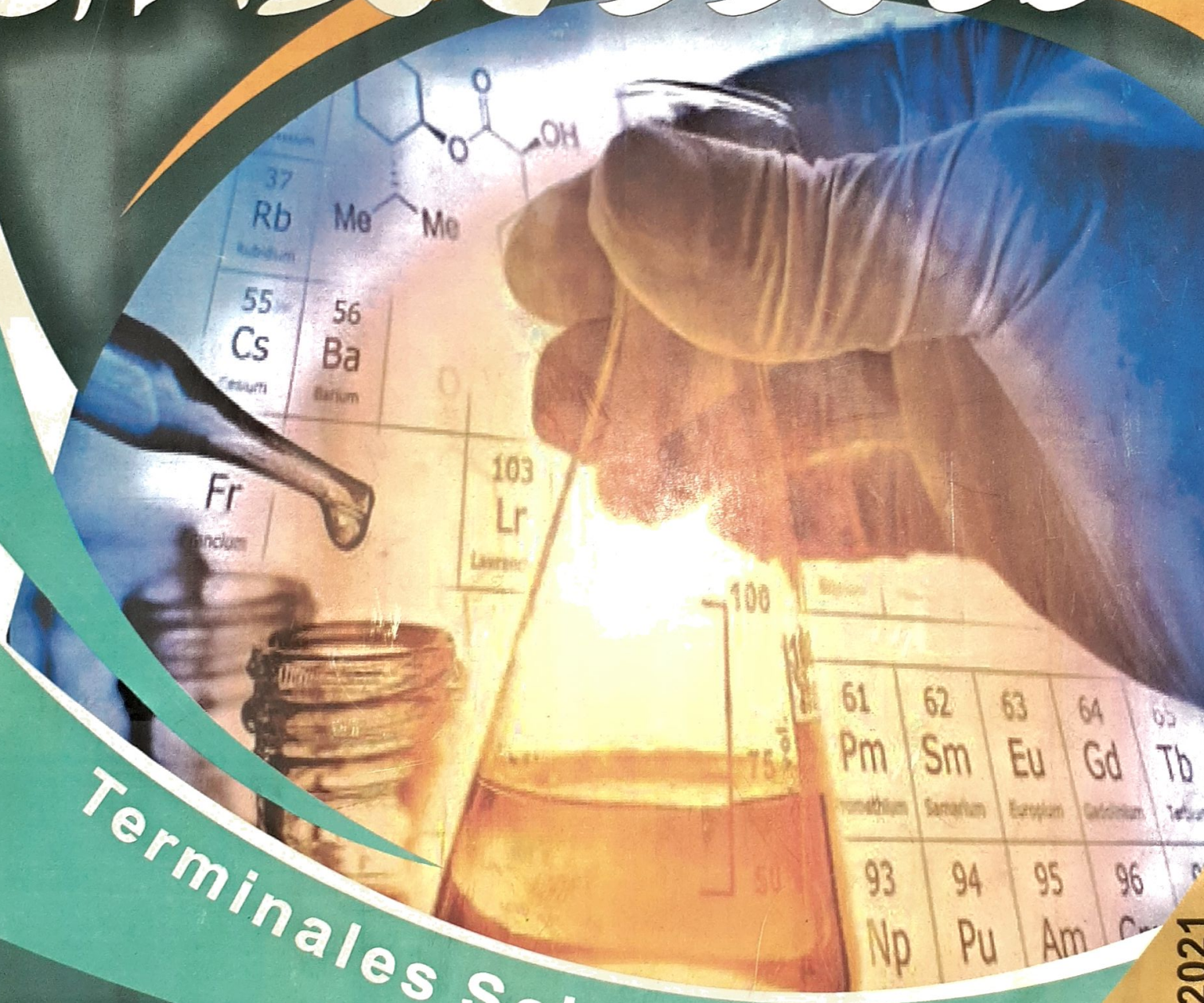
RÉUSSIR SON BAC AVEC LA BOUSSOLE



Terminales Sciences

CHIMIE

Synthèses générales des cours
Exercices et Problèmes corrigés

Par

Bréhima SANOGO -Tél: 76 36 41 42

Moussa DAO - Té: 76 17 43 13



ÉDITION 2021

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS iv
STEREOCHIMIE 1
SYNTHESE GENERALE : 1
Activité 1 : Rappels. 1
Activité 2 : La stéréo-isomérie. 2
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT 6
ALCOOLS 13
SYNTHESE GENERALE : 13
Activité 1 : Définition – Classes – Nomenclature – Structure. 13
Activité 2 : Oxydation des Alcools. 14
Activité 3 : Quelques Propriétés Chimiques 16
Activité 4 : Les Polyalcools ou Polyols. 17
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT 18
AMINES 32
SYNTHESE GENERALE : 32
Activité 1 : Définition - Formule et Structure 32
Activité 2 : Classes d'Amines, Nomenclature. 32
Activité 3 : Caractère Basique et Nucléophile. 33
Activité 4 : Préparation et Utilisation. 34
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT 35
ACIDES CARBOXYLIQUES ET FONCTIONS DERIVEES 40
SYNTHESE GENERALE : 40
Activité 1 : Les Acides Carboxyliques : Définition, Formule Générale, Nomenclature. 40
Activité 2 : Les Dérivés d'Acides Carboxyliques : définition, formule générale, nomenclature, obtention. 40
Activité 3 : Saponification – Hydrolyse des Esters 45
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT 45
LES ACIDES AMINES 57
SYNTHESE GENERALE : 57
Activité 1 : Définition, Formule Générale, Nomenclature : 57
Activité 2 : Structure, Chiralité, Représentation de Fischer : 58
Activité 3 : Propriétés Acido-basiques des Acides α-amines. 58
Activité 4 : Liaison Peptidique 59

EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT.....61
GLUCOSE.....67
Activité 1 : Structure et Stabilité de la Molécule.....68
Activité 2 : Propriétés Chimiques.....68
Activité 3 : Préparation.....69
Activité 4 : Usages – Importances Biologiques :.....69
Activité 5 : Notions sur les glucides, importances des glucides.....70
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT.....70
POLYMERES SYNTHETIQUES.....76
SYNTHESE GENERALE :.....76
Activité 1 : Définitions.....76
Activité 2 : Différents Types de Polymérisation.....76
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT.....79
CINETIQUE CHIMIQUE.....85
SYNTHESE GENERALE :.....85
Activité 1 : Généralités.....85
Activité 2 : Mesure de la Vitesse d'une Réaction.....87
Activité 3 : Facteurs Cinétiques.....88
Activité 4 : Molécularité d'une Réaction - Ordre d'une Réaction :.....88
Activité 5 : Lois de transformation (ou loi cinétiques) :.....89
Activité 6 : Catalyse.....90
Activité 7 : Mécanisme Réactionnel.....91
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT.....92
EQUILIBRES CHIMIQUES.....112
SYNTHESE GENERALE :.....112
Activité 1 : Estérification.....112
Activité 2 : Hydrolyse :.....113
Activité 3 : Notion d'équilibre :.....113
Activité 4 : Notions de phases.....113
Activité 5 : Lois d'Action des Masses ou Lois de Guldberg et Waage.114
Activité 6 : Variance et Règle des Phases :.....115
Activité 7 : Lois de déplacement des équilibres chimiques :.....116
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT.....117
IONISATION DE L'EAU.....136
SYNTHESE GENERALE :.....136
Activité 1 : Définitions – Produit Ionique de l'Eau.....136

Activité 2 : PH d'une Solution Aqueuse: 137
Activité 3 : Solution aqueuse de Chlorure d'Hydrogène (HCl) :..... 137
Activité 4 : Solution Aqueuse d'Hydroxyde de Sodium (NaOH) :..... 139
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT..... 139
COUPLES ACIDE-BASE 147
SYNTHESE GENERALE 147
Activité 1 : Définitions..... 147
Activité 2 : Couples Acide-base – Constante d'Acidité..... 147
Activité 3 : Zones de Prédominance des Formes Acide et Base d'un Couple Acide/Base : 148
Activité 4 : Zones de Virage d'un indicateur coloré : 148
Activité 5 : Classification des Couples Acide/Bases..... 149
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT..... 149
REACTIONS ACIDO-BASIQUES 156
SYNTHESE GENERALE : 156
Activité 1 : Réaction entre un Acide Fort et une Base Forte :..... 156
Activité 2 : Réaction entre un Acide Fort et une Base Faible :..... 157
Activité 3 : Réaction entre un acide faible et une base forte :..... 158
Activité 4 : Solutions Tampons..... 158
EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT..... 160
LES ENGRAIS 171
SYNTHESE GENERALE 171
Activité 1 : Définition – Utilités - Différents Types d'Engrais..... 171
Activité 2 : Fabrication, Rôle. 171
Activité 3 : Avantages et Inconvénients. 172

- STEREOCHIMIE -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Rappels.

1-1- Définitions :

- On appelle isomères des molécules différentes ayant la même formule brute.
- Des isomères plans sont des molécules qui ont la même formule brute mais des formules semi développées différentes.

1-2- Types d'isomères plans :

1-2-1- Isomères de fonction : On appelle isomères de fonction des isomères qui diffèrent par la nature du groupement fonctionnel.

Exemple : C_3H_6O $\begin{cases} CH_3-CO-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CHO \end{cases}$

1-2-2- Isomères de position : On appelle isomères de position des isomères qui diffèrent par la position du même groupement fonctionnel sur une même chaîne carbonée.

Exemple : $C_4H_{10}O$ $\begin{cases} CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \end{cases}$

1-2-3- Isomères de chaîne : On appelle isomères de chaine, des isomères qui diffèrent par la forme de leur chaine carbonée.

Exemple : Trouve deux isomères de chaîne pour la formule brute C_4H_{10}.

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 et CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3.

1-3- Isomères géométriques Z/E :

1-3-1- Carbone tétraédrique : Un carbone tétraédrique est un atome de carbone possédant 4 liaisons covalentes simples.



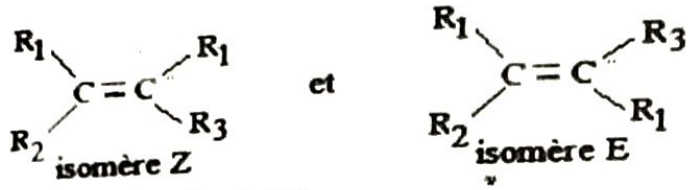
Cabone tétragonal ou tétraédrique. Carbone trigonal. Carbone digonal.

1-3-2- Isomères géométriques : On appelle isomères géométriques des isomères qui diffèrent par la position d'un même substituant sur deux carbones liés par la double liaison.

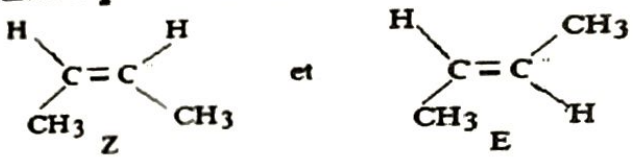


avec $\begin{cases} R_1 \neq R_2 \text{ et } R_3 \neq R_1 \\ R_3 = \text{ ou } \neq R_2 \end{cases}$

Deux isomères sont alors possibles : l'isomère Z (Zusamen (en allemand) = ensemble) si les substituants identiques portés par les carbones doublement liés sont du même côté, et l'isomère E (Entgegen = opposé) si les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison.



Exemple : but-2ène :

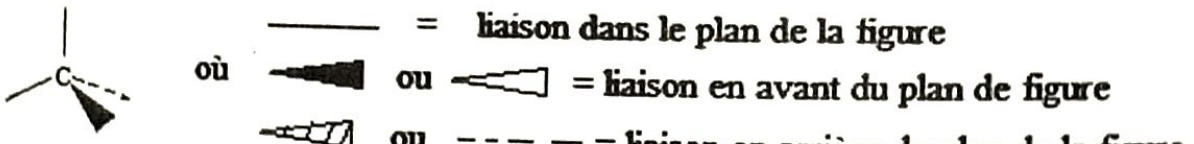


Activité 2 : La stéréo-isomérie.

2-1- Définitions :

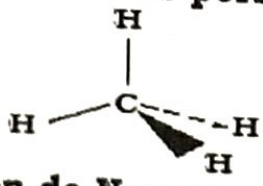
- La stéréochimie est l'étude de la structure des molécules dans l'espace.
- On appelle stéréo-isomères, des molécules ayant la même constitution mais qui diffèrent par la disposition de ses atomes dans l'espace.

2-2- Représentation perspective ou convention de Cram : elle permet de représenter conventionnellement les 4 liaisons d'un carbone tétraédrique.

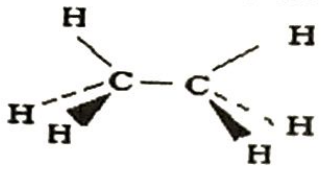


- **Représentations perspective des molécules de :**

méthane : (CH_4)



éthane : (C_2H_6)



2-3- Projection de Newman :

Convention de Newman :

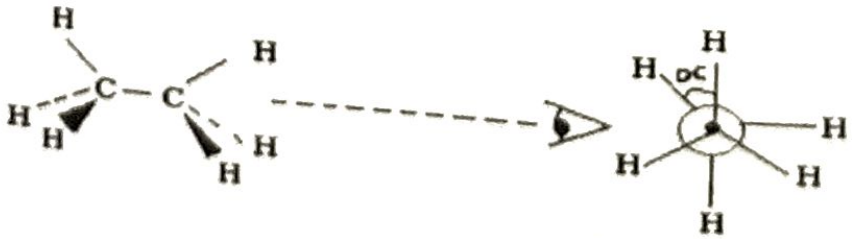
On regarde la molécule dans l'axe de deux carbones tétraédriques consécutifs $(C-C)$;

On projette l'ensemble sur un plan perpendiculaire à l'axe $(C-C)$;

Le deuxième carbone est représenté par un cercle et le premier par un point au centre du cercle.

Les autres liaisons sont représentées en respectant leur position relative.

Exemple :



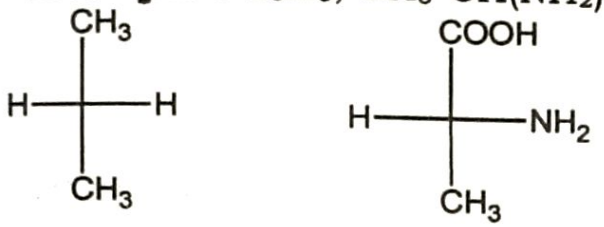
conformation quelconque

2-4- Convention de Fischer : Les liaisons sont représentées par des traits horizontaux et verticaux.

- Un trait vertical correspond à une liaison dans le plan de figure ou en arrière de ce plan ;
- Un trait horizontal correspond à une liaison dirigée en avant.

NB : La chaine principale est toujours disposée verticalement.

Exemple : C_3H_8, CH_3-$CH(NH_2)$-$COOH$



2-5- Les divers types de stéréoisomères :

Il existe deux groupes de stéréoisomères :

2-5-1- Isomères de conformation :

2-5-1-1-Définitions :

- On appelle conformations d'une molécule les différentes formes résultant de la rotation autour d'une liaison simple C-C.
- Des isomères de conformation sont des molécules qui diffèrent par une rotation autour d'une liaison simple C-C.

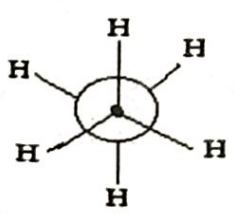
2-5-1-2-Exemples :

- **Cas d'une chaîne ouverte :** conformations de la molécule d'éthane (C_2H_6) :

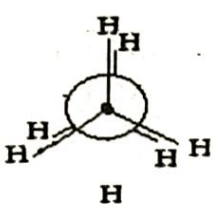
  La liaison covalente simple C-C permet la libre rotation des groupes méthyle CH_3- autour de la droite C-C. D'un instant à l'autre, une molécule peut prendre des formes variées. On peut concevoir ainsi une infinité de conformations dont deux principales :

  - La conformation décalée ou étoilée correspond à l'éloignement maximal des atomes d'hydrogènes des deux atomes de carbone C_1 et C_2. Les interactions électrostatiques répulsives entre les atomes d'hydrogènes sont minimales. Elle correspond à la conformation la plus stable.
  - La conformation éclipsée où les atomes d'hydrogène du second carbone sont entièrement cachés par ceux du premier carbone.

- **Principales conformation de l'éthane :**



conformation décalée (ou étoilée)

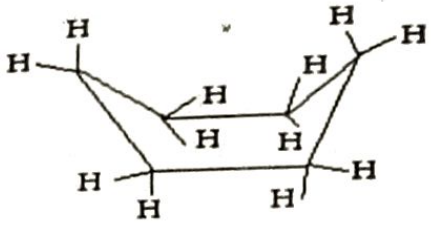


conformation éclipsée

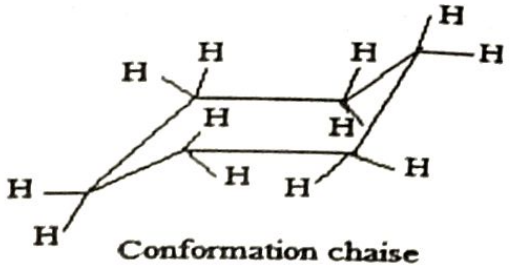
- **Cas d'une chaîne cyclique :** Cas du cyclohexane (C_6H_{12}) :

  Dans ce cas, les libres rotations entravées par la chaîne carbonée cyclique conduisent également à une infinité de conformations dont

deux principales : la conformation chaise qui est la conformation la plus stable et la conformation bateau.



Conformation bateau

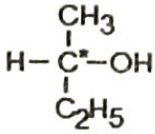


Conformation chaise

2-5-2- Isomères de configuration :

2-5-2-1- Définitions :

- On appelle configurations d'une molécule les différentes formes résultant de la rupture de liaisons.
- ***Carbone asymétrique :***
  Un carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique portant 4 substituants différents.
  Dans une molécule, le carbone asymétrique est désigné par un astérisque (*).

Exemple : C_2H_5-C*HOH-  CH_3 :

- ***Chiralité :***
  La chiralité est la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.
  Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.
  La principale cause de la chiralité est la présence d'un carbone asymétrique dans une molécule.

2-5-2-2- Différents types d'isomères de configuration :

On distingue deux types d'isomères de configuration :

✓ **Les diastéréoisomères :**

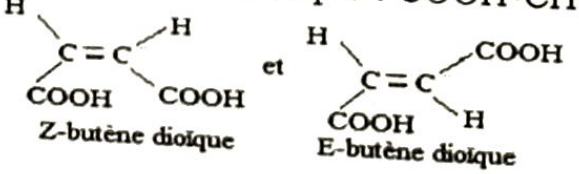
On appelle diastéréoisomères, un couple d'isomères de configuration dont les molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan.

Les principales causes de la diastéréoisomérie sont : la présence d'une double liaison C=C ou de plusieurs carbones asymétriques dans une molécule.

Exemples : Les isomères géométriques Z/E.

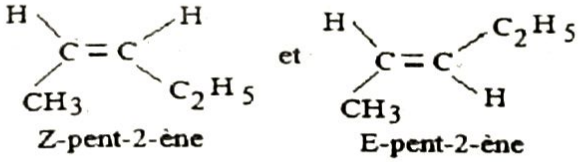
La présence d'une double liaison C=C dans une molécule bloque toute possibilité de de libre rotation. Cette rigidité de la double liaison C=C est à l'origine de l'isomérie Z/E.

- Acide butène dioïque : COOH-CH=CH-COOH



Z-butène dioïque et E-butène dioïque

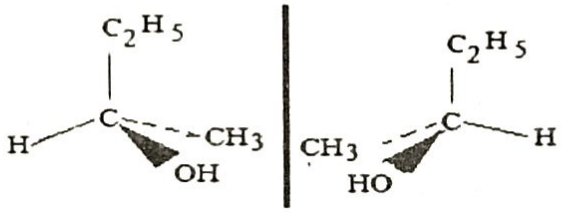
- pent-2-ène : CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3



Z-pent-2-ène E-pent-2-ène

✓ **Les énantiomères :**

- L'énantiomérie est la relation existant entre deux isomères de configuration, image l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.
- Les énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan mais non superposables.



- ***Propriétés des énantiomères :***
  Les énantiomères sont doués de propriétés rotatoire opposées : ce sont des isomères optiques.
  L'une des molécules fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite : c'est le dextrogyre noté (+) ;
  L'autre le fait tourner vers la gauche : c'est le Levogyre noté (-).
  Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires égaux et opposés : ce sont des inverses optiques.
- ***Un mélange racémique*** est un mélange équimolaire des énantiomères d'une même molécule. Il est optiquement inactif.
- ***Pouvoir rotatoire spécifique d'une substance en solution :***
  L'angle α de rotation du plan de vibration de la lumière polarisée dépend du nombre et de la nature des molécules de la substance transparente traversée par la lumière polarisée. On définit le pouvoir rotatoire spécifique α_0 d'une substance par la loi de Biot :
  $\alpha = \alpha_0.l.C$ où α est l'angle de rotation (en degré) ; l est la longueur du chemin parcouru par la lumière dans la solution (en dm) ; C est la concentration de la substance en solution (en g/cm^3).
- ***Différences entre conformères et isomères de configuration :***
  Pour passer d'une configuration à une autre, il faut rompre au moins une liaison, pendant que le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple C-C.
  Deux conformères sont des isomères non séparables et représentent la même molécule, tandis que deux isomères de configuration sont séparables et constituent deux molécules différentes, elles ont des propriétés différentes.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

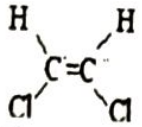
Exercice 1 :

Parmi les composés suivants, précise ceux qui sont isomères de structure, et ceux qui sont stéréo-isomères. Pour les isomères de structure, indique la catégorie à laquelle ils appartiennent (isomères de chaîne, de fonction, de position). Donne le nom de chacun de ces composés. Pour les stéréo-isomères, précise le type.

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

2) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

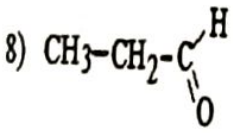
3) $CH_3-CH_2-CH_2Cl$

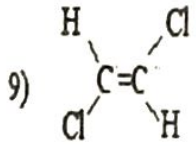
4) 

5) $CH_3-CH_2-CH_2OH$

6) $CH_3-\underset{\underset{|}{}}{CH}-CH_3$

7) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

8) 

9) 

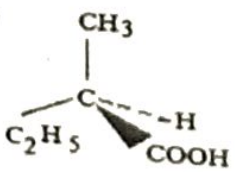
10) $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$

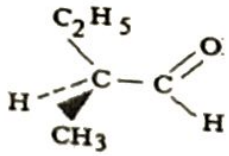
Solution 1 :

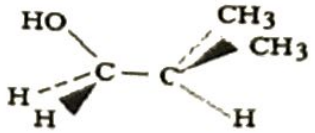
Composés	Noms	Natures et catégories de l'isomérie
1) et 6)	1) : Butane 6) : Méthyl propane.	- Nature : isomères de structure, - catégorie : isomères de chaîne.
2) et 8)	2) : propanone. 8) : propanal.	- Nature : isomères de structure, - catégorie : isomères de fonction.
3) et 10)	3) : 1-chloropropane. 10) : 2-chloropropane.	- Nature : isomères de structure, - catégorie : isomères de position.
5) et 7)	5) : propan-1-ol. 7) : propan-2-ol.	- Nature : isomères de structure, - catégorie : isomères de position.
4) et 9)	4) : Z-1,2-dichloroéthène. 9) : E-1,2-dicloroéthène.	- Nature : stéréo-isomères, - catégorie : isomères Z/E (ou géométriques)

Exercice 2 :

1) Ecris les formules semi-développées des composés suivants :
   A) 3-methyl butan-2-one;
   B) 2-méthyl butan-2-ol;
   C) 3-méthyl butanal.
2) En rappelant la lettre de référence, donne la formule semi développée et le nom de chacun des composés suivants :

D) 

E) 

F) 

3)

a. Pour chacun des composés A, B, C, D, E, F précise la fonction chimique qui le caractérise et indique par un astérisque le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique(s) éventuellement présent(s)
b. Précise le type d'isomérie liant les composés A et C.
c. Donne une représentation de Newman de C en considérant la liaison entre les atomes de carbone C_2–C_3.
Fais la représentation de Newman de la molécule F.
d. Donne une représentation en perspective accompagnée de son image dans un miroir pour les composés possédant un atome de carbone asymétrique.

4) Pour ces composés, réponds aux questions suivantes :

a. Le composé est-il superposable à son image dans un miroir ?
b. Le composé et son image sont-ils des corps purs différents ?
c. Comment nomme-t-on de tels composés ?

5) Trouve pour le composé B :

a. un isomère de position ;
b. un isomère de chaîne ;
c. un isomère de fonction.

Solution 2 :

1) Formules semi-développées des composés :

A) : 3-méthyl butan-2-one : $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3$

B) : 2-méthyl butan-2-ol : $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}-CH_3$

C) : 3-méthyl butanal : $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$

2) Formule semi-développé et nom :

D : $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$: **acide 2-méthyl butanoïque**

E : $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$: **2-méthyl butanal**

F : $CH_2OH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$: **2-méthyl propan-1-ol**

3)

a. Fonction chimique et carbone asymétrique

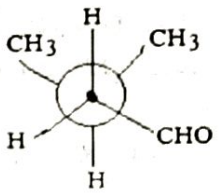
A : fonction cétone ; B : fonction alcool ; C : fonction aldéhyde ;

D : $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{*}{\underset{|}{CH}}}-COOH$ **fonction acide carboxylique**

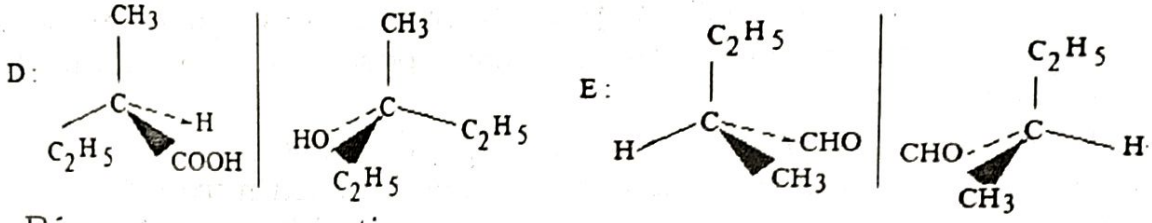
E : $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{*}{\underset{|}{CH}}}-CHO$ **fonction aldéhyde**

b. A et C sont des isomères de fonction car ils ont la même formule brute $C_5H_{10}O$ et diffèrent par la nature du groupement fonctionnel.

c. Représentation de Newman de C suivant C_2-C_3 :



4) Enantiomères de :



5) Réponses aux questions :

a. Non, le composé n'est pas superposable à son image.

b. Oui, le composé et son image sont des corps purs différents.

c. De tels composés sont des énantiomères.

6)

a. Un isomère de position de B :

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$

b. Un isomère de chaîne de B :

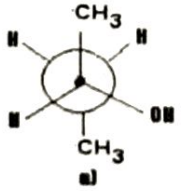
CH_3- CH_2- CH_2-CHOH- CH_3

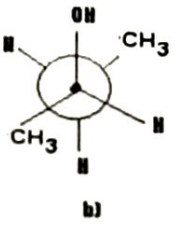
c. Un isomère de fonction de B :

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-CH_3$

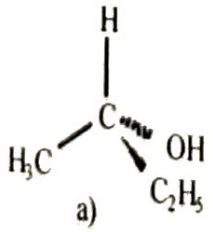
Exercice 3 :

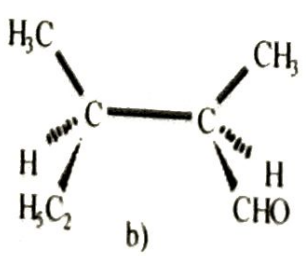
1) Les 2 schémas ci-dessous représentent – ils la même molécule ou bien 2 molécules différentes? Donne la (ou les) formule(s) semi développée(s) et le(s) nom(s).
S'agit-il de conformères ?

