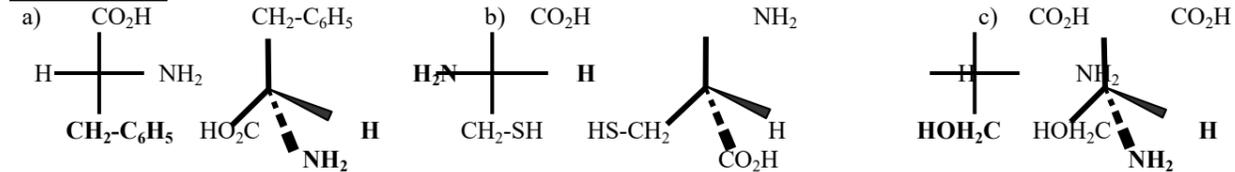


Science

- b) Préciser, en justifiant, le nombre de dipeptides que le mélange des acides, ci-dessus cités, permet d'obtenir (les formules ne sont pas demandées).
- 4) On veut synthétiser uniquement le dipeptide pour lequel la leucine est l'acide N-terminal. Préciser les différentes étapes de cette synthèse et nommer le dipeptide obtenu. Donner la définition d'une liaison peptidique. A quelle fonction chimique appartient-elle ? Représenter la liaison peptidique du dipeptide précédent.

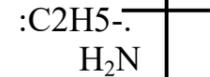
Solutions

Exercice1:



Exercice2: 1) COOH Il appartient à la série des configurations L.

2) La masse molaire du dipeptide est $M=14n+146=188 \rightarrow n=2 \rightarrow R-$



R

3) $R-CH(NH_2)-CO-NH-CH(COOH)-C_2H_5 \rightarrow$

$C_2H_5-CH(NH_2)-CO-NH-CH(COOH)-C_2H_5$ (Val-val)

Pour bloquer la fonction acide carboxylique on la transforme en ester (en présence du méthanol par exemple)

Exercice3: 1) $12x\%C=Y\%H=16z\%O=14\%N \rightarrow x=2 ; y=5 ; z=2 \rightarrow C_2H_5O_2N$. Donc NH_2-CH_2-

$COOH ;$

$CH_3-NH-COOH ; H-CO-O-CH_2-NH_2 ; H-CO-O-NH-CH_3 ; H-CO-CH_2-O-NH_2 ; H-CO-NH-O-CH_3 ;$

$H-CO-NH-CH_2-OH ; H-CO-CH_2-NH-OH ; H-CO-CH(NH_2)-OH ; H-CO-N(CH_3)-OH ; HO-CH_2-CO-$

$NH_2 ;$

Il reste d'autres isomères mais les corps correspondants sont instables tels que $CH_3-O-C(OH)=NH$.

2) H_2N-CH_2-COOH acide 2-aminoéthanoïque (ou glycine).

3) Il n'y a pas d'antipodes optiques car la molécule n'est pas chirale (pas de C^*).

4) L'ion dipolaire ou amphion ou zwitterion $H_3N^+-CH_2-COO^-$. $H_3N^+-CH_2-COOH / H_3N^+-CH_2-COO^-$

(cation/amphion); $H_3N^+-CH_2-COO^- / H_2N-CH_2-COO^-$ (amphion/anion).

$H_3N^+-CH_2-COOH \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COO^- + H^+ ; H_3N^+-CH_2-COO^- \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^- + H^+$

5) a) On a $V_{\text{amphion}} = 2V_{\text{HCl}}$ et la même concentration, donc on est à la demi-équivalence

$pH = pK_1 = 2,4$. Or

$pH_i = (pK_1 + pK_2) = 6 \rightarrow pK_2 = 9,6$.

b) On a la même concentration et $V_{\text{amphion}} = 2V_{\text{soude}}$, donc on est à la demi-équivalence

$pH = pK_2 = 9,6$.

c) $pH = 1,5$: $H_3N^+-CH_2-COOH$ (cation) est majoritaire ; $pH = 6$: $H_3N^+-CH_2-COO^-$ (amphion) est majoritaire ;

$pH = 11$: $H_2N-CH_2-COO^-$ (anion) est majoritaire.

Exercice4: 1) acide α -aminé de nom acide 2-amino-4-méthylpentanoïque.

2) La molécule est chirale parce qu'elle comporte un atome de carbone asymétrique C^* .



Science



3) a) La masse molaire du dipeptide est $M = M(R) + 187 = 202 \rightarrow M(R) = 15 \Rightarrow R = \text{CH}_3$
 $\rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ acide 2-aminopropanoïque (alanine).

b) Les molécules de leucine et d'alanine étant chirales donc présentent, chacune, deux énantiomères

(D et L). Notons l_1, l_2, a_1 et a_2 ces quatre énantiomères. Les couples (correspondant aux dipeptides)

formés à partir de ces énantiomères sont au nombre de 16. On aura 16 dipeptides. (a_1, a_1) , (a_1, a_2) ,

$(a_2, a_1), (a_1, l_1) \dots$

4) On bloque les fonctions amine (NH_2 -) de la leucine et acide ($-\text{COOH}$) de l'alanine et on active les

fonctions acide de la leucine et amine de l'alanine.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ Leu-Ala.

5) La liaison peptidique résulte de l'enchaînement entre les groupes acide ($-\text{COOH}$) et amine (NH_2 -) avec

élimination d'une molécule d'eau (H_2O) : $-\text{CO}-\text{NH}-$. Elle appartient à une fonction amide.

Confidentielcissdoro.e-monsite.com