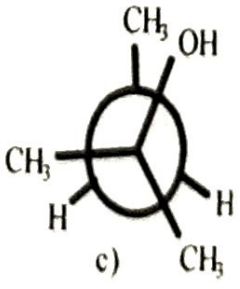




2) Donne les formules semi développées, les noms et repère les carbones asymétriques pour chaque composé représenté ci-dessous.







Solution 3 :

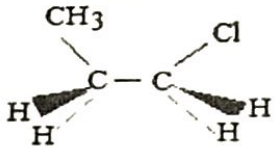
1) Les deux schémas ont la même formule semi-développée : CH_3-CHOH-CH_2-CH_3.
   Ils représentent donc la même molécule.
   Ce sont des isomères de conformation car ils différent par une rotation autour d'une liaison simple C-C.
2) Formule semi-développées, noms et carbone asymétriques :
   a. CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 : butan-2-ol.
   b. CH_3 -CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CHO : 2,3-diméthyl pentanal.
   c. CH_3 -CH_2-COH(CH_3)-CH_3 : 2-méthyl butanal.
   N.B : les carbones asymétriques sont marqués par des astérisques.

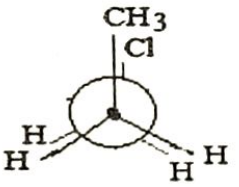
Exercice 4 :

a. Donne la conformation de 1-chloropropane CH_3-CH_2-CH_2Cl pour laquelle les groupes Cl et CH_3 sont éclipsés, en représentation conventionnelle et en représentation de Newman.
b. Que peut-on dire de la stabilité de cette conformation ?
c. Représente la conformation la plus stable selon les deux modes de représentation ?

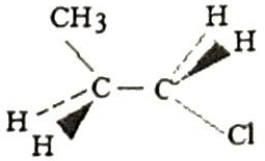
Solution 4 :

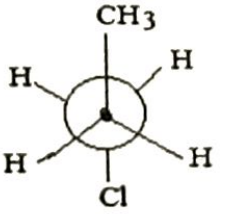
a. Conformation du 1-chloropropane pour laquelle les groupes Cl et CH_3 sont en position éclipsée :
   - en représentation conventionnelle : -en représentation de Newman :





b. Cette conformation éclipsée est la plus instable.
c. Représentation de la conformation la plus stable :
   - en représentation conventionnelle : - en représentation de Newman :





Exercice 5 :

1) On dissous 0,6g d'un composé organique A dans du chloroforme de façon à obtenir une solution dont le volume total est de 10cm^3. Le pouvoir rotatoire de cette solution, mesuré au polarimètre à l'aide d'une cuve de 20cm de long, est de +15,04° pour la raie D du sodium à 25°C.

a. Que signifie le signe + du pouvoir rotatoire ?
b. Comment appelle-t-on de tels composés ?
c. Calcule le pouvoir rotatoire spécifique du composé

2) Dans un litre d'une solution à 0,12mol/L de (+) acide lactique ou acide 2-hydroxy-propanoïque, on dissout 3,6g de son énantiomère. La solution obtenue est-elle lévogyre, dextrogyre ou sans activité optique ? Justifie.

Solution 5 :

1)

a. le signe + signifie que la molécule fait dévier le plan de polarisation de la lumière dans le sens des aiguilles d'une montre (A droite)

b. Le nom donné à de tels composés :
C'est des composés dextrogyres.

c. Calcul du pouvoir rotatoire spécifique du composé :

$\alpha_0 = \frac{\alpha}{C.l}$ avec : $\begin{cases} \alpha = 15^0 : \textbf{Pouvoir rotatoire} \\ \alpha_0 : \textbf{Pouvoir rotatoire spécifique} \alpha \\ C : \textbf{Concentration de la solution } \left(\textbf{en } {}^{g}/_{mL}\right) \\ l = 2dm : \textbf{Longueur de la cuve contenant la solution (en dm)} \end{cases}$

AN : $C = \frac{m}{V} = \frac{0,6}{10} = 6.10^{-2} g.mL^{-1}$;

D'où : $\alpha_0 = 125°.mL.g^{-1}dm^{-1}$.

2) $\begin{cases} Concentration\ de\ l'énantiomère\ dextrogyre : C(+) = 0,12 mol L^{-1}; \\ Masse\ de\ l'énantiomère\ lévogyre\ m(-) = 3,6g; \end{cases}$

Déterminons la nature de la solution obtenue :

Calculons la concentration molaire de l'énantiomère lévogyre (-) :

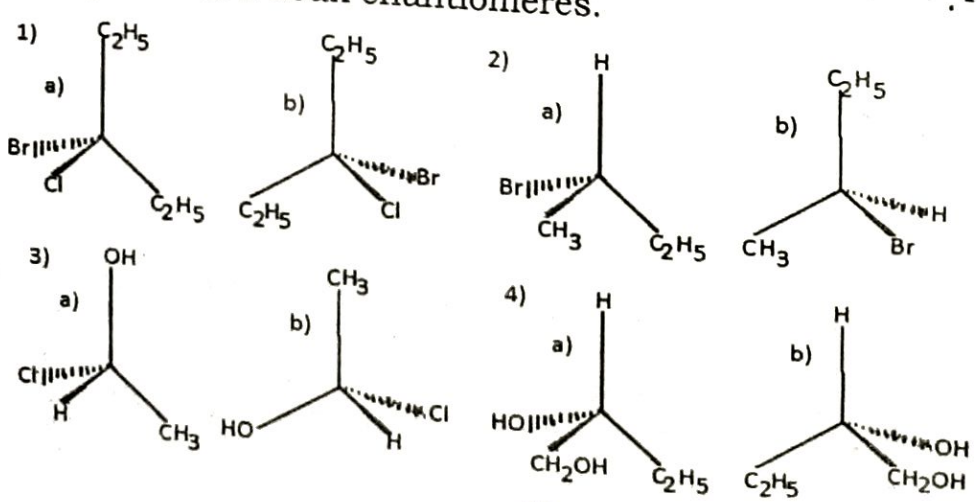
$C = \frac{m(-)}{MV}$ avec M(CH_3-CHOH-COOH) = 90g/mol et V=1L.

$C(-) = 4.10^{-2} mol.L^{-1}$.

Puisque C(-) < C(+) alors la solution est dextrogyre.

Exercice 6 :

Parmi les molécules suivantes, précise celles qui sont identiques et celles qui correspondent à deux énantiomères.



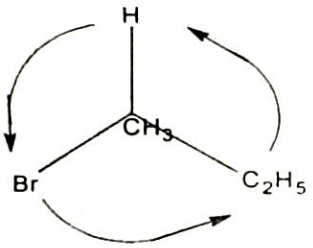
Solution 6 :

Précisons les molécules qui sont identiques et celles qui correspondent à deux énantiomères :

1) Les molécules a et b ont la même constitution (même formule brute) et elles n'ont pas de carbone asymétrique : Il n'existe donc qu'une seule configuration, d'où les molécules a et b sont identiques.

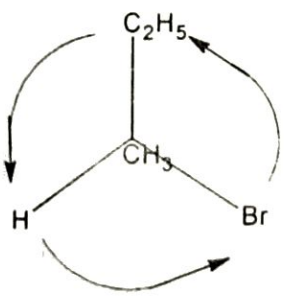
2) Les molécules a et b ont la même constitution et présentent un carbone asymétrique :
La molécule peut donc exister sous deux configurations. Nous allons vérifier si a et b correspondent à la même configuration ou pas :
Observons la molécule a suivant l'axe de l'une des quatre liaisons (La liaison $CH_3 - C$ par exemple) : Selon sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans l'ordre suivant :
$C_2H_5 \rightarrow H \rightarrow B_r(1)$.

Schéma :



* Observons la molécule b suivant l'axe de la même liaison $CH_3 - C$:
Selon le sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans le même ordre :
$C_2H_5 \rightarrow H \rightarrow B_r(2)$.

Schéma :



Les molécules a et b correspondent donc à la même configuration : elles sont identiques.

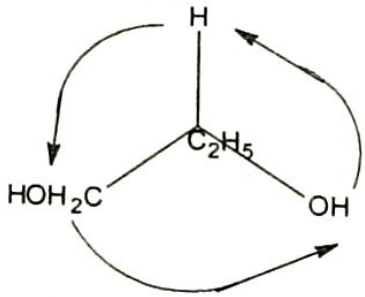
3) Les molécules a et b ont la même constitution et présentent un carbone asymétrique :
La molécule peut donc exister sous deux configurations. Nous allons vérifier si a et b correspondent à la même configuration ou pas :

* Observons la molécule a suivant l'axe de l'une des quatre liaisons (La liaison H-C par exemple) : Selon sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans l'ordre suivant : $\boldsymbol{CH_3 \rightarrow OH \rightarrow Cl}(1)$.
* Observons la molécule b suivant l'axe de la même liaison CH_3-C : Selon le sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans le même ordre :
  $\boldsymbol{CH_3 \rightarrow OH \rightarrow Cl}(2)$.
  Les molécules a et b correspondent donc à la même configuration : elles sont identiques.

4) Les molécules a et b ont la même constitution et présentent un carbone asymétrique :
La molécule peut donc exister sous deux configurations. Nous allons vérifier si a et b correspondent à la même configuration ou pas :

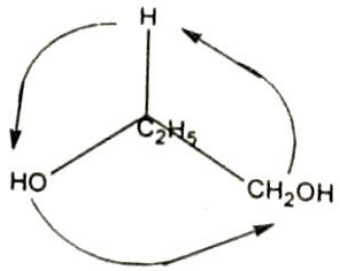
* Observons la molécule a suivant l'axe de l'une des quatre liaisons (La liaison C_2H_5-C par exemple) : Selon sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans l'ordre suivant :
  $\boldsymbol{H \rightarrow CH_2OH \rightarrow OH}$ (1).

Schéma :



* Observons la molécule b suivant l'axe de la même liaison $\boldsymbol{C_2H_5 - C}$:
  Selon le sens trigonométrique, on voit les trois autres groupes dans un ordre différent:
  $\boldsymbol{H \rightarrow OH \rightarrow CH_2OH}$ (2).

Schéma :



Les molécules a et b correspondent donc à des configurations différentes : elles sont énantiomères.

- ALCOOLS -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définition – Classes – Nomenclature – Structure.

1-1- Définition : Un alcool est un composé organique comportant un groupe hydroxyle –OH lié à un atome de carbone tétraédrique.

Leur formule générale est R-OH où R- est un radical alkyle.

Les alcools saturés dérivent des alcanes par remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle OH. Leur formule brute est donc de la forme : $C_nH_{2n+1}OH$ ou encore $C_nH_{2n+2}O$ avec $n \in IN^*$.

Pour un alcool saturé on a alors : $R = C_nH_{2n+1}$-.

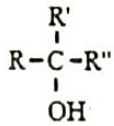
Exemple : pour n = 1, on a : CH_3OH ;

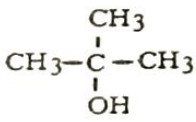
Pour n = 2, on a : C_2H_5OH ; pour n = 3, on a : C_3H_7OH.

L'atome de carbone portant le groupement fonctionnel OH est appelé carbone fonctionnel.

1-2- Les différentes classes d'alcools :

On distingue trois classes d'alcools :

- ***Les alcools primaires :*** Le carbone fonctionnel porte au moins deux atomes d'hydrogène. Leur formule générale est $R\text{-}CH_2OH$.
  Exemples : $CH_3\text{-}CH_2OH$; $CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$.
- ***Les alcools secondaires :*** Le carbone fonctionnel porte un seul atome d'hydrogène. Leur formule générale est : R-CHOH-R'.
  Exemple : $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$;
- ***Les alcools tertiaires :*** Le carbone fonctionnel ne porte aucun atome d'hydrogène. Leur formule générale est : 

  Exemple : 

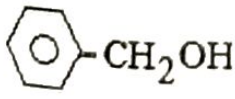
1-3- Nomenclature :

Le nom des alcools s'obtient en remplaçant la terminaison « e » de l'alcane correspondant par « ol », précédé du numéro du carbone fonctionnel si nécessaire. Ce numéro doit être le plus bas possible.

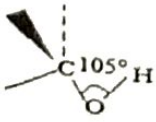
Exemple :

CH_3OH : méthanol ; $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$: propan-2-ol

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$: 3-méthyl penthan-1-ol.

 Phényl méthanol

1-4- Structure :

 Le carbone fonctionnel est tétraédrique.

Activité 2 : Oxydation des Alcools.

2-1- Oxydation brutale (ou combustion complète).

Définition :

Une oxydation brutale est une oxydation qui détruit le squelette carboné de la molécule. Il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone.

L'équation bilan général de cette combustion est :

$C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O.$

Exemple : $C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

N.B : Toutes les classes d'alcools subissent l'oxydation brutale.

2-2- Oxydation ménagée :

2-2-1- Définition :

Une oxydation ménagée est une oxydation qui ne modifie pas la chaîne carbonée de la molécule.

Ce sont les réactions d'oxydation ménagée qui permettent en général de distinguer facilement les différentes classes d'alcools.

2-2-2- Oxydation ménagée dans le dioxygène de l'air :

- ***Oxydation ménagée des alcools primaires :***

  Il se forme un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et un acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès.

  $R\text{-}CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{ou Pt}]{\text{Cu}} R\text{-}CHO + H_2O$

  Exemple : $CH_3\text{-}CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3\text{-}CHO + H_2O$

  L'aldéhyde peut s'oxyder à son tour pour donner un acide carboxylique.

  $R\text{-}CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R\text{-}COOH$

  Exemple : $CH_3\text{-}CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3\text{-}COOH + H_2O$

  N.B : Si l'oxygène est en excès, l'alcool primaire peut s'oxyder directement en acide carboxylique.

  $R\text{-}CH_2OH + O_2 \rightarrow R\text{-}COOH + H_2O$

  Exemple : $CH_3\text{-}CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3\text{-}COOH + H_2O$

- ***Oxydation ménagée des alcools secondaires :***

  Les alcools secondaires donnent une cétone par oxydation ménagée, selon l'équation bilan :

  $R\text{-}CHOH\text{-}R' + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R' + H_2O$

  Exemple : $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O$

- ***Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.***

2-2-3-Oxydation ménagée en solutions aqueuses :

Les oxydants couramment utilisés sont le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) acidifié par de l'acide sulfurique concentré et à froid, et le permanganate de potassium ($KMnO_4$).

Au cours de l'oxydation ménagée, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (coloration orange) se transforme en ion Cr^{3+} (coloration verte) et l'ion permanganate $M_nO_4^-$(coloration violette) se transforme en ion manganèse M_n^{2+}(incolore).

- **Oxydation ménagée des alcools primaires :**

Elle se fait en deux étapes :

1ère étape : Si l'oxydant est en défaut les alcools primaires s'oxydent en aldéhyde selon les deux demi-équations redox suivantes :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$(R\text{-}CH_2OH \rightarrow R\text{-}CHO + 2H^+ + 2e^-)x3$$

bilan : $3R\text{-}CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3R\text{-}CHO + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Exemple : $3CH_3\text{-}CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3CH_3\text{-}CHO + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Application : Principe de l'alcootest.

Ce test permet de déterminer la présence d'alcool dans l'haleine humaine et d'en apprécier la teneur. L'alcootest devient vert en présence d'éthanol.

2ème étape : Si l'oxydant est en excès, l'aldéhyde est oxydé à son tour en acide carboxylique.

$3R\text{-}CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3R\text{-}COOH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$

Exemple : $3CH_3\text{-}CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3CH_3\text{-}COOH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$

- **Oxydation ménagée des alcools secondaires :**

L'oxydation ménagée des alcools secondaires donne des cétones. Une cétone n'étant pas oxydable, donc que l'oxydant soit en défaut ou en excès, on obtient toujours une cétone.

$3R\text{-}CHOH\text{-}R' + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3R\text{-}CO\text{-}R' + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Exemple:

$3CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

- **Les alcools tertiaires ne subissent pas l'oxydation ménagée.**

Remarque : Oxydation ménagée par le permanganate de potassium :

- **Oxydation en aldéhyde :**

$$(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)x2$$
$$(R\text{-}CH_2OH \rightarrow R\text{-}CHO + 2H^+ + 2e^-)x5$$

bilan : $5R\text{-}CH_2OH + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5R\text{-}CHO + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

- **Oxydation en acide carboxylique :**

$$(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)x4$$
$$(R\text{-}CH_2OH + H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + 4H^+ + 4e^-)x5$$

bilan : $5R\text{-}CH_2OH + 4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 5R\text{-}COOH + 4Mn^{2+} + 4H_2O$

2-2-4- Caractérisation des produits d'oxydation :

Les produits formés par oxydation ménagée sont identifiés par des réactifs :

- La 2,4- dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H) donne un précipité jaune en présence d'un aldéhyde ou d'une cétone ;
- La Liqueur de Fehling donne un précipité rouge-brique en présence d'un aldéhyde ;
- En présence d'un aldéhyde, le réactif de Schiff incolore devient rose violacé ;
- Le Nitrate d'argent Ammoniacal ou réactif de Tollens donne un dépôt d'argent en présence d'un aldéhyde.

Activité 3 : Quelques Propriétés Chimiques

3-1- Déshydratation des alcools :

- **Déshydratation intramoléculaire :**

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + C_nH_{2n}$$

Exemple : $CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2O$

- Déshydratation intermoléculaire (=déshydratation en éther-oxyde):

$2CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$

3-2- Action du sodium :

Par action du sodium sur un alcool, on obtient un dégagement d'hydrogène et un alcoolate de sodium.

Exemple : $C_2H_5OH + Na \rightarrow (C_2H_5O + Na^+) + \frac{1}{2} H_2$.

Ethanolate de sodium

3-3- Préparation des alcools :

- ***Par hydratation des alcènes :***

$$C_nH_{2n} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ ou } H_3PO_4} C_nH_{2n+1}OH$$

- Si l'alcène est symétrique, on obtient un seul alcool.

Exemple :

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2OH$$

- Si l'alcène est dissymétrique, on obtient théoriquement un mélange de deux alcools qui sont isomères de position.

Exemple :

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} \mathbf{CH_3-CH_2-CH_2OH} & \mathbf{(1)} \\ \mathbf{CH_3-CHOH-CH_3} & \mathbf{(2)} \end{cases}$$

L'alcool (1) est primaire et est l'alcool minoritaire, tandis que (2), secondaire, est l'alcool obtenu majoritairement. D'une façon générale, l'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit majoritairement à l'alcool de la classe la plus élevée.

- ***Fabrication de l'éthanol par fermentation :***

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$

Activité 4 : Les Polyalcools ou Polyols.

4-1- Définition : Un polyalcool est un composé organique comportant plusieurs groupes hydroxyle portés par des atomes de carbone tétraédriques différents.

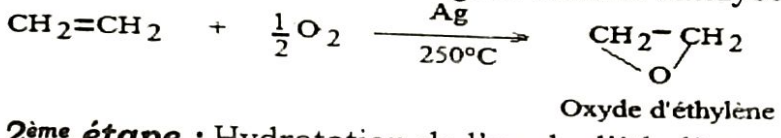
4-2- Exemples :

4-2-1- L'éthane1,2-diol ou glycol :

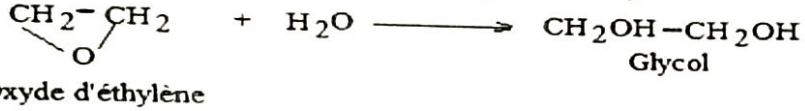
- Formule : $CH_2OH\text{-}CH_2OH$.
- Préparation :

  Le glycol est préparé dans l'industrie en deux étapes :

  1ère étape : Oxydation de l'éthylène à chaud par le dioxygène de l'air en présence d'une toile d'argent comme catalyseur.



  2ème étape : Hydratation de l'oxyde d'éthylène sous haute pression.



- **Utilisations** : Le glycol est utilisé comme antigel (anti congelant), dans les circuits de refroidissement des moteurs et des capteurs solaires, pour la fabrication de polyester utilisé comme fibres textiles et la fabrication d'explosifs : le nitroglycol

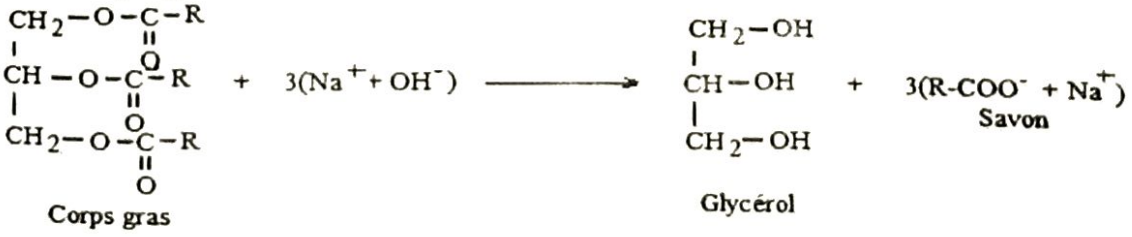
4-2-2- Le propane 1, 2, 3-triol ou glycérol ou glycérine :

- Formule : $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$.
- Préparation :

  Le glycérol s'obtient par hydrolyse des corps gras.



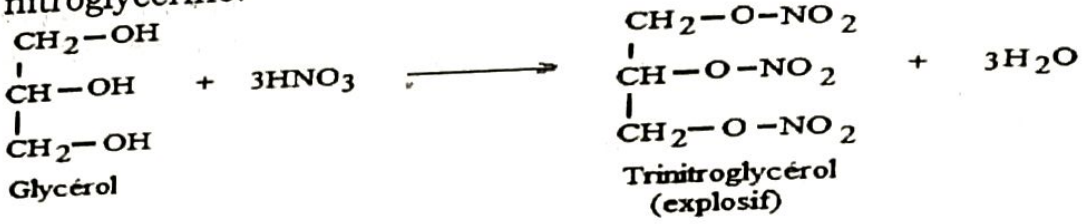
  Le glycérol est également un sous-produit de la saponification des corps gras.

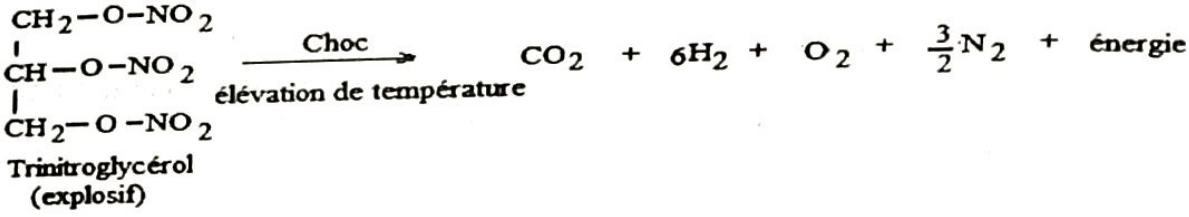


- **Utilisations :**

  Le glycérol est utilisé pour la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques, dans la fabrication de

macromolécules utilisées en peinture, fabrication d'explosifs : la nitroglycérine.





- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1:

On considère la molécule A de formule : CH_3-CH=CH-CHOH-CH_3.

1) A est-elle un alcool ? Justifie ta réponse. Donne son nom en nomenclature officielle.
Donne la formule semi développée d'un isomère de position de A.

2) Quels types d'isomères configurationnels peut présenter A ? Représente- les.

3) On traite A par du dihydrogène en présence d'un catalyseur comme le nickel. Ecris l'équation bilan de la réaction. Nomme le produit B obtenu. Donne une représentation de Newman de l'un des isomères de B en considérant la liaison entre les atomes de carbone C_1– C_2.
On traite B par une solution de dichromate de potassium acidifiée par de l'acide sulfurique. Donne la formule semi développée et le nom du produit C obtenu.

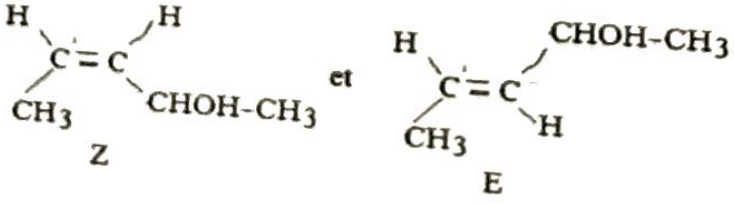
Solution 1 : A : CH_3-CH=CH-CHOH-CH_3.

1)

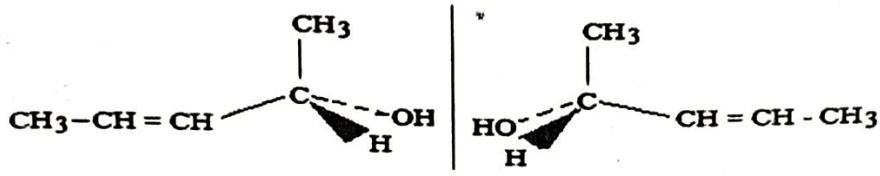
- A est un alcool car sa molécule comporte un groupe hydroxyle OH lié à un atome de carbone tétraédrique.
- Nom : pent-3-ène-2-ol.
- Formule semi-développée d'un isomère de position de A :
  CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2OH.

2) A peut présenter des isomères de configuration du type Z/E aussi bien que des énantiomères.

- Isomères Z/E :



- Enantiomères :



3)

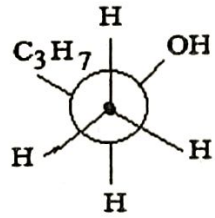
- Equation bilan de la réaction :

$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3$

A B

- Nom de B : pentan-2-ol.

- Une représentation de Newman de B :



4) En traitant B par une solution de dichromate de potassium acidifiée, il sera oxydé et on obtient une cétone de formule : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$: pentan-2-one.

Exercice 2 :

L'hydratation d'un alcène A donne deux composés isomères B et B' dont la composition en masse d'oxygène est 18,2%. L'oxydation de B conduit à un produit C qui réagit avec la D.N.P.H mais ne colore pas le réactif de Schiff. L'oxydation de B' n'a lieu qu'avec rupture de la chaîne carbonée.

a. Détermine les formules semi développées de B, B', C et A. Donne les noms de ces composés.

b. Lequel des deux isomères B ou B' se forme préférentiellement lors de l'hydratation de l'alcène A ?

Solution 2 :

a. Détermination des formules de B, B', C et A :

$C_nH_{2n} + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+2}O$

A B ou B'

$\frac{16}{\%O} = \frac{M_B}{100} \Rightarrow \frac{16}{\%O} = \frac{14n+18}{100} \Rightarrow n = 5$

D'où la formule brute de B et B' : $C_5H_{12}O$;

A : C_5H_{10}

B donne C par oxydation ménagée. C est une cétone, donc A est un alcool secondaire.

B' ne subit pas d'oxydation ménagée, c'est donc un alcool tertiaire.

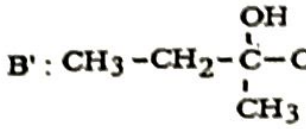
Les formules semi-développées possibles de A sont :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$
$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$
$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$
$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$

Le seul composé qui par hydratation donne un alcool secondaire et un alcool tertiaire est :

A : $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$: 2-méthyl but-2-ène.

D'où : B : $CH_3-CHOH-CH(CH_3)-CH_3$: 3-méthyl butan-2-ol.

B' :  : 2-méthyl butan-2-ol

C : $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$: 3-méthyl butan-2-one.

b. L'isomère qui se forme préférentiellement est B'.

Exercice 3 :

1) On prépare un alcool A par addition d'eau sur un alcène B.
Ecris l'équation bilan de la réaction.

2) La combustion complète de m gramme de A donne une masse m_1 gramme de dioxyde de carbone et m_2 gramme d'eau tel que : $\frac{m_1}{m_2}=\frac{11}{6}$.

a. Ecris l'équation bilan de la réaction de combustion de A.

b. En déduis les formules brutes de A et B.

c. Ecris les formules semi développées possibles de A et B.

3) On chauffe un mélange renfermant 1 mol d'acide éthanoïque et 1 mol de l'alcool essentiellement obtenu lors de l'hydratation de l'alcène B.
Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme l'ester obtenu.
On donne : M(H) = 1g/mol ; M(C) = 12g/mol ; M (O) = 16g/mol.

Solution 3:

1) Equation-bilan de la réaction :

$$\underset{B}{C_nH_{2n}} + H_2O \longrightarrow \underset{A}{C_nH_{2n+2}O}$$

2)

a. Equation-bilan de la réaction de combustion :

$$C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

b.

- Valeur de n :

$m_{CO2} = m_1$; $m_{H2O} = m_2$ tel que : $\frac{m_1}{m_2}=\frac{11}{6}$.

$m_1 = 44n$ et $m_2 = 18(n+1) = 18n + 18$

$$\Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{44n}{18n+18} = \frac{11}{6} \Rightarrow \quad n = 3.$$

- Formules brutes de A et B :
  A : C_3H_8O et B : C_3H_6.

c.
- Formules semi-développées de A:
  CH_3-CH_2 -CH_2OH : propan-1-ol
  CH_3-CHOH-CH_3 : propan-2-ol
- Formule semi-développée de B:
  CH_3-CH=CH_2.

3) Equation-bilan de la réaction :
CH_3-COOH + CH_3-CHOH-CH_3 → CH_3-COO-CH(CH_3)-CH_3 + H_2O
- Nom de l'ester : CH_3-COO-CH(CH_3)-CH_3 : éthanoate de 1-méthyl éthyle ou éthanoate d'isopropyle

Exercice 4 : Identification D'alcools.

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

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

a. Ecris la formule semi développée de chacun des alcools cités ci-dessus. Précise leur classe.

b. Peut-on déterminer la nature de l'alcool contenu dans le flacon (a) avec les résultats du test réalisé avec la solution de dichromate de potassium ? Justifie.

c. Afin de poursuivre l'identification du contenu des flacons, on chauffe légèrement les solutions vertes obtenues après réaction des alcools contenus dans les flacons (b) et (c). On fait arriver les vapeurs des substances organiques qui se dégagent dans une solution de réactifs de Fehling à l'ébullition, le produit organique venant du flacon (c) donne un précipité rouge brique alors que celui venant du flacon (b) ne provoque pas de réaction.
Attribue chaque alcool au flacon qui le contient.

d. Ecris l'équation bilan de la réaction de l'ion dichromate en milieu acide avec l'alcool contenu dans le flacon (b).

e. Ecris l'équation bilan de la réaction du permanganate de potassium en milieu acide avec l'alcool contenu dans le flacon (c).

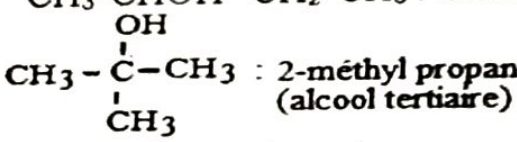
On donne :
ion dichromate : $Cr_2O_7^{2}$ (coloration orange en solution aqueuse) ;
Ion chrome (III) : Cr^{3+} (coloration verte en solution aqueuse).

Solution 4 :

a. Formules semi-développées et classe des alcools :

CH_3-CH_2 -CH_2-CH_2OH : butan-1-ol (alcool primaire)

CH_3-CHOH -CH_2-CH_3 : butan-2-ol (alcool secondaire)



: 2-méthyl propan-2-ol (alcool tertiaire)

b. On peut déterminer la nature de l'alcool contenu dans le flacon (a) car il n'est pas oxydé : c'est donc un alcool tertiaire.

c. Attribution des alcools aux flacons :

Flacon (a) : méthyl propan-2-ol.

Flacon (b) : butan-2-ol ;

Flacon (c) : butan-1-ol.

d. Equation bilan de la réaction de lion dichromate avec le contenu de (c):

$3CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Exercice 5 :

1) La combustion complète de 3,6g d'un composé organique B de formule brute C_xH_yO, donne de l'eau et un volume V = 4,48L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de ce composé est2,48. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire vaut 22,4L.mol^1.

a. Donne l'équation bilan de cette combustion

b. Quelles sont les valeurs de x et y ?

c. Quelle est la formule brute de ce composé ?

2) Quelques expériences réalisées avec le composé B ont permis d'établir sa structure. Si on verse quelques gouttes de la substance B dans un tube à essai contenant de la D.N.P.H, on obtient un précipité jaune. Quels sont les noms et les formules semi développées que l'on peut envisager pour le liquide B ?

3) Une solution de dichromate de potassium en milieu acide est réduite par le composé B. A quelle famille de produits organiques B appartient –il ? Indique le(s) nom(s) que l'on peut retenir.

4) Le composé B est en fait l'isomère à chaîne linéaire. Indique la formule semi développée et le nom du corps organique C obtenu dans la réaction de B avec la solution de dichromate de potassium. Ecris l'équation bilan de la réaction permettant d'obtenir le composé C.

5) Le liquide B provient de l'oxydation ménagée d'un alcool A.

a. Précise le nom, la classe et la formule semi développée de A.

b. Trouve et nomme tous les isomères alcools de A.

c. Un de ces isomères est optiquement actif. Lequel ? Justifie ton choix.

Ce composé peut-il réagir avec le permanganate de potassium ? Si oui, écris les demi-équations redox et l'équation bilan de cette réaction.
On donne : M(H) = 1g/mol ; M(C) = 12g/mol ; M (O) = 16g/mol.

Solution 5 :

1)

a. Equation bilan de la combustion:

$$C_xH_yO + (x + \frac{y}{4} - \frac{1}{2})\,O_2 \rightleftharpoons x\,CO_2 + \frac{y}{2}\,H_2O$$

B

b. Valeurs de x et y:

$n_B = \frac{n_{CO_2}}{x} \Rightarrow \frac{m_B}{M_B} = \frac{V_{CO_2}}{xV_0} \Rightarrow x = \frac{V_{CO_2}.M_B}{m_B.V_0}$

avec $M_B = 29d$

A.N : $d = 2,48 \Rightarrow M_B = 71,92 g.mol^{-1}$.

$m_B = 3,6g$; $V_{CO2} = 4,48L$; $V_0 = 22,4L.mol^{-1}$.

D'où : x = 4

B : C_xH_yO : Ainsi : $M_B = 12x + y + 16 = 71,92$ avec x = 4. Donc : y=8.

La formule brute de B est alors : C_4H_8O.

2) B donne un précipité jaune avec la D.N.P.H ; B est alors un aldéhyde ou une cétone. D'où les formules semi-développées possibles de B :

CH_3-CH_2-CH_2-CHO : butanal

CH_3-CH(CH_3)-CHO : 2-méthyl propanal

CH_3-CH_2 -CO-CH_3 : butanone

3) B réduit la solution de dichromate de potassium, B est donc un aldéhyde.

- Les noms que l'on peut retenir alors sont : Butanal et méthyl propanal.

4) B est l'isomère à chaîne linéaire, soit : CH_3-CH_2-CH_2-CHO : butanal

- Formule semi développée de et nom de C :
  CH_3-CH_2-CH_2-COOH : acide butanoïque.
- Equation bila de la réaction permettant d'obtenir C :

$$3CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

B C

5)

a. Formule semi développée et nom de A:

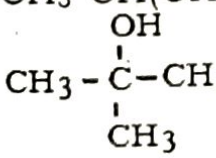
A: CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH : butan-1-ol.

b. Isomères alcools de A:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH : butan-1-ol

CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 : butan-2-ol

CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH : methyl propan-1-ol



: 2-méthyl propan-2-ol (alcool tertiaire)

c.

- L'isomère optiquement actif est le butan-2-ol car il possède un carbone asymétrique.
  CH_3-CH^*OH-CH_2-CH_3 : butan-2-ol
- Ce compose peut réagir avec le permanganate de potassium.
- Demi-équations redox et équation bilan :
  $(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)x2$
  $(CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2H^+ + 2e^-)x5$

bilan : $5CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2MnO_4^- \longrightarrow 5CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

Exercice 6 : Etude de l'Alcool Amylique.

L'alcool amylique est un composé couramment utilisé en synthèse, en particulier pour la synthèse de l'arôme de banane, lui-même utilisé pour parfumer des médicaments et des boissons.

La formule brute de l'alcool amylique est de la forme $C_nH_{2n+2}O$. Deux des isomères de l'alcool amylique, notés A et B, ont la même chaîne carbonée et sont des alcools primaires. L'isomère A est optiquement actif ; l'isomère B peut réagir avec l'acide éthanoïque pour donner un ester ayant une odeur de banane.

1) On procède à l'oxydation ménagée d'une masse m = 1,72g de l'isomère B par un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium. Le produit obtenu est dissout dans de l'eau distillée. On obtient alors une solution S de volume V = 375ml.
En présence d'un indicateur coloré approprié, on dose un volume V_a=10ml de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2{,}9.10^{-2}mol.l^{-1}$. Le virage de l'indicateur a lieu lorsqu'on a versé un volume V_b = 18ml de la solution d'hydroxyde de sodium.

a. Détermine la concentration C_a de la solution S.
b. En déduis la masse molaire et la formule brute de l'alcool amylique.
c. La molécule de A contient un atome de carbone asymétrique.
Qu'appelle t- on atome de carbone asymétrique ?
Ecris la formule semi développée de A ; donne le nom de ce composé.
d. Ecris la formule semi développée de B ; donne son nom.

2) En présence d'acide sulfurique et en chauffant en reflux, on fait réagir 16g d'acide éthanoïque avec 6g de l'isomère B. Le composé organique formé a une masse m' = 7g.

a. Précise le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.
b. Ecris l'équation bilan de la réaction, nomme le composé organique obtenu.

c. Le mélange initial est–il dans les proportions stœchiométriques ? Sinon précise le réactif limitant, justifie.

d. Calcule le rendement de la réaction.

Données : C = 12 g.mol^{-1} ; O =16 g.mol^{-1} ; H = 1 g.mol^{-1}.

Solution 6 :

1) $C_nH_{2n+2}O$:(A et B alcools I).

$S\begin{cases} m_B = 1,72g \\ V_T = 375mL \\ V_a = 10mL, C_a = ? \end{cases}$; Solution de base (NaOH)

$\begin{cases} C_b = 2,9.10^{-2}mol.L^{-1} \\ V_b = 18mL \end{cases}$;

a. Déterminons la concentration Ca de la solution S :

A l'équivalence acido-basique : $C_aV_a = C_bV_b \Rightarrow C_a = \frac{C_bV_b}{V_a}$.

AN : $C_b = 2,9.10^{-2}.L^{-1}$, $V_b = 18.10^{-3}L$, $V_a = 10.10^{-3}L$.

D'où : $C_a = 5,22.10^{-2}mol.L^{-1}$.

b. Déduisons la masse molaire et la formule brute de l'alcool amylique :

Ecrivons l'équation de l'oxydation de B :

$5RCH_2OH + 4M_nO_4^- + 12H^+ \rightarrow RCOOH + 4M_n^{2+} + 11H_2O$.

D'après l'équation bilan : n(alcool B) = n(acide) = n_a.

$\begin{cases} n_B = n_a = C_aV_a \\ M(B) = \frac{m(B)}{n_B} \end{cases} \Rightarrow M(B) = \frac{m(B)}{C_aV_T}$.

AN : $m(B) = 1,72g$, $C_a = 5,22.10^{-2}mol.L^{-1}$, $V_T = 375.10^{-3}L$.

D'où : M(B) = $88mol.L^{-1}$.

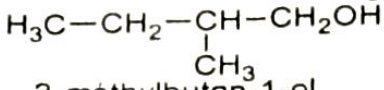
- **La formule brute de B :**

$M(C_nH_{2n+2}O) = 88 \Rightarrow 14n+18 = 88 \Rightarrow n=5$. Donc : $C_5H_{12}O$.

c.

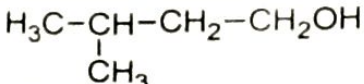
* Définition du carbone asymétrique : (Voir cours).

* La formule semi-développée et le nom de A :



2-méthylbutan-1-ol

d. La formule semi-développée et le nom de B :

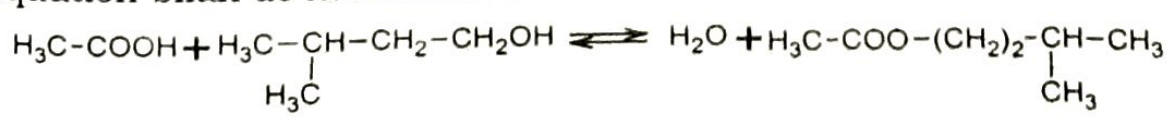


3-méthylbutan-1-ol

2) $m(CH_3COOH) = 16g$; m(B) = 6g, m(ester) = $m' = 7g$.

a. Rôle de l'acide sulfurique: C'est un catalyseur.

b. Equation bilan de la réaction :



Nom du composé organique : Ethanoate de 3-méthylebutyle.

c. Vérifions si le mélange initiale est stœchiométrique :
Calculons les quantités de matières des réactifs :

$n(acide) = \frac{m(acide)}{M(acide)} = \frac{16}{60} \Rightarrow n(CH_3COOH) = 0,27mol.$

$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)} = \frac{6}{88} \Rightarrow n(B) = 0,068mol$

$n(CH_3COOH) > n(B)$: Le mélange initiale n'est pas stœchiométrique et le réactif limitant est l'alcool B.

d. Calcul du rendement de la réaction :

$r = \frac{m_r}{m_{th}}$ avec : $\begin{cases} m_r : \textbf{masse d'ester réellement formée} \\ m_{th} : \textbf{masse d'ester théoriquement formée} \end{cases}$

Calcul de la masse théorique d'ester (On utilise le réactif limitant) :
D'après l'équation bilan :

$n(B) = n(ester) \Rightarrow \frac{m(B)}{M(B)} = \frac{m(th)}{M(ester)} \Rightarrow m_{th} = \frac{m(B).M(ester)}{M(B)}$.

AN : m(B) = 6g, M(ester) =130g/mol, M(B) = 88g/mol, m_r = 7g.
D'où : $m_{th} = 8,86g$ et r = 0,79 soit 79%.

Exercice 7 :

1) L'oxydation d'un mono alcool saturé X donne un aldéhyde Y. L'oxydation de 0,86g de Y par un excès de nitrate d'argent ammoniacal donne un dépôt d'argent de masse 2,16g.
Détermine les formules de X, Y et celle de l'acide formé tout en les nommant.

2)

a. Ecris les formules semi développées de tous les isomères de position de X.

b. Parmi les isomères, quels sont ceux dont les molécules sont chirales ?

3) Sachant que l'oxydation de X qui a donné 0,86g de Y admet un rendement de 90%, calcule la masse de X utilisée pour réaliser cette opération.
On rappelle que le nitrate d'argent ammoniacal se comporte comme l'hydroxyde d'argent au cours de la réaction.
On donne : M(H) = 1g/mol ; M(C) = 12g/mol ; M (O) = 16g/mol ; M(Ag) = 108g/mol.

Solution 7 :

1) Formules de X, Y et celle de l'acide :

R-CHO + 2AgOH → R-COOH + 2Ag + H_2O

Y

$\frac{n_1}{1} = \frac{n_{Ag}}{2} \Rightarrow \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_{Ag}}{2M_{Ag}}$ (1)

R a pour formule : $R = C_nH_{2n+1}$. D'où : $Y = C_nH_{2n+1}$-CHO.
La masse molaire de Y vaut alors : $M_1 = 14n+30$.
La relation (1) devient : $\frac{0,86}{14n+30} = \frac{2,16}{108.2} \Rightarrow n = 4 \Rightarrow R = C_4H_9$-

D'où les formules et les noms de :

Y : C_4H_9-CHO : pentanal ;

X : C_4H_9-CH_2OH : pentan-1-ol.

Acide carboxylique : C_4H_9-COOH : acide pentanoïque.

2)

a. Formules semi développées de tous les isomères de position de X:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH : pentan-1-ol

CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3 : pentan-2-ol

CH_3-CH_2-CHOH -CH_2-CH_3 : pentan-3-ol

b. La molécule chirale est : CH_3-*CHOH-CH_2-CH_2-CH_3.

3) Equation-bilan de la réaction d'oxydation de X :

$$C_4H_9\text{-}CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_4H_9\text{-}CHO + H_2O$$

- Masse pratique de X (=masse de X pur) :

$$\frac{n_Y}{1} = \frac{n_Y}{1} \Longrightarrow \frac{m_Y}{M_Y} = \frac{m_Y}{M_Y} \Longrightarrow m_X = \frac{M_X.m_Y}{M_Y}$$

AN : $m_Y = 0,86g$; $M_X = 88g.mol^{-1}$; $M_Y = 86g.mol^{-1}$.

D'où : $m_X = m_{Xpur} = 0,88g$.

- Masse de X utilisé :

$$r = \frac{m_{X_{pur}}}{m_{X_{impur}}} \Longrightarrow m_{Ximp.} = \frac{m_{X_{pur}}}{r}.$$

A.N : $m_Y = 0,86g$; $r = 90\% = 0,90$. D'où : $m_{X_{impur}} = 0,98g$.

Exercice 8 :

La combustion complète de 0,5000g d'une substance organique A formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène produire 0,6081g d'eau et 1,1905g de dioxyde de carbone.

1) Quelle est la composition centésimale de cette substance ?

2) Quelle est sa formule brute si sa densité de vapeur par rapport à l'air est 2,56.

3) Trouve tous les alcools isomères et les nommer.

4) L'oxydation ménagé de A par une solution acidifiée de permanganate de potassium ($KMnO_4$) conduit à un composé B. B donne un précipité jaune en présence de la DNPH, mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. Quelles sont les natures de B et A. En déduis la formule semi-développée de A.

5) A présente-t-il des stéréo-isomères de configuration ? Pourquoi ? Donne les représentations spatiales.

6) Ecris les équations bilan des réactions d'oxydoréduction entre A et les oxydants suivants : $KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7$; O_2.

Solution 8 :

Données : $m(A) = 0,5000g$, $m(H_2O) = 0,6081g$, $m(CO_2) = 1,1905g$.

1) La composition centésimale massique :

- $\begin{cases} \%C = \frac{100.m_C}{m(A)} \\ m_C = \frac{12.m(CO_2)}{44} \end{cases} \Rightarrow \%C = \frac{300.m(CO_2)}{11.m(A)}$. Donc %C = 64,94.
- $\begin{cases} \%H = \frac{100.m_H}{m(A)} \\ m_H = \frac{2.m(H_2O)}{18} \end{cases} \Rightarrow \%H = \frac{100.m(H_2O)}{9.m(A)}$. Donc %H = 13,51.
- La étant formée seulement des éléments carbone, hydrogène et oxygène, on en déduit :
  %C + %H + %O = 100 $\Rightarrow$ %O = 100 – (%C + %H).
  AN : %O = 21,55.

2) La formule brute du composé A :
$d = \frac{M}{29} \Rightarrow$ M = 29.d donc M = 74,24$g.mol^{-1}$.
A($C_xH_yO_z$) : $\frac{12.x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$. AN x=4, y=10, z=1.
La formule est donc : $C_4H_{10}O$.

3) Les formules semi-développées possibles :

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2OH$ butan-1-ol

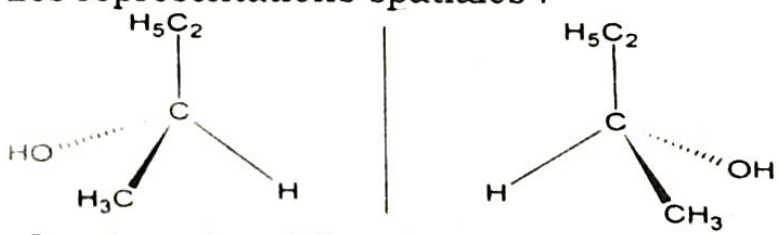
$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$ 2-méthylpropan-1-ol

$H_3C-CH_2-CHOH-CH_3$ butan-2-ol

$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}-CH_3$ 2-méthylpropan-2-ol

4) A s'oxyde en B.
- Nature des composés A et B :
  B réagit avec la DNPH mais pas avec la liqueur de Fehling, donc :
  B est une cétone et A est un alcool secondaire.
- Déduction de la formule semi-développée de A :
  A : CH_3-CHOH-CH_2-CH_3

5)
- A présente des stéréo-isomères de configuration parce qu'il contient un carbone asymétrique. CH_3-*CHOH-CH_2-CH_3.
- Les représentations spatiales :



6) Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction :
* $5CH_3$-CHOH-CH_2-CH_3+$2MnO_4^-$+$6H^+$→$5CH_3$-CO-CH_2-CH_3 +$2Mn^{2+}$+$8H_2O$
* $3CH_3$-CHOH-CH_2-CH_3 +$Cr_2O_7^{2-}$+$8H^+$→$3CH_3$-CO-CH_2-CH_3+$2Cr^{3+}$+$7H_2O$
* CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 + ½ O_2 → CH_3-CO-CH_2-CH_3 + H_2O.

Exercice 9 : Hydratation d'un alcène.

1) Un alcène A subi une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools B et B' (B en quantité prépondérante). Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier.

B et B' sont mis en présence d'un oxydant : B n'est pas oxydé alors que B' S'oxyde en un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff.
Précise la classe des deux alcools B et B' ; en déduis la formule de l'alcène A sachant que celui-ci contient cinq carbones.
Le rendement global de passage de A à D est 8%. Calcule la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10g de D.

2) A côté de D, on note la présence d'un composé organique à fonction acide E. Précise la formule et le nom de E. 2,04g de E et 0,80g d'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole. Cette expérience permet-elle de vérifier la formule brute de E ?

Solution 9 :

1)

- **Classe des deux alcools:**

L'alcool B ne subit pas d'oxydation ménagée : B est donc un alcool tertiaire.
L'oxydation de B' donne un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff : D est donc un aldéhyde et B' un alcool primaire.

- **Formule de l'alcène A :**

a. L'hydratation de A donne un alcool primaire et un alcool tertiaire. L'un des carbones doublement lié est donc en bout de chaîne et l'autre porte une ramification. D'où la formule semi-développée de A : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{=}CH_2$.

b. Masse de l'alcène nécessaire pour préparer 10g de D :

$$\underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{=}CH_2} + H_2O \longrightarrow \underset{B'}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH}$$

$$\underset{B'}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{D}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CHO} + H_2O$$

$$\underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{=}CH_2} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{D}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CHO}$$

La relation stœchiométrique donne : $n_A = n_D$

$\frac{m_D}{M_D} = \frac{m_A}{M_A} \Longrightarrow m_A = \frac{M_A.m_D}{M_D}$

AN : $M_A = 70g.mol^{-1}$; $M_D = 86g.mol^{-1}$; $m_D = 10g$

D'où : $m_A = 8,14g$.

Cette masse correspond à la masse du produit A pur appelée masse pratique m_P.

- **Masse de F impure obtenue :**

La masse d'alcène nécessaire, appelée masse théorique ($m_{th.}$) est telle que :

Rendement : $r = \frac{m_P}{m_{th.}} \Longrightarrow m_{th.} = \frac{m_P}{r}$

A.N : $m_A = 8,14g = m_P$; $r = 8\% = 0,08$

D'où : $m_{th} = 101,74g$.

2)

- **Formule et nom de l'acide E :**

Si l'oxydant est en excès, l'aldéhyde s'oxyde à son tour pour donner un acide carboxylique E de formule : CH_3-CH_2-$CH(CH_3)$-COOH : acide 2-méthyl butanoïque.

- Vérification de la formule de E :

E et l'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole, on a alors :

$n_E = n_{soude} \Rightarrow \frac{m_E}{M_E} = \frac{m_S}{M_S} \Rightarrow M_E = \frac{M_S.m_E}{m_S}$

AN : $M_S = 40g.mol^{-1}$; $m_E = 2,04g$; $m_S = 0,80g$

D'où : $M_E = 102g.mol^{-1}$.

La formule générale des acides carboxylique est $C_nH_{2n}O_2$.

D'où : $M_E = 14n + 32 = 102 \Rightarrow n = 5$.

La formule brute de l'acide est donc : $C_5H_{10}O_2$ qui correspond bien à la formule brute de la formule semi-développée trouvée en haut : cette expérience permet donc de vérifier la formule de E.

Exercice10 : Identification de composes.

Un hydrocarbure oxygéné A contient un atome d'oxygène par molécule. La combustion complète d'une masse m de A produit 1,47g de gaz carbonique et 0,60g d'eau. La densité de vapeur de A vaut 2,96.

1) Détermine la formule brute de A.

2) Trouve la formule semi-développée de tous les isomères du composé A sachant que A donne un précipité jaune avec la DNPH.

3) L'oxydation de A par une solution de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) donne un composé B à chaine linéaire, ayant des propriétés acides.

a. Identifie A et B. Nomme les.

b. Ecris les demi équations électronique et l'équation bilan de la réaction.

4) L'un des composés trouvés dans la deuxième question est à la fois isomère de fonction et de chaine du composé A. Ce composé sera noté D.

a. Identifie ce composé D. Nomme le.

b. Donne la formule développée, le nom et la classe de l'alcool qui donne D par oxydation.

c. Une solution de cet alcool peut-elle être optiquement active ? Justifie.

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

Solution 10 : Donnés : $A(C_xH_yO)$, $m(CO_2)=1,47g$, $m(H_2O)=0,60g$, d = 2,96.

1) Détermination de la formule brute de A :

$m_C = \frac{12.m_{CO_2}}{44} = 0,40g$; $m_H = \frac{2.m_{H_2O}}{18} = 0,07g$.

La loi des proportions définies permet d'écrire : $\frac{12.x}{m_C} = \frac{y}{m_H}$ (1) ;

Exprimons la masse molaire : $M(C_xH_yO)=12.x+y+16=29.d$ (2) ;

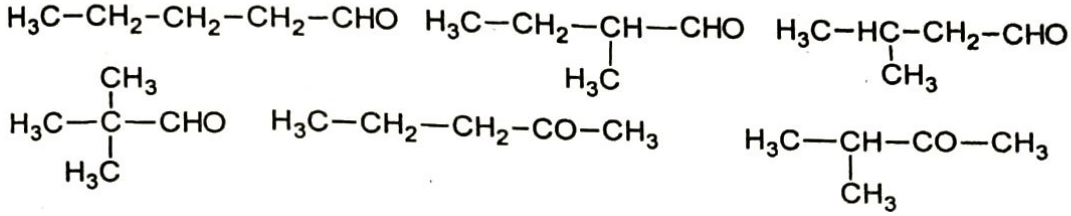
Formons un système avec les équations (1) et (2) :

$$\begin{cases} \frac{12.x}{0,40} = \frac{y}{0,07} \\ 12.x + y + 16 = 86 \end{cases}$$

La résolution donne : x=5 et y=10. La formule est : $C_5H_{10}O$.

2) Les formules semi-développées des isomères de A :

Puisque le composé A donne un test positif avec la DNPH alors, A est un aldéhyde ou une cétone. Ses formules semi-développées sont donc :



3)

a. Identification et nom des composés A et B :

B est un acide carboxylique à chaine carbonée linéaire donc A est un aldéhyde à chaine carbonée linéaire aussi :

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$ (A), pentanal

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ (B), acide pentanoïque

b.

* Les demi-équations électroniques :

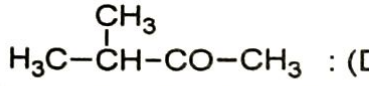
$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2C_r^{3+} + 7H_2O \ (1) \\ A + H_2O \rightarrow B + 2H^+ + 2e^- \qquad (2) \end{cases}$$

* L'équation bilan de la réaction : En ajoutant les équations (1) et (2) on obtient l'équation bilan de la réaction:

$$3A + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3B + 2C_r^{3+} + 4H_2O.$$

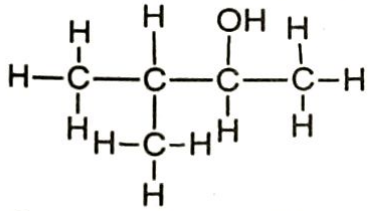
4) D est isomère de chaine et de fonction de A :

a. Identification et nom de D :



: (D) 3 -méthylbutanone

b. Formule développée, nom et classe de l'alcool :



Alcool secondaire

3 - méthylbutan -2 -ol

c. Activité optique d'une solution de l'alcool : Oui une solution de cet alcool peut être optiquement active parce que la molécule possède un carbone asymétrique, elle est donc chirale.

- AMINES -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définition - Formule et Structure.

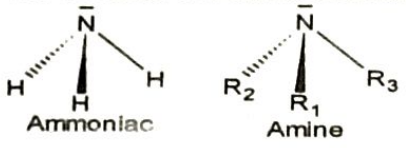
1-1- Définition et formule : On appelle amine un composé azoté qui dérive formellement de l'ammoniac par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniac (NH_3) par un ou plusieurs radicaux alkyles (R-) ou aryles (C_6H_5-).

* Leur formule générale est R-NH_2.
* La formule brute générale des amines à chaîne carbonée saturée est C_nH_{2n+1}-NH_2 ou $\boldsymbol{C_nH_{2n+3}N}$ avec n ∈ IN*.
  Exemple : - pour n = 1, on a : CH_3-NH_2 ;
  Pour n = 2 on a : C_2H_5-NH_2 ou CH_3-CH_2-NH_2

1-2- Structure :

La couche externe de l'atome d'azote comporte un doublet d'électrons libres et trois électrons célibataires. Il peut ainsi établir trois liaisons de covalence avec trois autres atomes, et il lui reste le doublet libre représenté sur l'atome d'azote par un tiret (-) ou par deux points (..). Ce doublet libre fait des amines des réactifs nucléophiles.

Dans une amine, l'atome d'azote et les trois atomes qui lui sont liés, sont au sommet d'un tétraèdre.



Activité 2 : Classes d'Amines, Nomenclature.

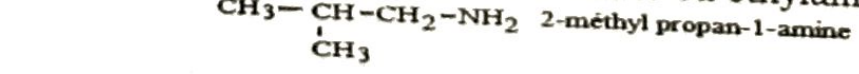
2-1- Classes :

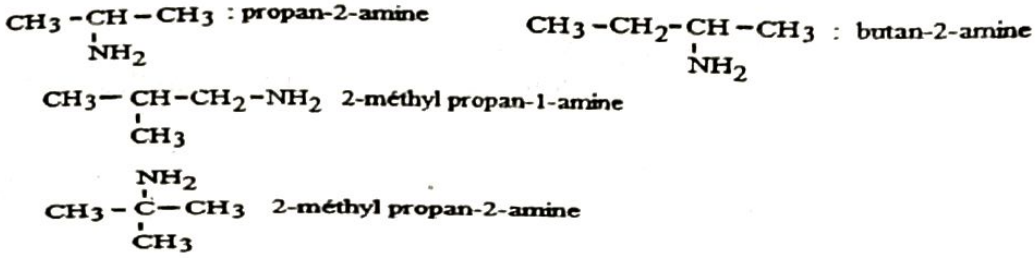
Selon le nombre de groupes carbonés portés par l'atome d'azote, on distingue trois classes d'amines :

* Les amines primaires de formule générale R-$\boldsymbol{NH_2}$.
  Exemple : CH_3-NH_2
* Les amines secondaires : R_1-NH-R_2.
  Exemple : CH_3-NH-CH_3
* Les amines tertiaires : $(R_1R_2R_3)N$,
  Exemple : $(CH_3)_3NH$

2-2- Nomenclature :

* ***Amine primaire :*** Leur nom s'obtient à partir de celui des alcanes en remplaçant le « e » final par la terminaison « amine » précédée, si nécessaire, par le numéro du carbone fonctionnel.
  CH_3-NH_2 : méthanamine ou méthylamine.
  CH_3-CH_2-NH_2 : éthanamine ou éthylamine.





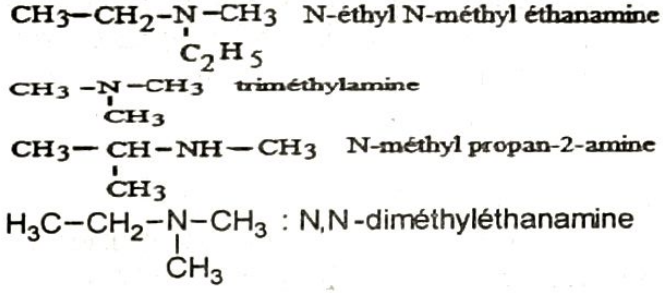
* ***Amines secondaires et tertiaires :***

- On cherche d'abord le groupe R qui a la plus longue chaîne carbonée. A partir de cette chaîne, on forme le nom de l'amine primaire correspondante.
- Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont donnés avant celui de l'amine, précédés de la lettre « N- » pour indiquer qu'ils sont liés à l'atome d'azote, ou de N,N-di.. pour les amines tertiaires dont les substituants sont identiques.

  N.B : Pour les amines tertiaires les substituants portés par l'atome d'azote doivent être nommés par ordre alphabétique.

  Exemple : CH_3-CH_2-NH-CH_3 : N-méthyl éthanamine ou N-méthyl éthylamine

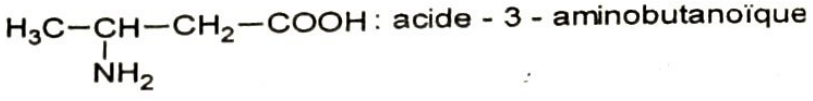
  CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3 : N-éthyl éthylamine ou diéthylamine



Remarque :

* Dans le cas où il y a plusieurs fonctions chimiques dans une molécule et la fonction amine n'est pas prioritaire, on la désigne par le suffixe « amino ».

* Ordre de priorité de quelques fonctions chimiques :
Acide carboxylique – Aldéhyde (oxo) – cétone (oxo) – alcool (hydroxy) – amine (amino) – liaison multiple.



Activité 3 : Caractère Basique et Nucléophile.

3-1-Caractère basique :

3-1-1-Action d'un proton : Le doublet libre de l'atome d'azote lui permet de capter un proton H^+ : les amines sont donc des bases.

$R-\bar{N}H_2 + H^+ \longrightarrow R-NH_3^+$.

3-1-2- Ionisation en solution aqueuse :

En solution aqueuse, les amines sont le siège d'une réaction acido-basique limitée.

$R\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}NH_3^+ + OH^-$

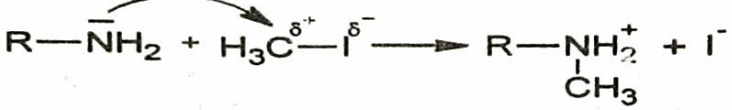
$R\text{-}NH\text{-}R' + H_2O \longrightarrow R\text{-}NH_2^+\text{-}R' + OH^-$

$RR'R''N + H_2O \longrightarrow RR'R''NH^+ + OH^-$

3-2- Caractère nucléophile : Action des halogénures d'alkyles sur les amines (= réaction d'Hoffman).

Un centre riche en électrons est appelé centre nucléophile. Dans les amines l'atome d'azote portant un doublet d'électrons libres constitue un centre nucléophile : les amines sont donc des réactifs nucléophiles.

La formule générale des halogénures d'alkyles est R-X où X est un atome d'halogène (Cl, I, Br ou F).



Activité 4 : Préparation et Utilisation.

4-1- Préparation : Il existe deux méthodes de préparation des amines.

4-1-1- Méthode d'Hofmann : Cette méthode est basée sur le caractère nucléophile des amines et de l'ammoniac. Elle consiste à faire réagir à chaud un halogénure d'alkyle sur de l'ammoniac ou sur une amine vers 300°C. On obtient un mélange des trois classes d'amine.

$R\text{-}X + NH_3 \longrightarrow R\text{-}NH_2 + HX.$

$R\text{-}X + R\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}R + HX$

$R\text{-}X + R\text{-}NH\text{-}R. \longrightarrow (R)_3X + HX$

Avec les amines tertiaires, on obtient des sels d'ammoniac tétra substitués appelés sels d'ammonium quaternaires très stables.

$R\text{-}X + (R)_3N \longrightarrow (R)_4N^+ + X^-.$

Exemple: $C_2H_5\text{-}I + NH_3 \longrightarrow C_2H_5\text{-}NH_2 + HI$

Iodoéthane

4-1-2- Méthode de Sabatier :

C'est l'action d'un alcool sur l'ammoniac vers 300°C en présence de thorine (ThO_2). Comme avec la méthode d'Hofmann on obtient un mélange d'amines.

$R\text{-}OH + NH_3 \longrightarrow R\text{-}NH_2 + H_2O.$

$R\text{-}OH + R\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}R + H_2O.$

$R\text{-}OH + R\text{-}NH\text{-}R \longrightarrow (R)_3N + H_2O.$

Exemple: $C_2H_5\text{-}OH + NH_3 \longrightarrow C_2H_5\text{-}NH_2 + H_2O$

4-2- Utilisations :

Les amines interviennent dans la synthèse de beaucoup de composés dont : les médicaments et les fibres textiles de haute qualité (les nylons).

Ils sont utilisés aussi dans la fabrication de produits phytosanitaires (éthanamine), de colorants (l'éthanamine et l'aniline ($C_6H_5\text{-}NH_2$)).

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

L'analyse d'un échantillon d'une amine a fourni les pourcentages en masse suivants :%C = 61,02 ; %H = 15,25.

1)

a. En déduis la formule brute de cette amine.

b. Donne les différentes formules semi développées possibles et nomme- les.

2) On considère l'amine secondaire A. Ecris l'équation – bilan de la réaction qui accompagne la dissolution de cette amine dans l'eau. Quelle propriété des amines cette réaction met- elle en évidence ?

3) On fait agir l'iodo éthane sur A.

a. Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme le composé obtenu.

b. Quelle propriété des amines cette réaction met-elle en évidence ?

On donne : M(H) = 1 g/mol ; M (C) = 12 g/mol ; M(N) = 14 g/mol.

Solution 1 :

1)

a. Formule brute de l'amine :

%N = 100 – (%C + %H) = 100 – (61,02 + 15,25) $\Rightarrow$ %N = 23,73%

D'après la loi des proportions définies, on a :

$\frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$ avec t = 1 $\Rightarrow$ $M = \frac{1400}{23,73} = 59 g.mol^{-1}$.

La formule brute générale des amines est : $C_nH_{2n+3}N$.

M = 14n + 17 = 59 $\Rightarrow$ n = 3

D'où la formule brute de l'amine : C_3H_9N.

b. Les différentes formules semi-développées et noms :

$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$: propan-1-amine.

$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$: propan-2-amine

$CH_3-CH_2-NH-CH_3$: N-méthyl éthanamine.

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$ triméthylamine

2) A : $CH_3-CH_2-NH-CH_3$

- Equation bilan de la dissolution de A dans l'eau:

$CH_3-CH_2-NH-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2^+-CH_3 + OH^-$

Cette réaction met en évidence le caractère basique des amines.

3)

a. Equation bilan de la réaction de A avec l'iodoéthane :

$$CH_3-CH_2-NH-CH_3 + C_2H_5I \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}-CH_3 + HI$$

Nom du composé obtenu :

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}-CH_3$ **N-éthyl N-méthyl éthanamine**

b. Cette réaction met en évidence le caractère nucléophile des amines.

Exercice 2 :

Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée, on soumet à l'analyse 15g de cette amine ; on obtient 2,9g d'azote.

1) Détermine la masse molaire de l'amine et en déduis sa formule brute.

2) Donne les différentes formules semi développées possibles en se limitant aux amines primaires et tertiaires. Nomme-les et précise leur classe.

3) L'amine en question ne réagit pas avec les chlorures d'acyles. Quel est le nom de cette amine ?

4) Par action de l'iodométhane sur cette amine on obtient un précipité. Ecris l'équation bilan de la réaction et indique la propriété des amines mise en jeu dans cette réaction.

On donne : M(C) = 12g.mol^{-1} ; M(H) = 1g.mol^{-1} ; M(N) = 14g.mol^{-1}.

Solution 2 :

1)

- Masse molaire de l'amine :

  La formule brute générale des amines est : $C_nH_{2n+3}N$

  La loi des proportions définies donne :

  $\frac{14t}{m_N} = \frac{M}{m_A}$ avec t = 1

  $\Rightarrow M = \frac{14m_A}{m_N}$. A.N : m_A = 15g ; m_N = 2,9g. D'où : M = 72g.mol^{-1}.

- Formule brute de A :

  Elle est de la forme : $C_nH_{2n+3}N$

  M = 14n + 17 = 72 $\Rightarrow$ n = 4. D'où la formule brute de A : $C_4H_{11}N$.

2) Formules semi-développées et noms des amines primaires et tertiaires possibles :

- Amines primaires :

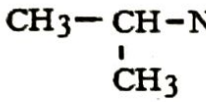
  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: butan-1-amine.

  $CH_3-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$: **butan-2-amine**

  $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-NH_2$ **2-méthyl propan-1-amine**

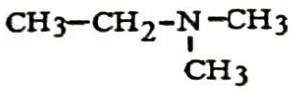
  $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}}-CH_3$ **2-méthyl propan-2-amine**

- Amines secondaires :
  CH_3-CH_2- CH_2-NH-CH_3 : N-méthyl propanamine
  CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3 : diéthylamine

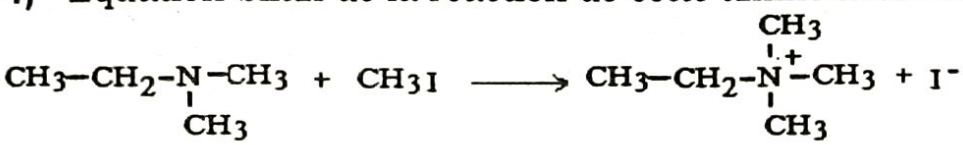


N-méthyl propan-2-amine

3) L'amine qui ne réagit pas avec les chlorures d'acyles est l'amine tertiaire, soit le N,N-diméthyl éthanamine :



4) Equation bilan de la réaction de cette amine avec l'iodométhane :



La propriété des amines mise en évidence le caractère nucléophile des amines.

Exercice 3 : détermination de la formule d'une amine et obtention d'un amide.

Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée, on dissout 0,59g de l'amine dans un peu d'eau puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,5 mol.L^{-1}$.

L'équivalence est obtenue pour $20 cm^3$ de la solution acide.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction entre les solutions d'amine et d'acide chlorhydrique.

2) Calcule la masse moléculaire molaire de l'amine et en déduis sa formule brute.

3) Ecris les formules semi développées des amines isomères possibles. Précise leur nom et indique la classe d'amine à laquelle appartient chacune d'elle.

4) A partir de l'acide éthanoïque ou de l'un de ses dérivés et l'une des amines précédente (on choisira l'amine primaire ayant une chaîne carbonée linéaire) on peut obtenir un amide. Ecris une réaction d'obtention de ce dérivé. La molécule de l'amide obtenu possède un motif important en biologie, identifie- le (formule semi développée et nom).

On donne : $M(C) = 12 g.mol^{-1}$; $M(H) = 1 g.mol^{-1}$; $M(N) = 14 g.mol^{-1}$.

Solution 3 :

Données : $m_S = 0,59 g$; $C_a = 0,5 mol.L^{-1}$; $V_a = 20 cm^3$.

1) Equation bilan de la réaction :

$$R - NH_2 + (H_3O^+, Cl^-) \rightarrow R - NH_3^+ + H_2O + Cl^-.$$

2)

- Calcul de la masse moléculaire molaire :

A l'équivalence, il y a égalité entre les quantités de matière d'acide (n_a) et de base (n_b).

$n_b = n_a \Rightarrow \frac{m}{M} = C_a.V_a \Rightarrow M = \frac{m}{C_a.V_a}$. AN : M=59$gmol^{-1}$.

- Déduction de la formule brute de l'amine :
  Utilisons la formule brute générale des amines : $C_nH_{2n+3}N$.
  M($C_nH_{2n+3}N$) =14n+17=59$\Rightarrow$ n = 3.
  D'où la formule brute : C_3H_9N.

3) Les formules semi-développées, classes et noms des amines :

$H_3C-CH_2-CH_2-NH_2$
propan-1-amine
(amine primaire)

$H_3C-CH_2-NH-CH_3$
N-méthyl éthanamine
(amine secondaire)

$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-NH_2$
propan-2-amine
(amine primaire)

$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$
N,N-diméthyl méthanamine
ou triméthylamine
(amine tertiaire)

4)

- **Equation bilan de la réaction :**
  $CH_3\text{-}COOH+CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$.
- Identification du motif : -CO-NH- : C'est la liaison peptidique.

Exercice 4 : Détermination de formule brute.

On soumet à l'analyse élémentaire 0,45g d'un composé organique azoté gazeux. Sa combustion produit 0,88g de dioxyde de carbone et 0,63g d'eau ; par ailleurs, la destruction d'une même masse en l'absence totale d'azote conduit à la formation de 0,17g d'ammoniac NH_3.

1) Détermine la composition centésimale du composé ? Contient-il de l'oxygène ?

2) Sachant que, dans les conditions normales de température et de pression, la masse volumique du composé est voisine de 2g.L^{-1}.

a. Calcule une valeur approchée de sa masse molaire.

b. Détermine sa formule brute.

3) Cette formule brute vous fait penser à quelle famille de composé organique ?

a. Donne les isomères correspondants.

b. Cite et explique les principales propriétés chimiques de cette famille.

M(C)=12 g/mol ; M(O)=16 g/mol ; M(N)=14 g/mol ; $V_0 = 22,4$ **L/mol**.

Solution 4 :

1) Composition centésimale massique du composé :

$\%C = \frac{300.m_{CO_2}}{11.m_S} = 53,33$; $\%H = \frac{100.m_{H_2O}}{9.m_S} = 15,56$

$\%N = \frac{100.m_N}{m_S}$ avec $m_N = \frac{14.m_{NH_3}}{17} \Rightarrow \quad \%N = \frac{1400.m_{NH_3}}{17m_S} = 31,11$

%C + %H + %N = 53,33+ 15,56 + 31,11 = 100. Le composé ne contient donc pas un autre élément.

2)

a. Valeur approchée de la masse molaire :

$$\left.\begin{matrix}\rho = \frac{m}{V_0} \\ V = nV_0\end{matrix}\right| \Rightarrow \rho = \frac{m}{nV_0} = \frac{M}{V_0} \Rightarrow \quad M = \rho.V_0$$

A.N : ρ = 2g/L ; V_0 = 22,4L.mol^{-1}. D'où : M = 44,8g.mol^{-1}.

b. Formule brute du compose : Elle est de la forme : $C_xH_yN_t$

D'après la loi des proportions définies, on a :

$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$; x=2, y=7, t=11. La formule brute de l'amine : C_2H_7N.

3)

a. Isomères correspondants :

CH_3-CH_2-NH_2 : éthylamine ; CH_3-NH-CH_3 : diméthylamine

b. Les principales propriétés chimiques des amines :

- **Caractère nucléophile :**

  CH_3-CH_2-NH_2 + CH_3-I $\longrightarrow$ CH_3-CH_2-NH-CH_3 + HI

- **Caractère basique :**

  CH_3-CH_2-NH_2 + H_2O $\longrightarrow$ CH_3-CH_2-NH_3^+ + OH^-

- ACIDES CARBOXYLIQUES ET FONCTIONS DERIVEES -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Les Acides Carboxyliques : Définition, Formule Générale, Nomenclature.

1-1- Définition : Un acide carboxylique est un composé organique contenant le groupe fonctionnel carboxyle -COOH.

Leur Formule générale est : R-COOH ou RCO_2H. R peut-être un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou aryle.

La formule brute générale des monoacides carboxyliques saturés est $C_nH_{2n+1}COOH$ où $n \in \mathbb{N}$, ou encore $C_nH_{2n}O_2$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.

Exemples : HCOOH, CH_3-COOH.

On distingue les monoacides carboxyliques qui contiennent un seul groupe carboxyle –COOH, et les polyacides qui en contiennent plusieurs.

1-2-Nomenclature : Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant la terminaison « e » de l'alcane correspondant par « oïque » et en faisant précéder le mot ainsi obtenu du mot acide.

Exemples :

HCOOH : acide méthanoïque ; CH_3-COOH : acide éthanoïque ;

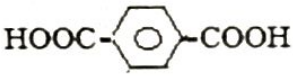
CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH : acide 3-méthyl butanoïque ;

C_6H_5-COOH : acide benzoïque.

Cas des diacides : Leur nom s'obtient en ajoutant la terminaison dioïque au nom de l'alcane de même chaîne carbonée.

COOH-COOH : acide éthane dioïque (ou acide oxalique)

COOH-$(CH_2)_4$-COOH : acide hexane dioïque (ou acide adipique)



acide benzène 1,4-dioïque ou acide benzène 1,4-dicarboxylique.

1-3- Structure :



L'atome de carbone du groupe fonctionnel carboxyle est trigonal. Le groupe carboxyle a une structure plane.

Activité 2 : Les Dérivés d'Acides Carboxyliques : définition, formule générale, nomenclature, obtention.

La formule générale des fonctions dérivées est : R-CO-Z.

2-1- chlorures d'acyles :

2-1-1- Définition : On appelle chlorure d'acide ou chlorure d'acyle le dérivé résultant d'un acide carboxylique par remplacement du groupe hydroxyle –OH de l'acide par un atome de chlore.

Leur formule générale est : R-COCl. Et leur formule brute est $C_nH_{2n-1}OCl$. avec $n \in \mathbb{N}^*$.

2-1-2- Nomenclature : Les chlorures d'acyles se nomment en faisant suivre le mot «chlorure de» du nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent et en remplaçant le « e » final de ce nom par « oyle ».
Exemples : HCOCl chlorure de méthanoyle ;
CH_3-COCl chlorure d'éthanoyle ;
CH_3-CH(CH_3)-COCl chlorure de méthylpropanoyle ;
C_6H_5-COCl chlorure de benzoyle.
COCl-COCl : chlorure d'éthanedioyle.
2-1-3- Préparation *:* On prépare les chlorures d'acyles en faisant réagir l'acide anhydre avec un réactif chlorurant : le chlorure de thionyle ($SOCl_2$), le pentachlorure de phosphore(PCl_5)ou le trichlorure de phosphore(PCl_3). Les équations bilan de ces réactions sont :
R-COOH + $SOCl_2$⟶ R-COCl + HCl + SO_2
R-COOH + PCl_5⟶ R-COCl + HCl + $POCl_3$
3R-COOH + PCl_3⟶ 3R-COCl + H_3PO_3
2-1-4- Passage inverse : Hydrolyse des chlorures d'acyles.
R-COCl + H_2O ⟶ R-COOH + HCl
Exemple *:* CH_3-COCl + H_2O ⟶ CH_3-COOH + HCl

2-2- Les anhydrides d'acides :
2-2-1- Définition : On appelle anhydride d'acide un composé résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux acides carboxyliques. Ils sont liquides ou solide à température ordinaire.
Leur formule générale est : R-CO-O-COR'. Leur formule brute générale est $C_nH_{2n-2}O_3$. avec n > 1.
Ils sont caractérisés par la fonction chimique –CO-O-CO-.
2-2-2- Nomenclature :
- Anhydride symétriques : R-CO-O-COR ou $(R\text{-}CO)_2O$.
  Leur nom s'obtient en remplaçant le mot acide par anhydride dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.
  Exemples: H-CO-O-CO-H : anhydride méthanoïque
  CH_3-CO-O-CO-CH_3 anhydride éthanoïque ;
  (CH_3-CH(CH_3)-CO)$_2$O : anhydride 2-méthyl propanoïque
  Anhydride mixte : R-CO-O-COR'.
  Leur nom est obtenu en faisant suivre le mot anhydride des noms des deux acides carboxyliques correspondants amputé du mot acide, séparé par un trait d'union ou du mot « et » et cités dans l'ordre alphabétique.
  Exemple : H-CO-O-CO-CH_3 anhydride éthanoïque-méthanoïque
  CH_3-CH_2-CO-O-CO-CH_3 anhydride éthanoïque et propanoïque.

2-2-3- Préparation :
- ***A partir des chlorures d'acides :***
  On fait agir le chlorure d'acyle sur un acide carboxylique ou sur son carboxylate de sodium.
  R-COCl + R'-COOH ⟶ R-CO-O-COR' + HCl

$R\text{-}COCl + R'\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}COR' + NaCl$

Carboxylate de sodium

Exemple : $CH_3\text{-}COCl + CH_3\text{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}CO\text{-}CH_3 + HCl$

- ***A partir des acides carboxyliques :***

Par déshydratation intermoléculaire : Elle se fait en présence de décaoxyde de tétraphosphore (P_4O_{10}) comme catalyseur.

* Préparation des anhydrides symétriques : Elle se fait par déshydratation de deux acides carboxyliques identiques.

$$2\ R\text{-}COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O.$$

Exemple : $2CH_3\text{-}COOH \longrightarrow (CH_3\text{-}CO)_2O + H_2O$

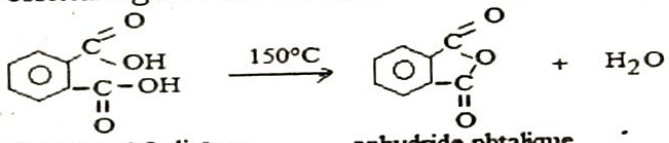
* Préparation des anhydrides mixtes : Elle se fait par déshydratation de deux acides carboxyliques différents.

$$R\text{-}COOH + R'\text{-}COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O.$$

Exemple : $H\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH \longrightarrow H\text{-}COO\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O$

- **Par déshydratation intramoléculaire :**

Elle est facilitée par la proximité de deux fonctions acide carboxylique appartenant à une même molécule. Elle se fait par chauffage et on obtient un anhydride cyclique.



acide benzène 1,2-dioïque — anhydride phtalique

2-2-4- Passage inverse : hydratation des anhydrides d'acides.

$R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R' + H_2O \longrightarrow R\text{-}COOH + R'\text{-}COOH$

Anhydride mixte

$R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O \longrightarrow 2R\text{-}COOH$

Anhydride symétrique

2-3- Les Amides :

2-3-1- Définition :

On appelle amide un composé résultant des acides carboxyliques par remplacement du groupe hydroxyle -OH par –NRR'.

Leur formule générale : $R\text{-}CONH_2$ (amide non substitué), $R\text{-}CONHR'$ (amide N-substitué),

$R\text{-}CONR'R''$ (amide N, N-substitué). Leur formule brute générale est $C_nH_{2n+1}ON$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.

2-3-2- Nomenclature :

- Le nom des amides non substitués est obtenu en remplaçant la terminaison « oïque » de l'acide correspondant par « amide ».

Exemples : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CONH_2$: propanamide ;

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CONH_2$: 2-méthylpropanamide.

$C_6H_5\text{-}CONH_2$: benzamide.

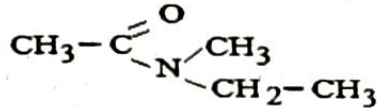
- Le nom des amides substitués est obtenu à partir du nom de l'amide non substitué en faisant précéder son nom de N- suivi du nom du groupe substituant, et N,N-di pour les amides disubstitués ayant ses deux substituants identiques.

Exemples :

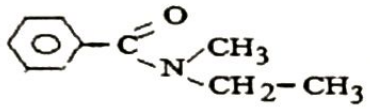
C_6H_5-CONH-CH_3 : N-méthylbenzamide.

CH_3-CH(CH_3)-CON(CH_3)$_2$: N, N-diméthyl-2-méthylpropanamide.

CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-CH_3 : N-éthyl 2-méthylpentanamide.



N-éthyl N-méthyl éthanamide



N-éthyl N-méthyl benzamide

2-3-3- Préparation :

- ***A partir des acides carboxyliques :*** On peut préparer les amides non substitués par thermolyse (200 à 300°C) du carboxylate d'ammonium correspondant obtenu par action de l'acide carboxylique sur l'ammoniac.

R-COOH + NH_3 ⟶ R-$COONH_4$.

R-$COONH_4$ ⟶ R-$CONH_2$ + H_2O.

---

bilan : R-COOH + NH_3 ⟶ R-$CONH_2$ + H_2O

Cette réaction est lente.

Exemple : CH_3-COOH + NH_3 ⟶ CH_3-$CONH_2$ + H_2O

N.B : La réaction entre une amine primaire et un acide carboxylique donne un carboxylate d'alkyl ammonium qui par déshydratation donne un amide N-substitué.

R-COOH + R'-NH_2 ⟶ R-$COONH_3$R'.

R-$COONH_3$R' ⟶ R-CONH-R' + H_2O.

---

bilan : R-COOH + R'-NH_2 ⟶ R-CONH-R' + H_2O

Exemple : CH_3-COOH + C_2H_5-NH_2 ⟶ CH_3-CONH-C_2H_5 + H_2O

- ***A partir des chlorures d'acides :***

Les chlorures d'acyles permettent d'obtenir les amides par réactions totales, rapides et exothermiques.

- Préparation des amides non substitués :

R-COCl + NH_3 ⟶ R-$CONH_2$ + HCl

Exemple : C_6H_5-COCl + NH_3 ⟶ C_6H_5-$CONH_2$ + HCl

Chlorure de benzoyle — benzamide

- Préparation des amides substitués :

La préparation des amides monosubstitués se fait par action des chlorures d'acyle sur une amine primaire.

R-COCl + R'-NH_2⟶ R-CONH-R' + HCl

Ou encore : $R\text{-}COCl + 2R'\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}CONH\text{-}R' + (R'\text{-}NH_3^+ + Cl^-)$

Exemple : $CH_3\text{-}COOH + C_6H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH\text{-}C_6H_5 + HCl$

Par action d'une amine secondaire sur un chlorure d'acyle, on obtient un amide N,N-disubstitué.

$R\text{-}COCl + R'\text{-}NH\text{-}R'' \longrightarrow R\text{-}CONR'R'' + HCl$

- ***A partir des anhydrides d'acides :***
  - Préparation des amides non substitués :

    $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + NH_3 \longrightarrow R\text{-}CONH_2 + R\text{-}COOH$
  - Préparation des amides substitués :

    $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + R'\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}CONH\text{-}R' + R\text{-}COOH$. Réaction totale.

    Exemple : $(CH_3\text{-}CO)_2O + C_2H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH\text{-}C_2H_5 + CH_3\text{-}COOH$

2-4- LES ESTERS :

2-4-1- Définition : Un ester est un composé résultant de la réaction entre un acide carboxylique avec un alcool. Leur formule générale : R-COO-R' et leur formule brute générale est $C_nH_{2n}O_2$ avec $n > 1$.

La fonction chimique –COO-.

2-4-2- Nomenclature : Le nom d'un ester comporte deux parties :

- La première partie désigne la chaîne carbonée contenant le carbone dù groupe fonctionnel : elle dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison « oïque » par « oate » ;
- La seconde partie désigne le nom du radical lié à l'atome d'oxygène.

Exemple : $HCOOCH_3$: méthanoate de méthyle ;

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: propanoate d'éthyle ;

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$: 3-méthylbutanoate de 2-phényléthyle.

2-4-3- Préparation :

- **Estérification directe :** ***A partir des acides carboxyliques :*** Cette réaction appelée réaction d'estérification est lente, athermique et limitée.

  $R\text{-}COOH + R'\text{-}OH \rightleftharpoons R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$.
- **Estérifications indirectes :**
- ***A partir des chlorures d'acides :***

  $R\text{-}COCl + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + HCl$.

  Cette réaction est rapide, totale et exothermique.
- ***A partir des anhydrides d'acides :***

  Les anhydrides d'acides sont moins réactifs que les chlorures d'acyles mais ils permettent d'obtenir également des esters suivant une réaction rapide et totale.

  $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + R\text{-}COOH$.

  Exemple 1 :

$(CH_3CO)_2O + C_2H_5\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + CH_3\text{-}COOH$

$(CH_3CO)_2O + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}COOH$

- ***A partir des amides :***

La réaction des amides sur les alcools lente et limitée, peut aboutir à un ester et de l'ammoniac.

$R\text{-}CONH_2 + R'\text{-}OH \rightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + NH_3$

Activité 3 : Saponification – Hydrolyse des Esters.

3-1- Saponification :

La saponification d'un ester est la réaction de cet ester avec des ions hydroxydes OH^- provenant d'une base forte (hydroxyde de sodium ou de potassium. Elle est totale.

$R\text{-}COO\text{-}R' + OH^- \rightarrow R\text{-}COO^- + R'\text{-}OH.$

Exemple : $CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + NaOH \rightarrow \underset{\text{Éthanoate de sodium}}{CH_3\text{-}COONa} + C_2H_5\text{-}OH.$

Application : Les esters (corps gras) permettent la fabrication de savon.

3-2- Hydrolyse des esters : Elle est lente, athermique et limitée.

$R\text{-}COOR' + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}COOH + R'\text{-}OH.$

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

1) Donne la formule générale d'un monoacide carboxylique en faisant apparaître le groupement qui caractérise sa fonction chimique.

2)

a. Calcule la masse molaire moléculaire d'un monoacide carboxylique A contenant en masse 48,6% de carbone.

b. Donne la (ou les) formules semi-développée(s) et le(s) nom(s) correspondant(s).

3) On fait agir le chlorure de thionyle sur A. On obtient un composé organique B. Ecris l'équation bilan de la réaction, précise la fonction chimique et nomme le composé B.

4) On fait agir B sur l'ammoniac. Ecris l'équation bilan de la réaction, donne le nom et la fonction du composé C obtenu.

5) La déshydratation intra moléculaire de A, en présence de déca oxyde de tétra phosphore (P_4O_{10}) comme catalyseur, conduit à un composé D. Ecris l'équation bilan de la réaction. Donne le nom et la fonction du composé organique obtenu.

6) On fait agir ensuite séparément le propan-2-ol sur chacun des composés B et D. L'un des produits E obtenu est commun aux deux réactions.

a. Ecris les équations bilans correspondantes et compare- les.

b. Donne la formule semi développée, la fonction et le nom du produit commun aux deux réactions.

c. On fait réagir E sur la soude. Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme les produits obtenus. Comment appelle-t-on une telle réaction ?

Données : $M(C) = 12g.mol^{-1}$; $M(O) = 16g.mol^{-1}$; $M(H) = 1g.mol^{-1}$.

Solution1 :

1) Formule générale des monoacides carboxyliques : R-COOH.

2)

a. Masse molaire moléculaire de l'acide carboxylique :
La formule brute des monoacide carboxylique est $C_nH_{2n}O_2$.
D'après la loi des proportions définies, on a :
$\frac{12n}{\%C} = \frac{M}{100}$ avec %C = 48,6% et M = 14n + 32.
D'où : $\frac{12n}{48,6} = \frac{14n+32}{100} \Rightarrow$ n = 2
On en déduit alors : M = 60g.mol^{-1}.

b. Formule semi développée et nom de l'acide A :
n = 2, d'où la formule brute : $C_2H_4O_2$
La formule semi développée est alors : CH_3-COOH
Son nom : acide éthanoïque.

3) Equation bilan de la réaction de A sur le chlorure de thionyle :
CH_3-COOH + $SOCl_2 \longrightarrow$ CH_3-COCl + SO_2 + HCl
D'où B : CH_3-COCl : Chlorure d'éthanoyle (fonction: chlorure d'acyle).

6) Equation bilan de la réaction de A sur l'ammoniac :
CH_3-COOH + $NH_3 \longrightarrow$ CH_3-CO-NH_2 + H_2O
C : CH_3-CO-NH_2 : éthanamide (fonction amide).

7) 2 CH_3-COOH $\longrightarrow$ $(CH_3\text{-}CO)_2O$ + H_2O
D : $(CH_3\text{-}CO)_2O$: anhydride éthanoïque (fonction anhydride d'acide).

8)

a.

- **Equations bilan des différentes réactions:**

$$\underset{A}{CH_3\text{-}COOH} + CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \longrightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3} + H_2O$$

$$\underset{B}{CH_3\text{-}COCl} + CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \longrightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3} + HCl$$

$$\underset{C}{CH_3\text{-}CO\text{-}NH_2} + CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \longrightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3} + NH_3$$

$$\underset{D}{(CH_3\text{-}CO)_2O} + CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \longrightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3} + H_2O$$

- **Comparaison des différentes réactions :**
La réaction avec l'acide carboxylique est lente, limitée et athermique, tandis que celle avec le chlorure d'acyle est rapide, totale et exothermique. Celle avec l'anhydride d'acide est moins rapide qu'avec le chlorure d'acide mais plus rapide qu'avec l'amide. Mais elles sont toutes les deux aussi rapide, totales et exothermiques.

b. Formule semi développée nom et fonction du produit commun aux réactions :
E : CH_3-COO-$CH(CH_3)$-CH_3 : éthanoate d'isopropyle (ou éthanoate de méthyl éthyle).

c. Equation bilan de la réaction de E avec la soude :
$CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$
Nom du produit obtenu : $CH_3\text{-}COONa$: éthanoate de sodium.
Une telle réaction est appelée réaction de saponification.

Exercice 2 :

1) Quelle fonction chimique la formule ci-dessous représente t- elle ?
$R_1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R_2$

2) R_1 et R_2 sont dans ce problème, des groupes alkyles comportant au moins un atome de carbone.
Quelle est la formule brute d'un amide dont la molécule renferme n atome de carbone ?

3) Un amide du type $R_1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R_2$ contient en masse 16,09% d'azote.
a. Quelle est sa formule brute ?
b. Ecris les formules semi développées de tous ses isomères (amides).

4) L'un de ceux-ci est obtenu par réaction entre le méthylamine et le chlorure de propanoyle.
Ecris l'équation bilan de la réaction et donne le nom de l'amide obtenu.
On donne : $M(C) = 12g.mol^{-1}$; $M(H) = 1g.mol^{-1}$; $M(O) = 16g.mol^{-1}$; $M(N) = 14g.mol^{-1}$.

Solution 2 :

1) La fonction chimique du composé donné est un amide.

2) Formule brute générale des amides : $C_nH_{2n+1}NO$.

3)

a. Formule brute de l'amide dont %N = 16,09%
D'après la loi des proportions définies, on a :
$\frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$ avec M = 14n + 31 et t = 1.
D'où : $\frac{14}{16,09} = \frac{14n+31}{100} \Longrightarrow$ n = 4
La formule brute de l'amide est donc : C_4H_9NO.

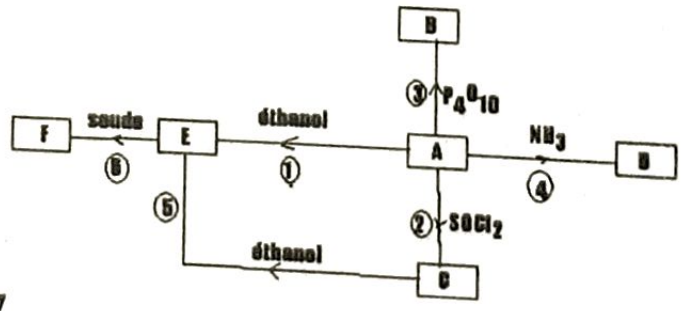
b. Formules semi développées de tous les isomères :
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3$: N-méthyl propanamide.
$CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: N-éthyl éthanamide

4)

- Equation bilan de la réaction:
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + CH_3\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3 + HCl$
- Nom du produit obtenu :
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3$: N-méthyl propanamide.

Exercice 3:

On considère l'organigramme ci-dessous où A, B, C, D, E, F sont des composés organiques. Les réactions sont représentées par des flèches numérotées de 1 à 6.



1) A est un monoacide carboxylique à chaîne saturée. Sa masse molaire est égale à 74g/mol. Détermine sa formule brute et en déduis sa formule semi développée et son nom.

2) Après analyse du schéma réactionnel :

a. Détermine la formule semi développée, le nom et la fonction de chacun des composés organique B ; C, D, E et F.

b. Ecris l'équation bilan de chacune des réactions de 1 à 6.

c. Donne les noms et les caractéristiques des réactions 1, 5 et 6.

Solution 3 :

1) Formule brute, formule semi développée et nom de l'acide A :

La formule brute des monoacide carboxylique est $C_nH_{2n}O_2$.

$M_A = 14n + 32 = 74 \Rightarrow n = 3$

D'où la formule brute de A : $\mathbf{C_3H_6O_2}$

La formule semi développée et le nom : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$: acide propanoïque.

2)

a. Formules semi développées et noms de :

B : $(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO)_2O$: anhydride propanoïque (fonction anhydride d'acide).

C : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$: chlorure de propanoyle (chlorure d'acyle).

D : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2$: propanamide (fonction amide).

E : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: propanoate d'éthyle (fonction ester)

F : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COONa$: propanoate de sodium (savon).

b. Equations bilan des réactions :

(1) $\underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH} + CH_3\text{-}CH_2OH \rightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O$

(2) $\underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH} + SOCl_2 \rightarrow \underset{C}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + SO_2 + HCl$

(3) $2\ \underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH} \rightarrow \underset{B}{(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO)_2O} + H_2O$

(4) $\underset{A}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH} + NH_3 \rightarrow \underset{D}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2} + H_2O$

(5) $\underset{C}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow \underset{E}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + HCl$

(6) $\underset{E}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + NaOH \rightarrow \underset{F}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COONa} + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$

c. Noms et caractéristiques des réactions (1) et (5) :

Réaction (1) : estérification directe : c'est une réaction lente, limitée, réversible et athermique.

Réaction (5) : estérification indirecte : c'est une réaction rapide, totale, et exothermique.

Réaction (6) : réaction de saponification : c'est une réaction rapide, totale et exothermique.

Exercice 4 :

Un ester E provient de l'action d'un acide carboxylique saturé A sur un mono alcool saturé B.

1) B peut être obtenu par hydratation d'un alcène. L'hydratation de 2,8g de l'alcène produit 3,7g du mono alcool.
   En déduis la formule brute de B, puis les formules semi - développées et les noms possibles pour B.
2) L'oxydation ménagée de B donne un composé qui réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine mais qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. Quelle est la formule semi - développée de B ?
3) Un volume V = 50cm³ de solution aqueuse contient 0,40g d'acide A. On dose cette solution avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique C = 0,5mol.l^{-1}. Il faut verser 17,5cm³ de cette solution pour obtenir l'équivalence. En déduis la formule semi - développée et le nom de A.
4) Ecris l'équation - bilan de la réaction entre A et B. Donne la formule semi – développée et le nom de E.

Solution 4 :

1) Formule brute de B :

$C_nH_{2n} + H_2O \longrightarrow \underset{B}{C_nH_{2n+2}O}$

$n_{alcène} = n_B \Rightarrow \frac{m_{alcène}}{M_{alcène}} = \frac{m_B}{M_B} \Rightarrow \frac{2,8}{14n} = \frac{3,7}{14n+18}$

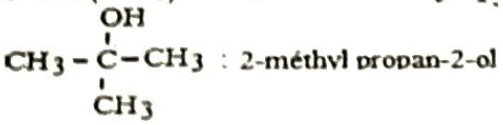
$\Rightarrow 2,8(14n+18) = 3,7.14n \Rightarrow n = 4.$

D'où la formule brute de B : $C_4H_{10}O$

- Formules semi développées possibles et noms de B :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$: butan-1-ol, $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$: butan-2-ol

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$: methyl propan-1-ol



: 2-méthyl propan-2-ol

2) Formule semi développée de B:
   Le produit d'oxydation ménagée de B est une cétone, B est donc un alcool secondaire, soit :
   $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$: butan-2-ol

3) Formule semi développée et nom de A:
   $V_a = 50.10^{-3}L$; $m_a = 0,70g$; $C_b = 0,5mol.L^{-1}$; $V_b = 17,5.10^{-3}L$.
   A l'équivalence : $n_a = n_b$
   Avec $n_b = C_b.V_b = 8,75.10^{-3}mol$. Donc : $n_a = n_b = 8,75.10^{-3}mol$
   Or : $n_a = \frac{m_a}{M_a} \Rightarrow M_a = \frac{m_a}{n_a} = \frac{0,40}{8,75.10^{-3}} = 46g.mol^{-1}$.
   La formule brute de A est de la forme : $C_nH_{2n}O_2$.
   D'où : $M_a = 14n + 32 = 46 \Rightarrow n = 1$
   La formule brute de A est alors : CH_2O_2.

Sa formule semi développée et nom sont : H-COOH : acide méthanoïque.

4)

- Equation bilan de la réaction entre A et B :

$$\underset{A}{H\text{-}COOH} + \underset{B}{CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \rightarrow \underset{E}{H\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O.$$

- Formule semi développée et nom de E :
  E : H-COO- $CH(CH_3)$-CH_2-CH_3 : méthanoate de 1-méthylpropyle.

Exercice 5 :

L'hydrolyse d'un ester A donne naissance au cours d'une réaction lente, à deux corps B et C.

1) Etude du corps B :

La combustion complète de 1 mol de B de formule $C_xH_yO_z$ d'une part nécessite 6mol de dioxygène et d'autres parts produit 90g d'eau et 176g de dioxyde de carbone.

a. Ecris l'équation bilan de la réaction et détermine la formule de B Trouve et nomme les formules semi développées possibles de B.

b. La molécule B ne contient que des liaisons covalentes simples et de plus cette molécule est chirale. Après avoir rappelé ce que signifie molécule chirale, détermine la formule développée et le nom de B.

c. L'oxydation ménagée de B conduit à un composé B'. Indique le nom et la formule développée de B'.
Quelle est l'action de B' sur les composés suivants :
- sur une solution de D.NP.H ;
- sur une solution de nitrate d'argent ammoniacale.

2) Etude du corps C :

En présence de pentachlorure de phosphore, on peut transformer le corps C en un composé organique C'.
L'action de C' sur l'amino méthane donne naissance au N-méthyl éthanamide.

a) Après avoir écrit la formule des différents corps cités, en déduis la formule et le nom du corps C.

b) En déduis la formule et le nom de l'ester A.

3)

a. Ecris l'équation bilan de la réaction de B sur C. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

b. Pour rendre cette réaction complète, un élève suggère deux possibilités :
- Utiliser un catalyseur (comme H_3O^+) ;
- Remplacer le corps C par C'.
  Qu'en penses- tu ?
  Ecris l'équation bilan de la réaction de B sur C'.
  Compare cette dernière réaction à celle de B sur C.

$M(C) = 12g.mol^{-1}$; $M(H) = 1g.mol^{-1}$; $M(O) = 16g.mol^{-1}$; $N = 14g.mol^{-1}$.

Solution 5

1) Equation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester :

a) $\underset{A}{R\text{-}COOR'} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C}{R\text{-}COOH} + \underset{B}{R'\text{-}OH}$

- Equation bilan de la réaction de combustion de B :

$\underset{B}{C_xH_yO_z} + (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2})\, O_2 \rightleftharpoons x\, CO_2 + \frac{y}{2} H_2O$

- Formule brute de B:

Nombre de moles d'eau obtenue: $n_{H2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{90}{18} = 5mol.$

Nombre de moles de dioxyde de carbone obtenues:

$n_{CO2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{176}{44} = 4mol.$

D'après les relations stœchiométriques, on a :

$\frac{1}{1} = \frac{6}{x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}} = \frac{5}{\frac{y}{2}} = \frac{4}{x} \Rightarrow x=4,\ y=10,\ z=1.$ La formule brute de B est donc : $C_4H_{10}O$.

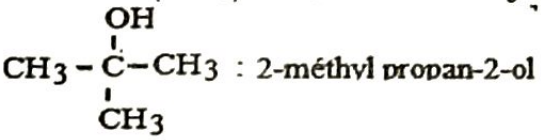
b)

- Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Une telle molécule comporte un carbone asymétrique.
- Formules semi développées possibles et noms de B :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$: butan-1-ol;

$CH_3\text{-}C^*HOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butan-2-ol

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH$: methyl propan-1-ol;



: 2-méthyl propan-2-ol

B est donc : $CH_3\text{-}C^*HOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butan-2-ol ; car c'est la seule molécule chirale.

c) Nom et formule de B' :

$\underset{B}{CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{B'}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O$

B': $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butanone.

- B' donne un précipité jaune avec la D.N.P.H.
- Le nitrate d'argent ammoniacal est sans action sur B'.

2) B étant un alcool, alors C est un acide carboxylique de formule générale : R-COOH.

$\underset{C}{R\text{-}COOH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{C'}{R\text{-}COCl} + POCl_3 + HCl$

$\underset{C'}{R\text{-}COCl} + \underset{\text{amine}}{2R'\text{-}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{amide}}{R\text{-}CO\text{-}NH_2} + R'\text{-}NH_3^+ + Cl^-$

$M(C) = 12g.mol^{-1}$; $M(H) = 1g.mol^{-1}$; $M(O) = 16g.mol^{-1}$; $N = 14g.mol^{-1}$.

Solution 5

1) Equation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester :

a) $\underset{A}{R\text{-}COOR'} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C}{R\text{-}COOH} + \underset{B}{R'\text{-}OH}$

- Equation bilan de la réaction de combustion de B :

$\underset{B}{C_xH_yO_z} + (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2})\, O_2 \rightleftharpoons x\, CO_2 + \frac{y}{2} H_2O$

- Formule brute de B:

Nombre de moles d'eau obtenue: $n_{H2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{90}{18} = 5mol.$

Nombre de moles de dioxyde de carbone obtenues:

$n_{CO2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{176}{44} = 4mol.$

D'après les relations stœchiométriques, on a :

$\frac{1}{1} = \frac{6}{x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}} = \frac{5}{\frac{y}{2}} = \frac{4}{x} \Rightarrow x=4,\ y=10,\ z=1$. La formule brute de B est donc : $C_4H_{10}O$.

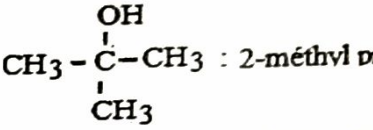
b)

- Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Une telle molécule comporte un carbone asymétrique.
- Formules semi développées possibles et noms de B :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$: butan-1-ol;

$CH_3\text{-}C^*HOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butan-2-ol

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH$: methyl propan-1-ol;



2-méthyl propan-2-ol

B est donc : $CH_3\text{-}C^*HOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butan-2-ol ; car c'est la seule molécule chirale.

c) Nom et formule de B' :

$\underset{B}{CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{B'}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O$

B': $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: butanone.

- B' donne un précipité jaune avec la D.N.P.H.
- Le nitrate d'argent ammoniacal est sans action sur B'.

2) B étant un alcool, alors C est un acide carboxylique de formule générale : R-COOH.

$\underset{C}{R\text{-}COOH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{C'}{R\text{-}COCl} + POCl_3 + HCl$

$\underset{C'}{R\text{-}COCl} + \underset{\text{amine}}{2R'\text{-}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{amide}}{R\text{-}CO\text{-}NH_2} + R'\text{-}NH_3^+ + Cl^-$

L'amine utilisée est l'aminométhane de formule : CH_3-NH_2.
L'amide obtenu est alors le N-méthyl éthanamide de formule :
$CH_3-CO-NH-CH_3$
Par identification de la formule de l'amide avec la formule générale, on constate que R = CH_3- (le méthyle) ; et aussi R' = CH_3-. La formule de C est donc : CH_3-COOH : acide éthanoïque.

- Nom et formule de l'ester :
  L'ester hydrolysé conduit à l'acide C et à l'alcool B de formule : $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$
  D'où la formule de l'ester : $CH_3-COO-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$: éthanoate de 1-méthyl propyl.

3)

- Pour avoir le même ester, l'acide peut être remplacé par le chlorure d'acyle de formule :
  CH_3-COCl : chlorure d'éthanoyle.

a.

- Equation bilan de la réaction de B sur C:

$CH_3-COOH+CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-COO-CH(CH_3)-CH_2-CH_3+H_2O$

- Caractéristiques de la réaction : cette réaction est lente, limitée, athermique et réversible.

b.

- Pour rendre la réaction totale il faut remplacer C par C'
- Equation bilan de la réaction de B sur C' :

$CH_3-COCl+CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-COO-CH(CH_3)-CH_2-CH_3+HCl.$

- Comparaison de cette réaction à celle de B sur C :

Cette dernière réaction est rapide totale et exothermique tandis que celle de B sur est lente, limitée, athermique.

Exercice 6 :

1) Donne les noms des composés suivants et précise leurs fonctions :
(A): $CH_3-CH(CH_3)-CHO$; (B): $CH_3-CH(CH_3)-COOH$;
(C): CH_3-CH_2-COCl ; (D): $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$.

2) Parmi les molécules précédentes l'une est chirale ; précise laquelle. Justifie. Représente les deux énantiomères correspondants.

3) L'oxydation ménagée du composé D avec une solution de permanganate de potassium (MnO_4^- + K^+) conduit à un corps organique qui réagit positivement avec la D.N.P.H mais ne réagit pas avec la Liqueur de Fehling. Précise le nom et la fonction du composé organique obtenu.

4) On fait ajouter 40g du composé B sur un alcool primaire R-OH pour obtenir 39g d'un composé organique F.

a. Ecris l'équation bilan de cette réaction.

b. Sachant que le rendement de la réaction est 66%, donne la formule semi développée du composé F et son nom. En déduis la formule et le nom de l'alcool.

On donne : C = 12 g.mol^{-1} ; O =16 g.mol^{-1} ; H = 1 g.mol^{-1}.

Solution 6 :

1) Noms et fonctions des composés :

A : CH_3-CH(CH_3)-CHO : 2-méthyl propanal (fonction aldéhyde).

B : CH_3-CH(CH_3)-COOH : Acide 2-méthyl propanoïque (fonction acide carboxylique)

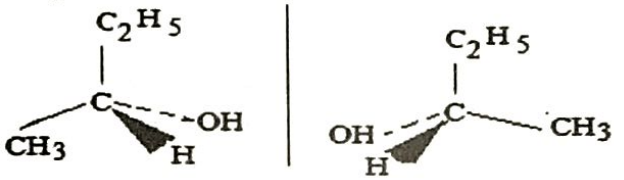
C :CH_3-CH_2-COCl : Chlorure de propanoyle (fonction chlorure d'acyle)

D: CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 : butan-2-ol (fonction alcool)

2) La molécule chirale est D car elle comporte un carbone asymétrique.

CH_3-C*HOH-CH_2-CH_3

- Représentation des deux stéréoisomères :



3) Le composé organique obtenu est une cétone de formule :

CH_3-CO -CH_2-CH_3 : butanone (fonction cétone).

4)

a. Equation bilan de la réaction:

$$\underset{B}{CH_3-\underset{CH_3}{CH}-COOH} + R\text{-}OH \longrightarrow \underset{F}{CH_3-\underset{CH_3}{CH}-COO\text{-}R} + H_2O$$

b. Formule semi développées et noms de F et de l'alcool :

- Masse de F impure obtenue :

  Rendement : $r = \frac{m_P}{m_{th.}} \Rightarrow m_{th.} = \frac{m_P}{r}$

  A.N : $m_F = 39g = m_P$; r = 66%. D'où : $m_{th} = 59g$.

- Masse molaire de F:

  $n_B = n_F \Rightarrow \frac{m_B}{M_{B.}} = \frac{m_{th.}}{M_{F.}} \Rightarrow M_F = \frac{M_{B.}m_{th.}}{m_{B.}}$

  AN : $M_B = 88g.mol^{-1}$; $m_B = 40g$.

  On a ainsi : $M_F = 130g.mol^{-1}$.

- Formule brute de F :

  F : $C_4H_7O_2C_nH_{2n+1}$

  $M_F = 88+14n = 130 \Rightarrow n = 3$. D'où R = C_3H_7-

  D'où les formules semi développées et noms de :

  * L'alcool : CH_3-CH_2-CH_2OH: propan-1-ol;
  * F:CH_3-CH(CH_3)-COO--CH_2-CH_2-CH_3 : 2-méthyl propanoate de propyle.

Exercice 7 :

Un ester A, a pour formule : R-CO-O-R'. R et R' sont des radicaux alkyles saturés. La masse molaire de cet ester est 116g/mol.

Par hydrolyse de A, on obtient, deux composés B et C.

1) Ecris l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2) Le composé B obtenu est un acide carboxylique, on en prélève une masse m =1,5g que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C= 2mol/L. L'équivalence à lieu lorsque l'on a versé V=12,5cm³ de la solution d'hydroxyde de sodium.

a. Quelle est la masse molaire du composé B ?

b. Donne sa formule semi-développée et son nom.

3)

a. Le composé C a pour formule brute $C_4H_{10}O$. Donne ses différents isomères.

b. En déduis les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donne dans chaque cas envisagé le nom de l'ester.

4) L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la DNPH, un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de Schiff.

a. Quelle sont la formule semi-développée et le nom de D ?

b. Quel est le composé C ?

c. Donne maintenant la formule semi-développée de l'ester.

Solution 7 :

Données : M(A) =116 $g.mol^{-1}$, A + H_2O $\longrightarrow$ A + B.

1) Equation bilan de la réaction :

$R-COO-R' + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + R'-OH$.

2) m(B)=1,5g, C_b=2$mol.L^{-1}$, V_b=12,5 cm^3:

a. Calcul de la masse molaire du composé B:

A l'équivalence on a : $n_a = n_b \Rightarrow \frac{m}{M} = C_b.V_b \Rightarrow M = \frac{m}{C_b.V_b}$.

AN : M = 60$gmol^{-1}$.

b. Formule semi-développée et nom :

$M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 60 \Rightarrow n=2$.

D'où la formule : CH_3-COOH : Acide méthanoïque.

3)

a. Les différents isomères du composé C :

Le composé C, est un alcool de formule brute $C_4H_{10}O$.

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2OH$ $\quad$ $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$

$H_3C-CH_2-CHOH-CH_3$ $\quad$ $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}-CH_3$

b. Les formules semi-développées possibles et noms de l'ester A :

$H_3C-COO-(CH_2)_3-CH_3$ éthanoate de butyle

$H_3C-COO-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ éthanoate de 2 -méthylpropyle ou éthanoate d'isobutyle

$H_3C-COO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ éthanoate de 1 -méthylpropyle ou éthanoate de sec -butyle

$H_3C-COO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ éthanoate de diméthyléthyle ou éthanoate de tert -butyle (tertiobutyle)

4)

a. Formule semi-développée et nom du composé D :
D est une cétone de formule : $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$ butanone.

b. Le composé C :
C est un alcool secondaire de formule : $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$.

c. Formule semi-développée de l'ester :

$H_3C-COO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ éthanoate de 1 -méthylpropyle ou éthanoate de sec -butyle

Exercice 8 : acides carboxylique et fonctions dérivées.

On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A dont la chaine carbonée est saturée. On dissout une masse m=3,11g dans de l'eau pure. On obtient une solution de 1L. On prélève un volume v =10 cm^3 que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration C_B=5,0.10^{-2}mol/L. L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume $V_B = 8,4\ cm^3$ de solution de soude.

1)

a. Calcule la concentration de la solution acide.

b. En déduis la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.

2) On fait agir sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5 par exemple. Donne la nature, la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.

3) On fait agir sur l'acide A un agent déshydratant puissant, le décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10} par exemple. Donne la nature, la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.

4) On fait agir sur l'acide A un alcool, le 3-methylbutan-2-ol. Donne la nature, la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.

5) On fait agir sur l'acide A, le N-méthyl prpan-2-anamine. Donne la nature, la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.

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

Solution 8 :

1)

a. Calcul de la concentration de la solution acide:

A l'équivalence : $n_a = n_b \Longrightarrow C_aV_a = C_b.V_b \Longrightarrow C_a = \frac{C_aV_b}{V_a}$

A.N : $C_b = 5.10^{-2} mol.L^{-1}$; $V_b = 8,4cm^3$; $V_a = 10cm^3$.

D'où : $C_a = 0,042 mol.L^{-1}$.

b. Formule brute, formule semi-développée et nom de A :

- Masse molaire de A :

$$\left.\begin{array}{l} M = \frac{m}{n} \\ C = \frac{n}{V} \end{array}\right] \Rightarrow \quad M = \frac{m}{CV}$$

A.N : m = 3,11g ; $C = 0,042 mol.L^{-1}$; V = 1L.

D'où : $M = 74 g.mol^{-1}$.

- Formule brute de A:

La formule générale des acides est : $C_nH_{2n}O_2$.

Ainsi : $M = 14n + 32 = 74 \Rightarrow n = 3$.

D'où la formule brute de A : $C_3H_6O_2$.

- Formule semi-développée : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$.
- Nom de l'acide A : acide propanoïque.

2) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + POCl_3 + HCl$

A B

- Nature du compose formé: Chlorure d'acyle.
- Formule semi-développée : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$.
- Nom : Chlorure de propanoyle.

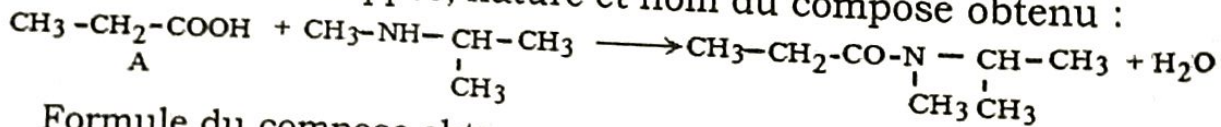
3) Nature, formule semi-développée et nom du composé organique formé :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: anhydride propanoïque (anhydride d'acide).

4) Nature, formule semi-développée et nom du composé organique obtenu :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$: propanoate de 1,2-diméthylpropyle (ester)

5) Formule semi-développée, nature et nom du compose obtenu :



Formule du compose obtenu :



Nom : N-méthyl N-isopropyl propanamide.

- LES ACIDES AMINES -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définition, Formule Générale, Nomenclature :

Les acides α-aminés sont très important à cause de leurs rôles biologiques. Ils sont en effet les constituants principaux des protéines, substance essentielles des cellules animales. Ils sont synthétisés par l'organisme humain ou apporté par l'alimentation.

Dans les organismes vivants, on trouve environ 150 acides aminés dont la plupart sont des acides α-aminés.

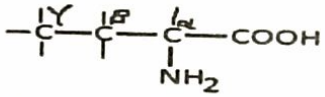
1-1- Définition : Un acide α-aminé est un composé organique portant sur un même atome de carbone un groupement fonctionnel acide carboxylique -COOH et un groupement fonctionnel amine $-NH_2$.

1-2- Formule générale :

Leur formule générale est $R\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$ et leur formule brute générale est $C_nH_{2n+1}O_2N$.

Le groupement R appelé résidu peut être constitué uniquement de carbone et d'hydrogène, mais peut aussi porter des groupements fonctionnels comme par exemple amine $-NH_2$.

Remarque : Selon la position du groupe $-NH_2$ par rapport au groupement –COOH, on distingue aussi les acides ***β***-aminés, ***γ***-aminés, ***δ***-aminés.



1-3- Nomenclature :

Le nom des acides α-aminés s'obtient en faisant précéder le nom de l'acide carboxylique dont il dérive du préfixe amino- précédé du numéro 2 (ou de la lettre grecque α) de l'atome de carbone portant le groupe amine.

Exemples : $NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$: acide 2-aminoéthanoïque ou acide α-amino éthanoïque;

$CH_3\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$: acide 2-aminopropanoïque ;

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$: acide 2-amino-3-méthylbutanoïque;

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$: acide 2-amino-4-méthylpentanoïque ;

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$: acide 2-amino-3-méthylpentanoïque.

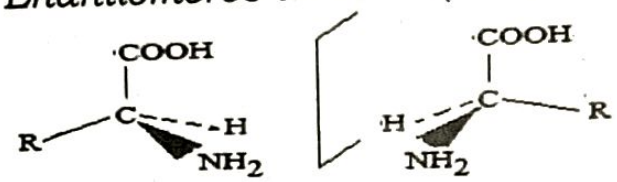
Les acides α-aminés ou amino acides sont désignés également par des noms consacrés à l'usage et très souvent par des symboles (=abréviations).

Formules	Noms	Symboles
$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	Glycine ou glycocolle	Gly
$CH_3\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$	Alanine	Ala
$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$	Valine	Val
$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$	Leucine	Leu
$CH_2OH\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$	Serine	Ser

Activité 2 : Structure, Chiralité, Représentation de Fischer :

2-1- Chiralité : A l'exception de la glycine, toutes les molécules d'acide α-aminés sont chirales car leur atome de carbone en α sont tous asymétriques.

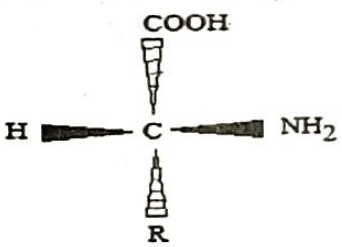
Enantiomères de R-CH(NH_2)-COOH



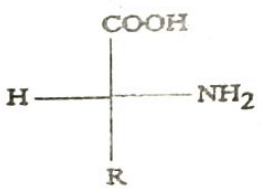
2-2- Représentation de Fischer, Configurations :

Par convention on dispose la molécule de la façon suivante :

- Les groupes R et COOH sont toujours disposés verticalement, COOH étant en haut et R en bas ;
- Les groupes COOH et R sont situés en arrière par rapport au carbone asymétrique ;
- Le groupe NH_2 et l'atome d'hydrogène sont alors situés en avant du carbone asymétrique.



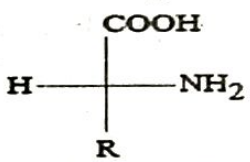
Représentation de Cram



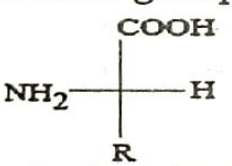
Représentation de Fischer

Dans les projections de Fischer on distingue :

- La configuration D dans laquelle le groupe $-NH_2$ est projeté à droite ;
- La configuration L où le groupe $-NH_2$ est projeté à gauche.

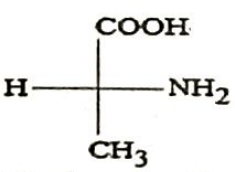


Configuration D

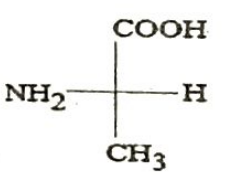


Configuration L

NB :



Configuration D



Configuration L

Une configuration D n'est pas forcement dextrogyre, elle peut être lévogyre. De même pour la configuration L.

Activité 3 : Propriétés Acido-basiques des Acides α-amines.

3-1- Propriétés acido-basique des acides α-aminés :

Dans les molécules des acides α-aminés ils existent deux groupes antagonistes : l'un aide –COOH et l'autre $-NH_2$ basique.

- *En milieu très acide,* les acides α-aminés peuvent capter un proton (H^+) et se comporter comme des bases. Ils se transforment alors en cation.

$R\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH + HCl \longrightarrow R\text{-}CH(NH_3^+)\text{-}COOH + Cl^-$

- *En milieu très basique,* les acides α-aminés peuvent perdre un proton et se comporter comme des acides, ils existent sous forme d'anion.

$R\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}CH(NH_2)\text{-}COONa + H_2O$

Conclusion : Les acides α-aminés sont donc des corps amphotères car ils ont des comportements acide et base.

- *Dissolution dans l'eau pure (en milieu neutre) :* En solution aqueuse, il s'effectue une réaction d'échange de protons entre les groupes –COOH et $-NH_2$: c'est une réaction acido-basique. Il y a formation d'un ion dipolaire globalement neutre appelé amphion ou zwitterion.



Exemple : 

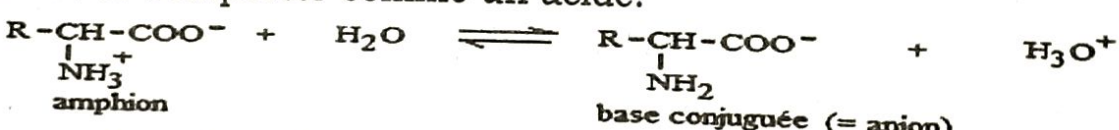
3-2- Caractère amphotère de l'amphion :

Les solutions aqueuses d'acides α-aminés contiennent essentiellement l'amphion qui a des propriétés acides et basiques : on dit qu'il est amphotère.

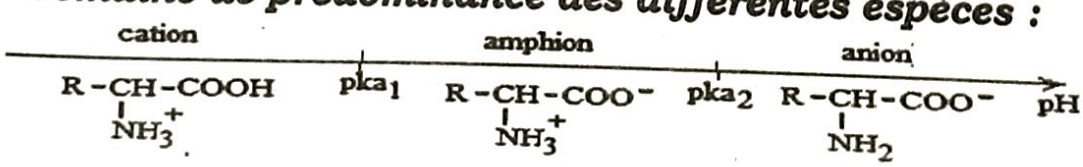
* *Propriétés basiques de l'amphion :* L'Amphion peut capter un proton H^+ : c'est donc une base.



* *Propriétés acides de l'amphion :* L'Amphion peut céder un proton H^+ et se comporter comme un acide.

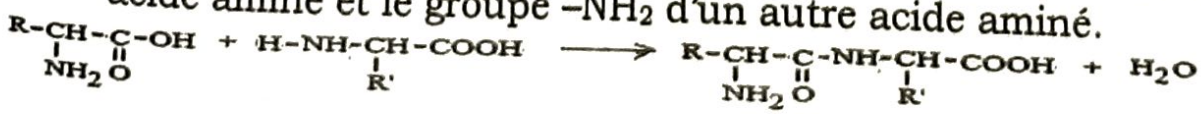


* ***Domaine de prédominance des différentes espèces :***



Activité 4 : Liaison Peptidique.

4-1- Définition : Une liaison peptidique (-CO-NH-) résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe –COOH d'un acide aminé et le groupe $-NH_2$ d'un autre acide aminé.





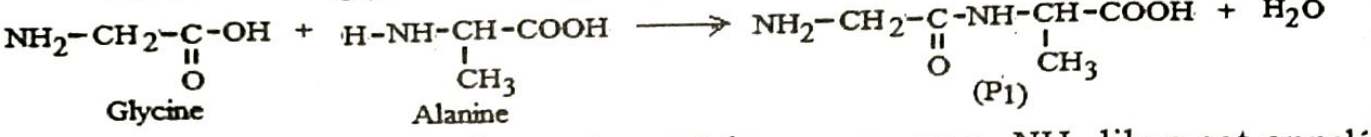
Cette réaction est appelée réaction de condensation.

4-2- Formation de liaison peptidique :

La molécule obtenue par condensation de deux acides α-aminés est appelée dipeptide, avec trois acides α-aminés on a un tripeptide, puis un tétrapeptide, et par condensation progressif de plusieurs acides α-aminés on obtient un polypeptide puis des protéines.

Exemple : condensation de la glycine et de l'alanine.

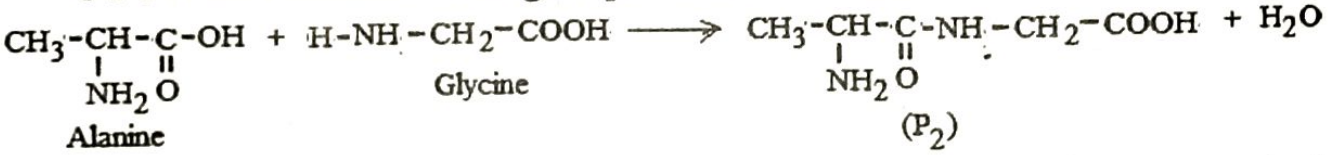
- L'élimination de la molécule d'eau peut s'effectuer entre le groupe –COOH de la glycine et le groupe $-NH_2$ de l'alanine.



Dans ce dipeptide la glycine qui possède son groupe $-NH_2$ libre est appelé acide N-terminal, alors que l'alanine qui possède son groupe –COOH libre est appelé acide C-terminal.

Le dipeptide P_1 appelé glycine-Alanine (ou Gly-Ala) peut être symbolisé par H-Gly-Ala-OH.

- L'élimination de la molécule d'eau peut s'effectuer entre le groupe –COOH de l'alanine et le groupe $-NH_2$ de la glycine.



Le dipeptide P_2 appelé Alanine- glycine (ou Ala-Gly) peut être symbolisé par H-Ala-Gly-OH.

Les dipeptides P_1 et P_2 ont des propriétés chimiques et biologiques différentes et constituent des isomères de position.

4-3-Protéines :

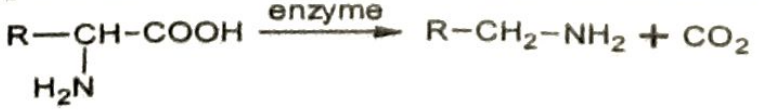
Polypeptides et protéines sont des acides α-aminés polycondensés. Ils différent par leurs masses molaires. Les polypeptides sont des molécules qui ont une masse molaire inférieure à 5.000g.mol^{-1}. Leurs molécules comportent en générale moins de 35 acides α-aminés.

Les protéines sont des polypeptides de masse molaires supérieures à 5.000g.mol^{-1}, et ils possèdent 35 à 26.000 acides α-aminés.

N.B : Tous les acides α-aminés entrant dans la composition des protéines appartiennent à la série L.

4-4-Décarboxylation des acides α-aminés :

Sous l'action d'une enzyme décarboxylase spécifique, un acide aminé perd une molécule de dioxyde de carbone (CO_2) pour devenir une amine.



- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

Soit la valine, un acide α aminé A_1 de formule :
CH_3-$CH(CH_3)$-$CH(NH_2)$-COOH :

1) Donne son nom en nomenclature officielle et précise les groupes fonctionnels de A_1.
2) Soit un autre acide α aminé A_2 de formule : R-$CH(NH_2)$-COOH où R est un est un radical alkyle.
   - **a.** Ecris la formule semi-développée des deux dipeptides P_1 et P_2, isomères de position, obtenus par la réaction de A_1 sur A_2. Définis la liaison peptidique et encadre-la sur chaque formule.
   - **b.** Détermine R sachant que la masse molaire du dipeptide est M=188g/mol.
   - **c.** Ecris la formule de A_2 et donne son nom en nomenclature systématique.
     Quelle est sa masse molaire ?

Solution 1 :

La valine $H_3C-\underset{\underset{H_3C}{|}}{CH}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$: A_1

1)

* Le nom : acide 2-amino 3-méthylbutanöique ;
* Groupes fonctionnels : -COOH : Fonction acide carboxylique,
  $-NH_2$: Fonction amine.

2)

$R-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$: A_2

a.

* Les formule semi-développées des deux dipeptides P_1 et P_2 :

P_1 : $H_3C-\underset{\underset{H_2N}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-\boxed{CO-NH}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH$

P_2 : $R-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-\boxed{CO-NH}-\underset{\underset{HC-CH_3}{|}}{\underset{\underset{H_3C}{|}}{CH}}-COOH$

* **Définition de la liaison peptidique :**
  Une liaison peptidique (—CO—NH—) résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux acides α-aminés.

b. Déterminons le groupe R (C_nH_{2n+1}) :
$M(P_1)$= 14n + 174=188 ⇒ n=1, d'où la formule :CH_3.

c.

* Formule et nom de A_2 :

$H_3C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$ Acide 2 -aminopropanoïque

* Masse molaire de A_2 : M = $57 g.mol^{-1}$.

Exercice 2 :

Soit un composé organique A contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. On soumet à l'analyse élémentaire 0,78g de ce composé organique. Sa combustion produit 1,47g de CO_2 et 0,66g d'eau. Le volume d'azote recueilli dans les conditions normales pour la même masse du composé est 74,7cm^3.

1) Quelle est la composition centésimale du composé ?
2) Détermine sa formule brute sachant qu'elle contient un seul atome d'azote par molécule.
3) Quelles sont les formules semi développées possibles sachant que ce composé est un acide α aminé. Donne les noms en nomenclature officielle.
4) La chaîne carbonée de A est ramifiée et l'atome de carbone porteur des deux groupes fonctionnels porte également un groupe méthyle. Ecris l'équation bilan de la réaction de condensation de A et de l'un des isomères. Mets en évidence la liaison obtenue et donne son nom. Comment appelle-t-on le produit obtenue ?
5) Ecris l'équation bilan de la réaction d'une solution de A sur une solution aqueuse de KOH d'une part et sur une solution aqueuse de HNO_3 d'autre part.

Solution 2 :

A: $C_xH_yO_zN_t$, m(A) = 0,78g, $m(CO_2)$ =1,47g, $m(H_2O)$ =0,66g, $V(N_2)$ =74,7 cm^3, V_0=22,4$L.mol^{-1}$.

1) Composition centésimale du composé :

$m_C = \frac{12.m_{CO_2}}{44} = 0,40g \Rightarrow \%C = \frac{100.m_C}{m_A} \Rightarrow \%C = 51,3;$

$m_H = \frac{2.m_{H_2O}}{18} = 0,07g \Rightarrow \%H = \frac{100.m_H}{m_A} \Rightarrow \%H = 9,0;$

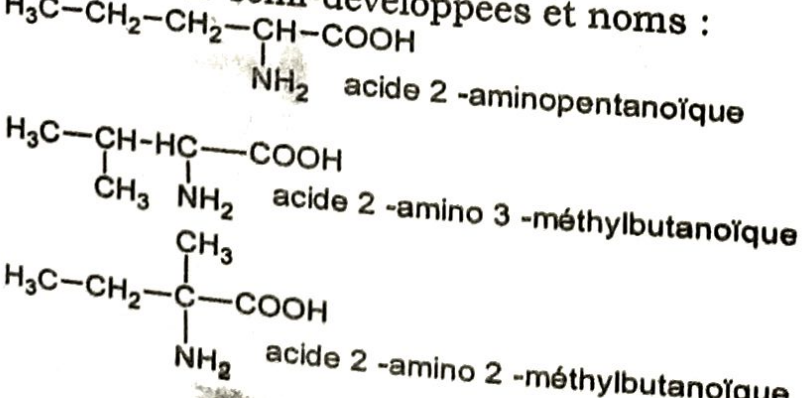
$m_N = 28.n = 28.\frac{V_{N_2}}{V_0} = 0,093g \Rightarrow \%N = \frac{100.m_N}{m_A} \Rightarrow \%N = 11,9;$

$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N) \Rightarrow \%O = 27,8.$

2) Détermination de la formule Brute: Avec t=0 ;

$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$. x=5, y=11, z=2. D'où la formule : $C_5H_{11}O_2N$.

3) Les formules semi-développées et noms :



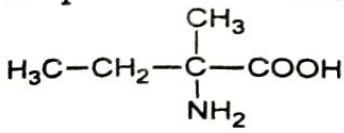
$H_3C-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ acide 2 -aminopentanoïque

$H_3C-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ acide 2 -amino 3 -méthylbutanoïque

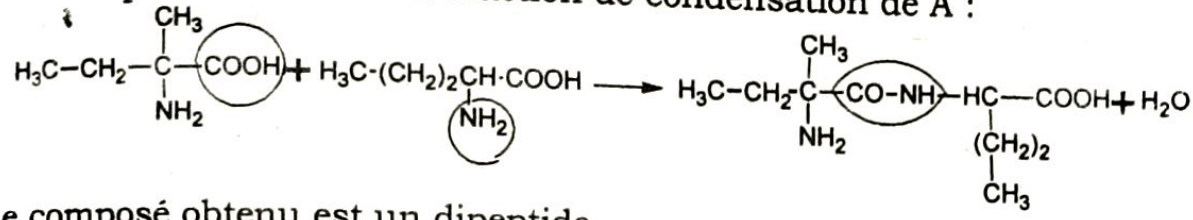
$H_3C-CH_2-C(CH_3)(NH_2)-COOH$ acide 2 -amino 2 -méthylbutanoïque

4)

* D'après les données le composé A est :



* Equation bilan de la réaction de condensation de A :

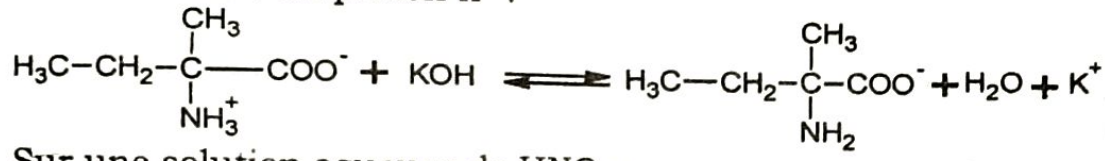


Le composé obtenu est un dipeptide.

5) Equation bilan de la réaction d'une solution de A :

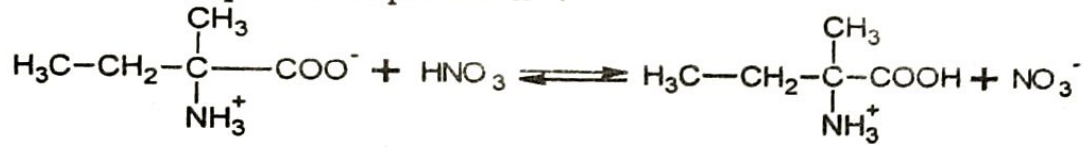
* Sur une solution aqueuse de KOH :

En milieu basique il se comporte comme un acide en cédant un proton H^+.



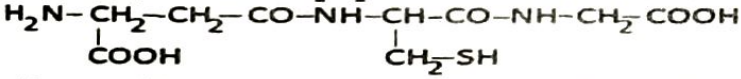
* Sur une solution aqueuse de HNO_3 :

En milieu acide, il se comporte comme une base en acceptant un proton H^+.



Exercice 3 :

Le glutathion, qui entre dans la constitution de toutes les cellules vivantes, est un tripeptide dont la formule semi-développée s'écrit :



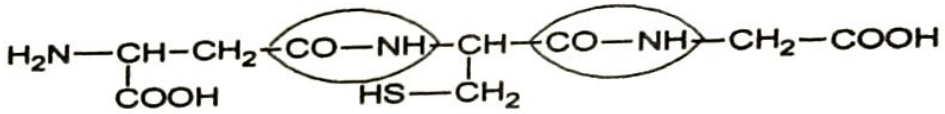
1) Combien la molécule de glutathion comporte-t-elle de liaisons peptidiques ? Reproduis la formule et encadre le groupe caractéristique de chaque liaison peptidique.

2) L'hydrolyse du glutathion conduit à trois acides-α-aminés : la glycine, la cystéine et l'acide glutamique. Ecris l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse du glutathion et donne la formule semi-développée des trois acide-α-aminés sachant que : la glycine est le plus simple de tous les acide-α-aminés et que la molécule de cystéine renferme un atome de soufre.

Quelle est la particularité de l'acide glutamique ?

Solution 3 :

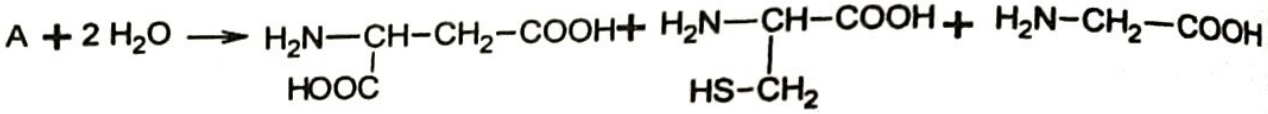
1) Nombre de liaisons peptidique : La molécule comporte deux liaisons peptidiques qui sont entourées dans la molécule.



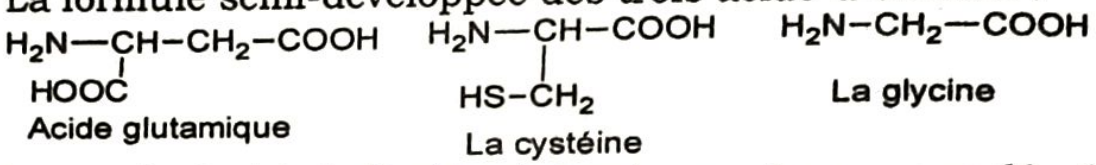
2)

* Equation bilan de l'hydrolyse :

La molécule de glutathion sera notée A ;



* La formule semi-développée des trois acide-α-aminés :



Acide glutamique — La cystéine — La glycine

* La particularité de l'acide glutamique est que sa molécule contient deux fonctions acides carboxyliques.

Exercice 4:

Un dipeptide a pour formule brute $C_5H_{10}O_3N_2$;

1)

a. Donne sa formule semi développée.

b. Donne les formules semi développées des acides α -aminés à partir desquels ce dipeptide est préparé et les nommer.

2)

a. Ces acides sont-ils chiraux ? Pourquoi ?

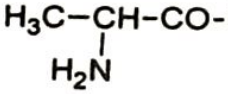
b. Représente les énantiomères en projection de Ficher.

Solution 4 :

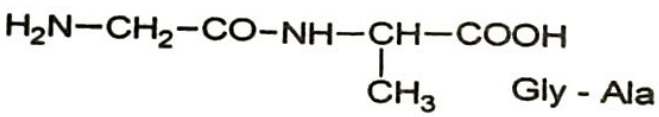
$C_5H_{10}O_3N_2$ (dipeptide).

1)

a. La formule semi-développée du dipeptide Ala-Gly :



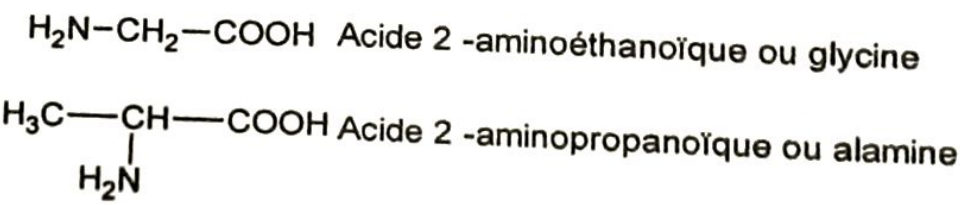
b. Formule semi-développée et nom de l'isomère de position :



Gly - Ala

2)

a. Formules semi-développées des deux acide-α-aminés :



Acide 2 -aminoéthanoïque ou glycine

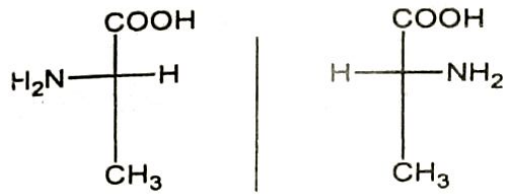
Acide 2 -aminopropanoïque ou alamine

b. Chiralité :

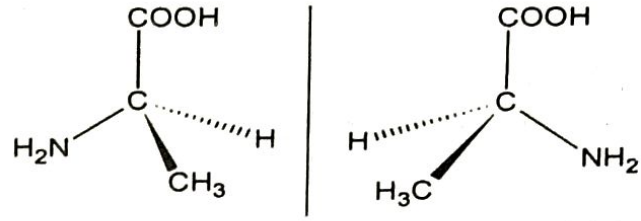
La glycine n'est pas chirale parce qu'elle ne contient pas de carbone asymétrique.

L'alamine est chirale car elle contient un carbone asymétrique.

c. Les représentations de Fischer et de Cram de la molécule d'alamine :



Représentation de Fischer



Représentation de Cram (ou spatiale)

Exercice 5 :

Soient x et y deux acides α-aminés naturels isomères mais non énantiomères. Leurs résidus sont des groupes alkyles et leur masse molaire vaut 131g/mol.

1) Quels sont les différents résidus envisageables ?

2) Sachant que x possède deux atomes de carbone asymétriques, identifie x et donne son nom en nomenclature officielle.

3) Sachant que la chaîne carbonée de y ne possède qu'une seule ramification, identifie y et nomme- le.

Solution 5 :

1) Résidus envisageables :

La formule générale des acides α-aminés est :

$R-CH(NH_2)-COOH$ ou $C_nH_{2n+1}-CH(NH_2)-COOH$

Le résidu est : $R- = C_nH_{2n+1}-$

La masse molaire de l'acide α-aminé est telle que :

$M = 14n + 75 = 131 \Rightarrow n = 4$

Le résidu a donc comme formule brute : C_4H_9-

Les résidus envisageables sont alors :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$ $\quad$ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$ $\quad$ $CH_3-C(CH_3)_2-$

2)

3) Formule semi-développée de X :

X : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ **acide 2-amino 3-méthyl pentanoïque.**

Y : $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ **acide 2-amino 4méthyl pentanoïque.**

Exercice 6 :

Pour déterminer la formule brute d'un acide α aminé X, on réalise les expériences suivantes :

- On prépare une solution aqueuse S de X en dissolvant dans $100cm^3$ d'eau 0,111g de l'acide α aminé X.
- On dose 20cm de cette solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,05molL^{-1}$. On constate que l'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume d'acide chlorhydrique égal à $5cm^3$.

Par ailleurs, l'acide α aminé X possède une chaîne carbonée saturée non cyclique et non ramifiée.

1)

a. Détermine la formule semi-développée de l'acide α aminé X et le nommer en nomenclature officielle.

b. Montre que la molécule de l'acide α aminé X est chirale et donne la représentation de Fischer de ses énantiomères.

2) La solution aqueuse de cet acide α aminé X contient trois espèces ioniques conduisant à deux couples acide-base dont les pk_a sont : $pk_{a1}=2,3$; $pk_{a2}=9,7$.

a. Identifie-les trois espèces ioniques.

b. Ecris les formules des couples acide-base et attribue à chacun d'eux son pk_a.

3) La décarboxylation de l'acide α aminé X donne une amine B.
Ecris l'équation bilan de cette réaction et nomme B.

Solution 6 :

X : Acide α-aminé, saturé, non cyclique et non ramifié ;

S(X)$\begin{cases} m_X = 0,111g \\ V_S = 100\,cm^3 \end{cases}$, on dose V_b= 20 cm^3 par S(HCl) $\begin{cases} C_a = 5cm^3 \\ V_a = 0,05mol.L^{-1} \end{cases}$;

1)

a. Formule semi-développée et nom du composé X :

* Exprimons la concentration de la solution à partir du volume dosé V_b :

A l'équivalence : $n_b = n_a \Rightarrow C_bV_b = C_aV_a \Rightarrow C_b = \frac{C_a.V_a}{V_b}$ (1).

* Exprimons cette même concentration à partir du volume total V_S :

$$C_b = \frac{n}{V_S} \Rightarrow C_b = \frac{m}{M.V_S} \text{ (2).}$$

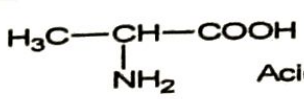
* En égalisant les équations (1) et (2), on obtient :

$M = \frac{m.V_b}{C_a.V_a.V_S}$.

AN : $M = 88,8g.mol^{-1}$.

$M(R\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH) = 14n + 75 = 88,8 \Rightarrow n = 1$.

D'où la formule semi-développée et le nom de X :

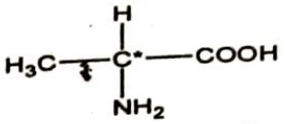


Acide 2 -aminopropanoïque ou alamine

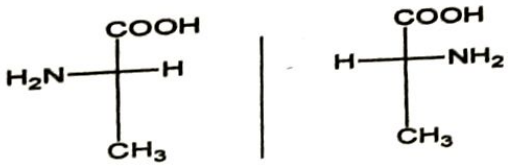
b.

* Montrons que la molécule X est chirale :

  Le carbone n°2 de la molécule de X a ses 4 substituants tous différents, il est donc asymétrique : la molécule X est donc chirale.

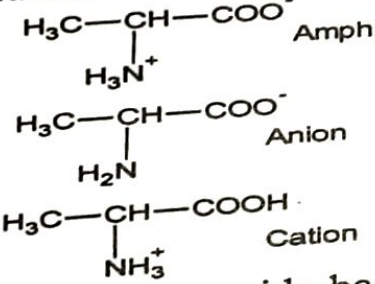


* Représentation de Fischer :



2)

a. Identification des trois espèces ioniques :



Amphion ou zwittérion

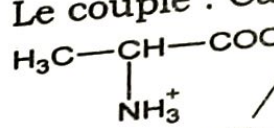
Anion

Cation

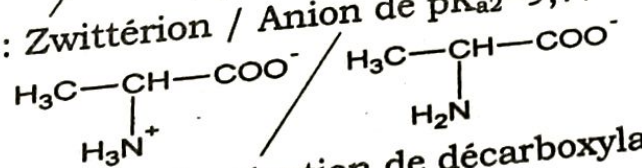
b. Les couples acide-base et attribution des pK_a :

Le zwittérion est présent dans les deux couples, il est l'acide dans l'un des couple et la base dans l'autre couple.

* Le couple : Cation / Zwittérion de $pK_{a1}=2,3$.



* Le couple : Zwittérion / Anion de $pK_{a2}=9,7$.



Equation bilan de la réaction de décarboxylation :



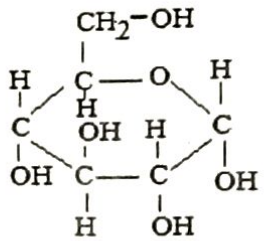
(B)

- LE GLUCOSE -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Structure et Stabilité de la Molécule.

1-1- Structure : Le glucose ou sucre de raisin est un glucide de faible pouvoir sucrant, en comparaison, à celui du saccharose. On le trouve en grande quantité dans le règne végétal (fruits, jus sucrés, miel).
Les solutions aqueuses de glucose ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière, il est dextrogyre.
Sa formule brute est : $C_6H_{12}0_6$: c'est un sucre en C_6 appelé hexose.
Sa formule semi-développée est : CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO.
Le glucose renferme donc 5 fonctions alcools et une fonction aldéhyde.
Le glucose existe aussi sous une forme cyclique appelée forme puranique du glucose.



Forme pyrannique

1-2- Stabilité : Le glucose est un composé peu stable. Il est facilement décomposé par la chaleur.

Activité 2 : Propriétés Chimiques (liées aux fonctions alcool et aldéhydes)

2-1- Propriétés dues à la fonction aldéhyde :
Ce sont des propriétés réductrices.

2-1-1- Réduction de la Liqueur de Fehling par le glucose :
La Liqueur de Fehling se comporte comme l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$
En chauffant du glucose avec la Liqueur de Fehling, on obtient un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (Cu_2O).

CH_2OH-$(CHOH)_4$-CHO + $2Cu(OH)_2 \rightarrow$ Cu_2O + $2H_2O$ + CH_2OH-$(CHOH)_4$-COOH.

N.B : Cette expérience est utilisée pour la recherche et le dosage qualitatif du glucose dans l'urine diabétique et pour distinguer les solutions de glucose des solutions de saccharose sans action sur la Liqueur de Fehling.

2-1-2- Oxydation du glucose par le nitrate d'argent ammoniacal :
Le nitrate d'argent ammoniacal se comporte comme l'hydroxyde d'argent AgOH. Il est réduit en argent suivant l'équation-bilan :

CH_2OH-$(CHOH)_4$-CHO + 2AgOH $\rightarrow$2Ag+ $2H_2O$ + CH_2OH-$(CHOH)_4$-COOH.

N.B : Le glucose est sans action sur le réactif de Schiff contrairement aux aldéhydes.

2-1-3- Action de l'hydrogène :
L'hydrogène naissant transforme le glucose en un polyalcool appelé sorbitol.

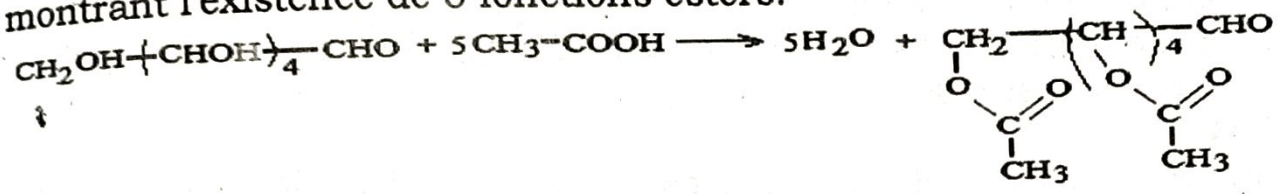
CH_2OH-$(CHOH)_4$- CHO + $H_2 \rightarrow$ CH_2OH-$(CHOH)_4$- CH_2OH.

Sorbitol.

2-2- Propriétés dues aux fonctions alcool :

2-2-1- Action des acides organiques :

Ils fournissent des esters avec le glucose. L'acide éthanoïque, par exemple, donne plusieurs esters acétiques dont le penta acétique, montrant l'existence de 5 fonctions esters.



2-3- Fermentation :

Le glucose, sous l'action de certains microorganisme dits ferments, subit une dégradation moléculaire. Les produits obtenus dépendent de la nature du ferment et des conditions expérimentales.

2-3-1- Fermentation alcoolique :

Sous l'action de la levure de bière, le glucose donne de l'éthanol et du dioxyde de carbone. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$.

2-3-2- Fermentation glycérique :

Les solutions du glucose et du sulfate de sodium (Na_2SO_4) ou de carbonate de sodium, donnent des produits divers (éthanol, dioxyde de carbone, acide acétique, acide pyruvique (CH_3-CO-COOH) et du glycérol (CH_2OH-CHOH-CH_2-OH).

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Na_2CO_3} CO_2 + C_2H_5OH + CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$$

Activité 3 : Préparation.

3-1- Inversion du saccharose :

Par ébullition prolongée du saccharose (sucre ordinaire de canne à sucre ou de betterave) avec de l'eau acidulée par un acide fort, il s'hydrate et se dédouble en glucose et lévulose isomères.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Saccharose — glucose — lévulose (ou fructose)

On sépare le glucose (dextrogyre) du lévulose (lévogyre) en traitant le mélange par de l'alcool très concentré qui ne dissout que le lévulose.

3-2- Hydrolyse de l'amidon :

La préparation s'effectue aussi par hydrolyse en milieu acide de l'amidon.

$[C_6H_{10}O_5]n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$.

Activité 4 : Usages – Importances Biologiques :

Le glucose sert à la fabrication des sirops sucrés, de la bière, de l'alcool et est utilisé en confiserie (biscuit, gâteaux).

Son rôle biologique est fondamental. C'est un corps directement assimilé par l'organisme et il est le terme ultime de la digestion des aliments féculents ou sucrés réalisés par certaines diastases.

Son oxydation est à l'origine d'une importante énergie musculaire qui assure de nombreuses fonctions vitales.

Activité 5 : Notions sur les glucides, importances des glucides

On appelle glucides des composés qui sont pour la plupart des aldéhyde-alcools ou des cétones-alcools.

Leur formule générale est $C_mH_{2n}O_n$ ou $C_m(H_2O)_n$ d'où leur nom d'hydrate de carbone. On distingue :

Les oses :

Ce sont des alcools cétones appelés cétoses ou des alcools aldéhydes appelé aldoses.

Exemples: - Fructose : $CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH$: cétose ;

- Glucose : $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$: aldose.

N.B: Les oses ne sont pas hydrolysables.

Les Osides :

Ils résultent de la condensation de plusieurs molécules d'oses et parfois de substances non glucidiques.

On distingue :

- *Les holosides :* osides, qui traités par l'eau se dédoublent en donnant uniquement des oses.
  Exemple : le saccharose.
- *Les hétérosides :* résultant de la condensation entre un ose et une substance non glucidique.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

Pour déterminer le taux de sucre dans le sang d'une personne, on procède à un prélèvement de $100cm^3$ de son sang. On fait attaquer le glucose contenu dans le sang par un excès de liqueur de Fehling. Il se forme 0,40g d'un précipité d'oxyde cuivreux (Cu_2O).

1) Ecris l'équation de la réaction et calcule la masse de glucose contenue dans le sang prélevé.
2) Sachant que le taux normal de sucre dans le sang humain est 1g/L, peut-on dire que cette personne souffre de diabète ? M(Cu)=63,5g/mol.

Solution 1 :

1) Equation bilan de la réaction :

$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO+2Cu(OH)_2 \rightarrow Cu_2O+H_2O+CH_2OH-(CHOH)_4-COOH.$

2)

- Calcul de la masse de glucose dans le prélèvement:
  D'après les relations stœchiométriques on a :

$n_{gluc.} = n_{Cu2O} \Rightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{Cu2O.}}{M_{Cu2O.}} \Rightarrow m_{gluc.} = \frac{m_{Cu2O}.M_{gluc.}}{M_{Cu2O.}}$

A.N : $m_{Cu2O} = 0,40g$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{Cu2O.} = 143g.mol^{-1}$

D'où : $m_{gluc.} = 0,5g$.

- Taux de glucose dans le sang :

$C = \frac{m_{gluc.}}{V}$ avec $V = 100cm^3 = 100.10^{-3}L$. D'où : $C = 5g/L$.

Le taux normal est $C_n = 1g/L$.

On constate que $C > C_n$; cette personne soufre donc de diabète.

Exercice 2 :

La préparation de l'éthanol peut se faire en deux étapes à partir de la canne à sucre :

Première étape : hydrolyse du saccharose en fructose et glucose.

Deuxième étape : le glucose obtenu subit ensuite une fermentation alcoolique.

La canne à sucre contient en masse 60% de saccharose.

1) Ecris les équations bilan des réactions pour chaque étape.
2) Quelle masse d'éthanol peut-on obtenir à partir de 50Kg de canne ?
3) Quel est le volume de gaz carbonique formé dans les conditions normales de température et de pression. V_0=22,4L/mol.

Solution 2 :

1) Equation-bilan :

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Saccharose Glucose fructose

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH$

2)

- Masse du saccharose dans 157g de canne à sucre.

$m_{sacch.} = \frac{60}{100}.50 = 30kg$

- Masse d'éthanol :

$\frac{n_{sac.}}{1} = \frac{n_{éth.}}{2} \Rightarrow \frac{m_{sac.}}{M_{sac.}} = \frac{m_{éth.}}{2M_{éth.}} \Rightarrow m_{éth.} = \frac{2M_{éth.}.m_{sac.}}{M_{sac.}}$

A.N : $m_{sac.} = 30kg$; $M_{éth..} = 46\ g.mol^{-1}$; $M_{sac..} = 342g.mol^{-1}$.

D'où : $m_{éth.} = 8,07kg$.

3) Volume du gaz dégagé :

$n_{sac.} = \frac{n_{CO_2}}{2} \Rightarrow \frac{m_{sac.}}{M_{sac.}} = \frac{V_{CO2.}}{2V_{M.}} \Rightarrow V_{CO2.} = \frac{2V_{M.}.m_{sac.}}{M_{sac.}}$

A.N: $m_{sacch} = 30kg$; $V_M = 22,4L.mol^{-1}$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$. $V_{CO2.} = 3929,82L$.

Exercice 3 : La fermentation alcoolique d'une solution de glucose donne 1,12L de gaz carbonique, volume mesuré dans les CNTP.

1) Quelle est la masse de glucose contenue dans la solution ?
2) Quelle est la masse d'argent déposé par action de ce glucose sur un excès de nitrate d'argent ammoniacal ?

Solution 3 :

1) Masse de glucose dans la solution :

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$

$n_{gluc.} = \frac{n_{CO_2}}{2} \Longrightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{V_{CO2.}}{2V_M.} \Longrightarrow m_{gluc.} = \frac{M_{gluc.}V_{CO2.}}{2V_M.}$

A.N : $V_{CO2} = 1,12L$; $V_M = 22,4L.mol^{-1}$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$.

D'où: $m_{gluc.} = 4,5g$.

2) Masse d'argent :

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + 2AgOH \longrightarrow 2Ag + H_2O + CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH.$

$\frac{n_{gluc.}}{1} = \frac{n_{Ag}}{2} \Longrightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{Ag.}}{2M_{Ag.}} \Longrightarrow m_{Ag.} = \frac{m_{gluc.}2M_{Ag.}}{M_{gluc.}}$

A.N : $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{Ag.} = 108g.mol^{-1}$; $m_{glu.} = 4,5g$.

Il vient alors que : $m_{Ag.} = 5,4g$.

Exercice 4 : Un échantillon d'urine dont le volume est $100cm^3$ est traité par un excès de liqueur de Fehling. On obtient un précipité qui lavé et séché a une masse de 0,144g. Calcule la concentration de glucose exprimée en mol/L et en g/L de l'urine traité. M(Cu)=64.

Solution 4 :

1) Equation bilan de la réaction :

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu_2O + H_2O + CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH.$

2)

- Calcul de la masse de glucose dans le prélèvement:

D'après les relations stœchiométriques on a :

$n_{gluc.} = n_{Cu2O} \Longrightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{Cu2O.}}{M_{Cu2O.}} \Longrightarrow m_{gluc.} = \frac{m_{Cu2O.}M_{gluc.}}{M_{Cu2O.}}$

A.N : $m_{Cu2O} = 0,144g$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{Cu2O.} = 143g.mol^{-1}$

D'où : $m_{gluc.} = 0,18$ g.

- Concentration de glucose dans l'urine en g/L (appelée concentration massique) :

$C_m = \frac{m_{gluc.}}{V}$ avec $V = 100cm^3 = 100.10^{-3}L$. D'où : $C_m = 1,8g/L$.

- Concentration de glucose dans l'urine en mol/L (appelée concentration molaire) :

$C_M = \frac{n_{gluc.}}{V} = \frac{m_{gluc.}}{M.V} = \frac{C_{m.}}{M} \Longrightarrow C_M = \frac{C_{m.}}{M}$. A.N : $C_M = \frac{1,8}{180} = 10^{-2}mol.L^{-1}$.

Exercice 5: Réduction de la liqueur de Fehling et du nitrate d'argent ammoniacal par le glucose.

On prépare un litre de solution aqueuse en dissolvant 100g de glucose dans l'eau pur.

1) On chauffe $10cm^3$ de cette solution en présence d'un excès de liqueur de Fehling. Le précipité rouge obtenu est isolé par filtration, lavé, séché. Quelle est sa masse ?

2) On fait réagir $10cm^3$ de glucose sur un excès de nitrate d'argent ammoniacal .Quelle masse maximale d'argent peut-on espérer obtenir ?

$M(Cu) = 64g.mol^{-1}$.

Solution 5 :

1) Masse du précipité (Cu_2O) obtenue :

- Masse de glucose dans les $10cm^3$ prélevés :

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{1L \longrightarrow 100gdegluc.} \\ \mathbf{10.10^{-3}L \longrightarrow m_{gluc.}} \end{array}\right| \Longrightarrow m_{gluc.} = 1g.$$

- Masse de précipité obtenu :

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + 2Cu(OH)_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O + CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH$

$$n_{gluc.} = n_{Cu2O} \Longrightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{Cu2O.}}{M_{Cu2O.}} \Longrightarrow m_{Cu2O.} = \frac{M_{Cu2O.}.m_{gluc.}}{M_{gluc.}}$$

A.N: $m_{gluc.} = 1g$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{Cu2O.} = 144g.mol^{-1}$. D'où : $m_{Cu2O.} = 0,8g$.

2) Masse d'argent :

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + 2AgOH \longrightarrow 2Ag + H_2O + CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH.$

$$\frac{n_{gluc.}}{1} = \frac{n_{Ag}}{2} \Longrightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{Ag.}}{2M_{Ag.}} \Longrightarrow m_{Ag.} = \frac{m_{gluc.}\,2M_{Ag.}}{M_{gluc.}}$$

A.N : $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{Ag.} = 108g.mol^{-1}$; $m_{glu.} = 1g$.

Il vient alors que : $m_{Ag.} = 1,2g$.

Exercice 6 : fermentation alcoolique du glucose.

1) Le glucose subit dans certaines conditions, une fermentation dite alcoolique.

a) Ecris l'équation bilan de la réaction.

b) Un hectolitre de moût (raisin écrasé) pouvant donner un hectolitre de vin renferme environ 10kg de sucre convertible en glucose. Quel volume de CO_2 s'échappe lors de la fermentation complète d'un hectolitre de moût ? Quel est le degré d'alcool du vin obtenu ? On rappelle qu'un liquide alcoolisé à n° renferme n cm^3 d'éthanol pur par $100cm^3$ et l'on donne : la masse volumique de l'éthanol : $0,79g/cm^3$; $M(C) = 12g.mol^{-1}$; $M(O) = 16g.mol^{-1}$; $M(H) = 1g.mol^{-1}$.

2) Dans d'autres circonstances, le glucose subit une fermentation dite lactique (yaourt).

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$. Sachant que l'acide lactique obtenu est un composé bifonctionnel acide-alcool, indique ses deux isomères A et B. L'un d'eux admet des énantiomères, lequel ? Représente ces énantiomères.

Solution 6 :

1)

a. Equation-bilan de la réaction :
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$

b. Volume de CO_2 :

$\frac{n_{gluc.}}{1} = \frac{n_{CO2}}{2} \Rightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{V_{CO2.}}{2V_{M.}} \Rightarrow V_{CO2} = \frac{2V_{M.}m_{gluc.}}{M_{gluc.}}$

A.N : $V_{CO2} = 1,12L$; $V_M = 22,4L.mol^{-1}$; $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$.

Degré d'alcool du vin :

* Masse d'éthanol :

$\frac{n_{gluc.}}{1} = \frac{n_{alc.}}{2} \Rightarrow \frac{m_{gluc.}}{M_{gluc.}} = \frac{m_{alc.}}{2M_{Alc.}} \Rightarrow m_{alc.} = \frac{2.M_{alc.}m_{gluc.}}{M_{gluc.}}$

A.N : $M_{gluc.} = 180g.mol^{-1}$; $M_{alc.} = 46g.mol^{-1}$; $m_{glu.} = 10kg = 10^4g$

$m_{al.} = 5111,11g$

* Volume d'éthanol :

$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$. A.N: $\rho = 0,79g.cm^{-3}$. D'où : $V = 6.469,76cm^3$.

* Degré d'alcool :

$\left.\begin{matrix} \mathbf{1hl = 10^3l = 10^6cm^3} \rightarrow \mathbf{V} \\ \mathbf{100cm^3} \rightarrow \mathbf{n} \end{matrix}\right| \Rightarrow n = \frac{100.V}{10^6} = 0,65°.$

2)

- Isomères A et B de l'acide lactique :
  A : CH_3-CHOH-COOH; B : CH_2OH-CH_2-COOH
- C'est l'isomère A qui admet des énantiomères car le carbone n°2 est asymétrique.
- Enantiomères de A :



Exercice 7 : hydrolyse du saccharose en glucose et fructose, hydrogénation du glucose.

Le saccharose est le sucre d'usage courant issu de la betterave et de la canne à sucre. Son hydrolyse conduit à deux molécules en C_6 de formule $C_xH_{2x}O_6$ de masse molaire moléculaire 180g/mol.

1)

a. En déduis la formule brute des deux isomères (glucose et fructose) et celle du saccharose.

b. Ecris l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse.

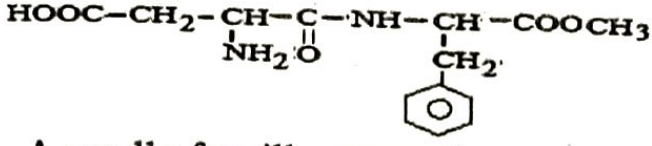
c. Donne les noms et les formules développées des fonctions portées par le glucose et le fructose.

2) L'hydrogénation du glucose permet d'obtenir un composé organique le sorbitol ou hexane- 1,2,3,4,5,6-hexol.

a. Donne l'équation bilan de cette réaction en utilisant les formules semi développées.

b. On rappelle que les glucides sont des polyols à fonction carbonylée c'est-à-dire contenant la fonction C=O. Indique si le sorbitol peut être classé parmi les glucides ? Justifie ta réponse.

L'aspartame est un faut sucre (sucre diabétique) de formule semi développée :



A quelle famille appartient ce composé ?

Solution 7 :

$C_xH_{2x}O_6$; M = 180g.mol^{-1}.

1)

a. Formules brutes des isomères et du saccharose :

M = 12x + 2x +6.16 = 180 x = 6.

D'où les formules brutes :

Du glucose : $C_6H_{12}O_6$; et du fructose : $C_6H_{12}O_6$.

- Formule brute du saccharose :

$C_nH_nO_t + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Saccharose glucose fructose

$$\begin{cases} m = 6 + 6 = 12 \\ n + 2 = 12 + 12 \Rightarrow n = 22 \\ t + 1 = 6 + 6 \Rightarrow t = 11 \end{cases}$$

D'où la formule brute du saccharose: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

b. Equation bilan :

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

c. Noms formules semi développées et fonctions:

- Glucose : $CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO$

  Sa molécule comporte : une fonction alcool primaire;

  Quatre fonctions alcools secondaires et une fonction aldéhyde.
- Fructose : $CH_2OH\text{-}(CHOH)_3\text{-}CO\text{-}CH_2OH$.

  Sa molécule comporte : deux fonctions alcools primaires ; trois fonctions alcools secondaires et une fonction cétone.

2)

a. Equation bilan de la réaction :

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH$.

Sorbitol.

b. Le sorbitol n'est pas un glucide car il ne contient pas la fonction C = O

- L'aspartame appartient à la famille des dipeptides (ou des amides).

- POLYMERES SYNTHETIQUES -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définitions

- La polymérisation est une réaction de synthèse à partir de laquelle plusieurs molécules appelées monomères peuvent se souder en une seule plus complexe appelée polymère.
- Un polymère est un corps dont la molécule est constituée par la répétition d'une petite unité structurale appelée motif.
- Le degré (ou indice) de polymérisation n est le nombre de motifs qui forme un polymère.
  Le degré de polymérisation dans les polymères synthétiques courants varie de 10^3 à 10^6. Pour des grandes valeurs de n, supérieures à la centaine, on parle de macromolécules ou encore de hauts polymères.
  La masse molaire moyenne des macromolécules est le plus souvent comprise entre 1.500 et 150.000g.mol^{-1}.

Activité 2 : Différents Types de Polymérisation.

Il existe deux types de polymérisation :

2-1- Réactions de polyaddition :

2-1-1- Définition :

Définition : La polyaddition est l'addition en chaîne d'un grand nombre de molécules insaturées identiques appelées monomères.

La formule générale des polymères est de la forme : $CH_2=CHY$ où Y est soit un atome d'hydrogène, soit un atome de chlore, soit un radical phényle (C_6H_5-), ...

Le bilan de la réaction de polymérisation s'écrit :

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

Le monomère est : $CH_2=CHY$;

Polymère : $\left(CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}\right)_n$; Motif : $-CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}-$

Soit M_m la masse molaire du monomère (pour les polymères de polyaddition) ou du motif (pour les polymères de polycondensation) ; M_P celle du polymère, on a alors :

$M_P = n.M_m$; n étant le degré de polymérisation.

2-1-2- Exemples :

a. Le polyéthylène (P.E) :

Il est obtenu par polyaddition de l'éthylène ou éthène.

$n\,CH_2=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$

Le monomère est : $CH_2=CH_2$: éthylène ;

Le motif est : $-CH_2-CH_2-$ et le polymère est $(-CH_2-CH_2-)_n$

Applications : Le polyéthylène est un plastique utilisé dans la fabrication d'emballages, d'isolants de câbles électriques, d'objets

moulés (des bouteilles de shampoing, bidons, récipients pour lessive, ...) des jouets pour enfants, et même les gilets pare-balle.

b. Le polystyrène (P.S.) :

Le monomère est le phényléthylène ou styrène : C_6H_5-CH=CH_2 (C_7H_8).

Monomère : $\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}=CH_2$: **Styrène ou phényl éthylène**

Equation –bilan de la polymérisation :

$$n\,\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}=CH_2 \longrightarrow \left(\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2\right)_n$$

P.S

Polymère : $\left(\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2\right)_n$ **Motif** : $-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-$

Applications : Le polystyrène est un thermoplastique dur utilisé pour la fabrication d'armoires de toilettes, boîtiers de télévision, de radios, d'ordinateurs et de cameras, les feux arrière et enjoliveurs d'automobiles, des pots de yaourt, de vaisselle, bouchons, emballages antichoc, les maquettes de voitures ou d'avions sont en polystyrène, isolation thermique...

c. Le polychlorure de Vinyle (P.V.C.) :

- Obtention du monomère (le chlorure de vinyle).
  Vers 60°C, en présence de $FeCl_3$ comme catalyseur, l'addition de dichlore sur l'éthylène donne :
  CH_2=CH_2 + Cl_2 → CH_2Cl-CH_2Cl.
  Vers 500°C sous une pression de 50bar, le 1,2-dichloroéthane conduit au monochloroéthène ou chlorure de vinyle :
  CH_2Cl-CH_2Cl → CH_2=CHCl + HCl.
- Synthèse du P.V.C. :
  Le polychlorure de vinyle ou PVC est obtenu par polyaddition du chlorure de vinyle (ou chloroéthylène ou chloroéthène).

$$n\,CH_2=\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \longrightarrow \left(CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\right)_n$$

P.V.C.

Le monomère est : CH_2=CHCl : Chlorure de Vinyle.

Motif : $-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$

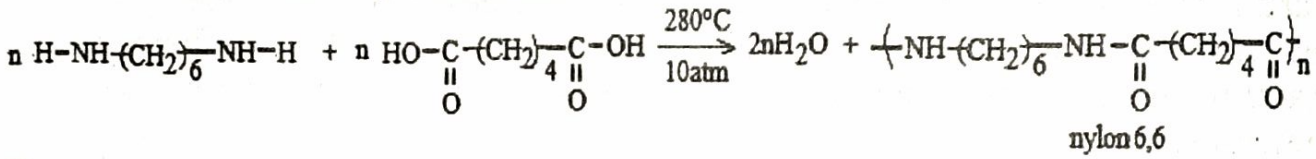
Applications : Le PVC est utile car il résiste à l'eau et au feu. Il est utilisé pour la fabrication de tuyaux de canalisation (plomberie), de gouttières, de bouteilles d'eau minérale, tableau de bords d'automobiles, de tuyaux d'arrosage, tubes médicaux, des imperméables, des rideaux de douche, étagères, le revêtement des sols...

2-2- Réactions de polycondensation :

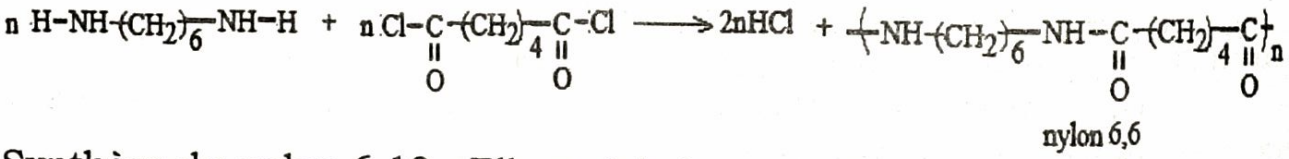
Définition : Une polycondensation est une réaction au cours de laquelle un grand nombre de molécules s'unissent par des liaisons qui se forment lors des réactions entre deux groupes portés soit par des molécules de types différents, soit par des molécules identiques.
Ces condensations s'accompagnent de l'élimination de petites molécules telles que H_2O, HCl...

2-2-1- Les polyamides :

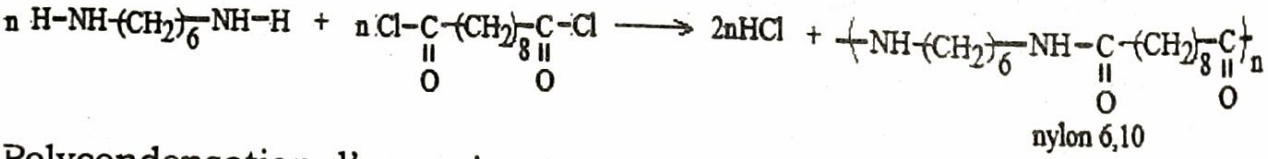
- Définition :
  Les polyamides sont des polymères de polycondensation dans lesquels le groupe –CO-NH- se répète tout le long de la chaîne.
- Obtention :
  Deux cas sont possibles :
  - Polycondensation entre une diamine et un diacide :
    Exemples : - la synthèse du nylon 6-6 à partir de l'acide adipique et l'hexane-1,6-diamine



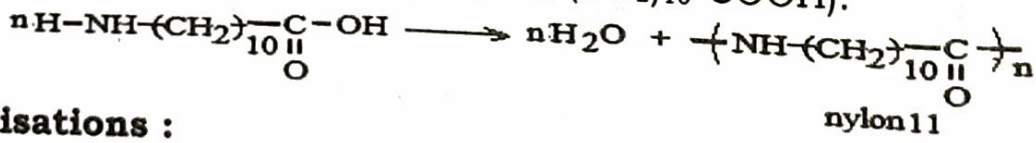
Ou encore:



- Synthèse du nylon 6,10 : Elle se fait à partir l'hexane-1,6-diamine et du chlorure de décanedioyle.



- Polycondensation d'un amino acide :
  Exemple : nylon 11. Il est obtenu par polycondensation de l'acide 11-amino undécanoïque (NH_2-$(CH_2)_{10}$-COOH).

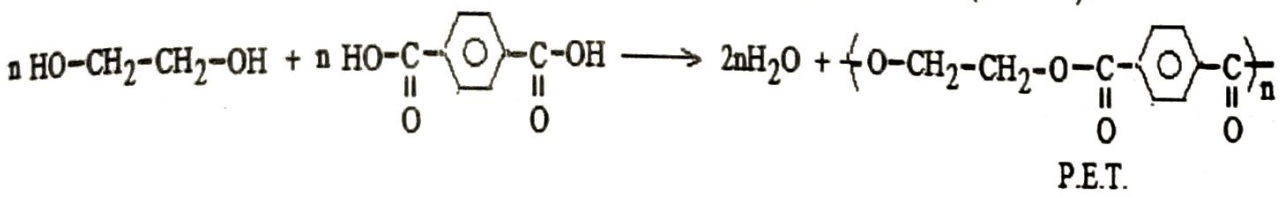


Utilisations :
Les nylons ou polyamides sont l'un des types de polymères utilisés comme fibres ou comme thermoplastique. On l'utilise dans la fabrication des vêtements, du matériel de guerre (comme les parachutes et les cordes), de brosse à dents...

2-2-2- Les polyesters :

- **Définition :**
  Les polyesters sont des polymères de polycondensation dans lesquels le groupe –CO-O- se répète tout le long de la chaîne.

- *Exemple :* obtention du Polyéthylène Téréphtalate (P.E.T).



P.E.T.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

On réalise l'analyse d'un polymère A obtenu par polyaddition. On constate qu'il contient en masse : 73,2% de chlore ; 24,8% de carbone et 2% d'hydrogène.

1) Quelle est la composition en masse du monomère.
2) Le polymère a une masse molaire moyenne de 121.000g/mol et un degré de polymérisation moyen de 1250. Détermine la masse molaire et la formule brute du monomère.
3) Indique toutes les formules semi-développées possibles du monomère.

Solution 1 :

1) Composition en masse du monomère :
   - Masse de C : $m_C = \frac{\%C}{n} = 0,02g$.
   - Masse d'hydrogène : $m_H = \frac{\%H}{n} = 0,002g$.
   - Masse de chlore : $m_{Cl} = \frac{\%Cl}{n} = 0,058g$.
2) Formule brute du monomère A :
   - Masse molaire du monomère :
     $M_m = \frac{M_P}{n}$. A.N : $M_P = 121.000g.mol^{-1}$; n = 1250.
     Donc : $M_m = 96,8g.mol^{-1}$
   - Formule brute du monomère :
     Soit $C_xH_yCl_z$ la formule brute du monomère.
     D'après la loi des proportions définies, on a :
     $\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{35,5z}{m_{Cl}} = \frac{M_m}{m_S}$
     $m_S = m_{Cl} + m_C + m_H = 0,08g$.
     Ainsi: x=2, y=2, z=2. D'où la formule brute du monomère : $C_2H_2Cl_2$.
3) Formules développées possibles du monomère :
   CHCl=CHCl, $CH_2=CCl_2$

Exercice 2 : détermination de la formule monomère.

Un polymère a pour masse molaire moyenne 105000g/mol ; son degré de polymérisation moyen est de 2500. Par combustion, il ne donne que de l'eau et du dioxyde de carbone ; son analyse montre qu'il contient 14,3% d'hydrogène.

a. Donne la formule et le nom du monomère.

b. Représente l'enchaînement de trois motifs élémentaires du polymère.

On donne : M(C) = 12g.mol^{-1} ; M(H) = 1g.mol^{-1}.

Solution 2:

a. Formule et nom du monomère :

- Masse molaire du monomère :

  $M_m = \frac{M_P}{n}$. A.N : M_P = 105.000g.mol^{-1}; n = 2500. Donc : M_m = 42g.mol^{-1}

- Formule brute du monomère : C_xH_y.

  D'après la loi des proportions définies, on a :

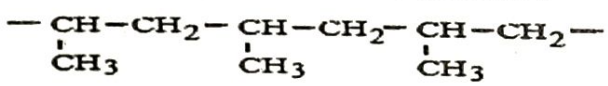
  $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{M_m}{100}$. A.N : %H = 14,3 ; donc : %C = 100 - %H = 85,7.

  Ainsi : x=3, y=6. D'où la formule brute du monomère : C_3H_6.

- Formule semi-développée et nom du monomère :

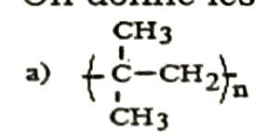
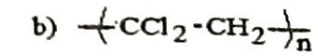
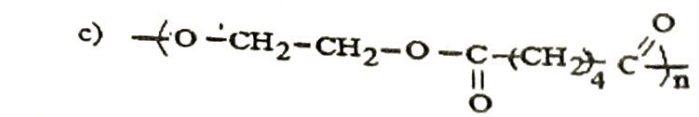
  CH_3-CH=CH_2 : propène.

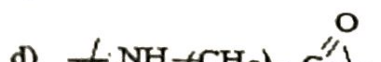
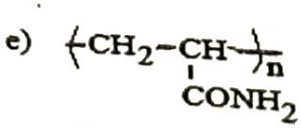
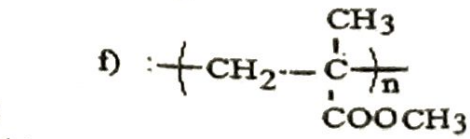
b. Enchaînement de trois motifs :



Exercice 3 :

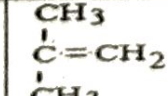
On donne les formules des polymères :

a)  b)  c) 

d)  e)  f) 

Indique, dans chaque cas, la formule développée et le nom des monomères et précise si le polymère a été obtenu par polyaddition ou par polycondensation.

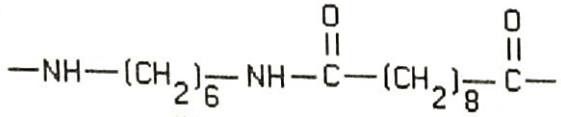
Solution 3 :

Polymère	Monomères	Noms des monomères	Mode d'obtention
a)		Méthyl propène	Polyaddition

b)		1,1-dichloro éthylène.	Polyaddition.
c)	$HO-CH_2-CH_2-OH$ Et $COOH-(CH_2)_4-OOH$	Ethane 1,2-diol et acide hexane dioïque.	Polycondensation
d)	$NH_2-(CH_2)_5-COOH$	Acide 6-amino hexanoïque	Polycondensation
e)	$CH_2=CH-CO-NH_2$	Propènamide	Polyaddition.
f)	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COO-CH_3$	Méthyl propènoate de méthyle	Polyaddition.

Exercice 4 : identification des formules et nom des monomères.

1) Un des polyamides les plus courant est le nylon 6,10 ; dont le motif est le suivant :



Indique les corps qu'il faut faire réagir pour obtenir ce polymère. Donne leur nom systématique.

2) La masse molaire moyenne de ce polymère est de 300kg/mol. Calcule son degré moyen de polymérisation.

3) Ecris l'équation bilan de la réaction de polycondensation et cite quelques applications pratiques de ce polymère.

Solution 4 :

1) Formules et noms des corps dont dérive le polymère :
$NH_2-(CH_2)_6-NH_2$: hexane 1,6-diamine.
$COOH-(CH_2)_8-COOH$: acide décane dioïque.

2) Degré moyen de polymérisation :
Soit M_P la masse molaire du polymère et M_m la masse molaire du motif, on a :

Degré de polymérisation : $n = \frac{M_P}{M_m}$

A.N : $M_P = 3.10^5 g.mol^{-1}$;

3) La formule brute du motif est : $C_{16}H_{30}N_2O_2$.
D'où : $M_m = 282 g.mol^{-1}$. Ainsi : $n = 1063,82 \approx 1064$.

Exercice 5 :

1) Les polymères synthétiques sont utilisés dans les domaines aussi variés que dans la construction automobile, l'électricité, le bâtiment, l'industrie textile, la menuiserie, la plomberie sanitaire. Le kevlar est un polymère dont la résistance mécanique est cinq fois supérieure à celle de l'acier et dix fois supérieure à celle de l'aluminium. On l'utilise pour la fabrication de pneus à carcasse radiale, des gilets pare-balles...

Il peut être synthétisé industriellement à partir de l'acide para phtalique ou acide benzène- 1,4-dioïque (A) et de la benzène-1,4 diamine (B).

a. Donne les formules semi développées de (A) et (B).

b. Ecris l'équation bilan de la réaction de (A) sur (B) donnant (C).

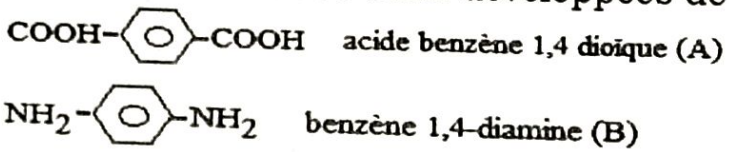
c. En déduis l'équation bilan de la réaction de polymérisation entre (A) et (B).

2) La masse molaire d'une chaîne de kevlar étant 11,9 $kg.mol^{-1}$, donne la formule du polymère.

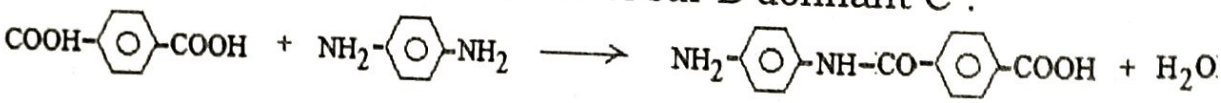
Solution 5 :

1)

a. Les formules semi-développées de A et B :

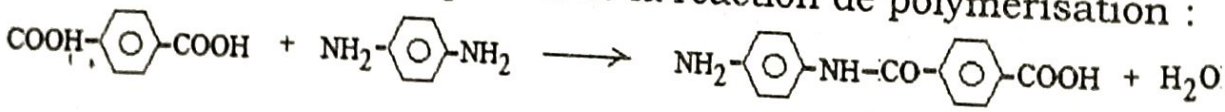


b. Equation de la réaction de A sur B donnant C :



(C)

c. Déduction de l'équation de la réaction de polymérisation :

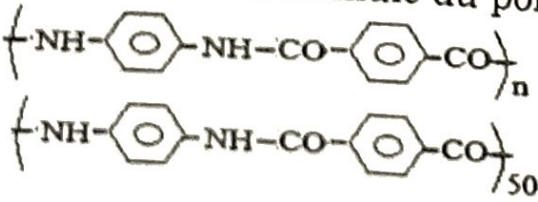


(C)

2) Formule du polymère :

$n = \frac{M_P}{M_m}$ A.N : $M_P = 11,9.10^3 g$; $M_m = 238g$. D'où : $n = 50$.

D'où la formule du polymère :



ou

Exercice 6: Détermination de la formule brute et semi développée d'un monomère.

L'oxydation catalytique de 0,53g d'une substance X constituée de carbone, d'hydrogène et d'azote a donné 1,33g de dioxyde de carbone et 0,27g d'eau.

Sa densité de vapeur est d= 1,83.

1) Détermine sa formule brute.

2) X est un acrylonitrile, ce qui signifie que sa molécule contient le groupe -C≡N ; donne sa formule semi développée.

3)

a. Il se polymérise facilement. Ecris l'équation de la polymérisation et précise la formule du polymère correspondant

b. Calcule le degré de polymérisation sachant que la masse molaire du polymère est 2.65kg

On donne : M(C) = 12g.mol⁻¹ ; M(H) = 1g.mol⁻¹ ; M(N) = 14g.mol⁻¹

Solution 6 :

1) Formule brute de la substance

Elle est de la forme C_xH_yN.

D'après la loi des proportions définies, on a

$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{14z}{m_N} = \frac{M}{m_0}$ Avec $M = 29d = 29 \times 1,83 = 53g.mol^{-1}$

$m_N = 0,53g$; $m_{CO_2} = 1,32g$; $m_{H_2O} = 0,27g$

$m_C = \frac{3m_{CO_2}}{11} = 0,36g$; $m_H = \frac{2m_{H_2O}}{9} = 0,03g$; $m_O = m_0 - (m_C + m_H + m_N) = 0,14g$

Ainsi $x = 3$; $y = 3$; $z = 1$; D'où la formule brute de X : C_3H_3N

2)

- Formule semi développée de X : $CH_2=CH-C\equiv N$
- Equation bilan de la polymérisation

$$nCH_2=CH-C\equiv N \rightarrow -(CH_2-CH(C\equiv N))_n-$$

- Formule du polymère

$$-(CH_2-CH(C\equiv N))_n-$$

a. Degré de polymérisation

$n = \frac{M_n}{M_0}$ A.N : $M_n = 2,65 \cdot 10^3 g.mol^{-1}$;

b. $M_n = 53g.mol^{-1}$; donc $n = 50$

Exercice 7 : Détermination de la formule d'un monomère, du degré de polymérisation et équation bilan de la réaction de polymérisation.

On veut déterminer la formule d'un polymère contenant du carbone de l'hydrogène et du chlore. Soit R-CH = CHCl la formule générale du monomère de masse 62,5 g/mol (où R peut être un radical alkyle ou un atome d'hydrogène

1) Détermine la formule du monomère et donne son nom.
2) Quel est le degré de polymérisation sachant que la masse du polymère obtenue vaut 75.000g/mol ?
3) Ecris l'équation de polymérisation et donne le nom du polymère.

On donne : M(H)=1 g.mol^{-1} ; M(C) = 12 g.mol^{-1} ; M(Cl) = 35,5 g.mol^{-1}.

Solution 7 :

1) Formule et nom du monomère :

- Masse molaire du monomère :

Monomère : R-CH=CHCl ; $M_m = 62,5g.mol^{-1}$.

$M_m = 14n + 62,5 = 62,5 \Rightarrow n = 0$. Donc R = H

D'où la formule brute et le nom du monomère :
CH_2=CHCl : 1-chloro éthène ou chlorure de vinyle.

2) Equation de polymérisation : $n CH_2=CHCl \longrightarrow \left(CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \right)_n$

3) Nom du polymère : polychlorure de vinyle.

- **Motif** : $-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$

Exercice 8 :

a. Le styrène est encore appelé vinylbenzène.
Donne la formule du styrène. Quel autre nom peut-on encore lui attribuer ?

b. Un polystyrène a une masse molaire moyenne de 155000g/mol. Quel est son degré de polymérisation moyen ?

c. Représente l'enchaînement de trois motifs élémentaires dans une macromolécule de polystyrène.
On donne : M(C) = 12g.mol^{-1} ; M(H) = 1g.mol^{-1}.

Solution 8 :

a. Formule et nom du monomère :
C_6H_5-CH=CH_2 : phényl éthylène.

b. Degré de polymérisation :
$n = \frac{M_P}{M_m}$. A.N : M_P = 155.000g.mol^{-1} ; M_m = 104g.mol^{-1}.
D'où : n = 1490.

c. Enchaînement de 3 motifs:

$$-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-$$

- CINETIQUE CHIMIQUE -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Généralités

1-1- Définition :

La cinétique chique est l'étude du déroulement des réactions chimiques dans le temps.

1-2- Différents types de réactions chimiques :

- Réactions rapides : Ces réactions sont achevées dès que les réactifs entrent en contact.
  Exemples : - Les réactions de précipitation : Action de la soude (NaOH) sur l'ion fer III ; $Ag^{+}+Cl^{-}\rightarrow$ AgCl ;
  $Ba^{2+}+ SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$.
- Réaction entre un acide fort et une base forte :
  $H_3O^{+} + OH^{-}\longrightarrow H_2O$
- Réactions d'explosion.
- Réactions lentes : Ces réactions atteignent leur terme au bout d'un temps plus ou moins long (quelques secondes à plusieurs minutes, voire des heures). Les produits apparaissent progressivement.
  Exemples : Estérification-hydrolyse, Saponification, synthèse de l'ammoniac...
- Réactions infiniment lentes : Ce sont des réactions qui peuvent durer plusieurs jours, mois ou année.
  Exemples : - Formation de la rouille par oxydation lente du fer à l'air humide :
  $2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3(s)$;
- Substitution du méthane par le dichlore.

1-3- Vitesse d'une réaction :

Elle exprime la variation de la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.

Soit l'équation bilan suivante : aA + bB → cC + dD.

n_A, n_B, n_C et n_D sont les quantités de matières présentes dans le milieu réactionnel à une date t.

1-3-1- Vitesse de formation d'un produit :

- Vitesses moyennes de formation ou d'apparition :
- La vitesse moyenne de formation d'un produit est le rapport de la variation de sa quantité de matière sur la variation du temps.
  $V_{moy.} = \frac{n_2-n_1}{t2-t1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$: n_1 étant le nombre de moles du produit à l'instant t_1,
  et n_2 le nombre de moles à l'instant t_2.
- Vitesse instantanée d'apparition :

La vitesse instantanée de formation d'un produit est la dérivée de sa quantité de matière par rapport au temps :

$V_t = \frac{dn}{dt}$.

1-3-2- Vitesse de disparition d'un réactif :

- Vitesse moyenne de disparition : La vitesse moyenne de disparition d'un réactif est l'opposé du rapport de la variation de sa quantité de matière sur la variation du temps.

$V_{moy.} = -\frac{n_2-n_1}{t2-t1} = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$.

- Vitesse instantanée de disparition :

La vitesse instantanée de disparition d'un réactif est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière : $V_t = -\frac{dn}{dt}$.

Unité : La vitesse d'une réaction chimique, calculée à partir des nombres de moles, s'exprime en $mol.s^{-1}$.

Remarque : Dans le cas où la réaction se déroule à volume constante, A, B, C et D étant dissous, on peut utiliser la vitesse volumique :

* Vitesses moyennes d'apparition :

Pour un produit c'est le rapport de la variation de sa concentration et la variation du temps. $V_{moy.} = \frac{C_2-C_1}{t2-t1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ où : C_1 est la concentration molaire à l'instant t_1, et C_2 est la concentration molaire à l'instant t_2.

- Vitesses instantanées d'apparition :

Pour un produit c'est la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

$V_t = \frac{dC}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dn}{dt}$

* Vitesses moyennes de disparition :

- Pour un réactif c'est l'opposé du rapport de la variation de sa concentration et la variation du temps.

$V_{moy.} = -\frac{C_2-C_1}{t2-t1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$.

- Vitesses instantanées de disparition :

Pour un réactif c'est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

$v_t = -\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dn}{dt}$.

Unité : La vitesse d'une réaction chimique, calculée à partir des concentrations molaires, s'exprime en $mol.L^{-1}.s^{-1}$.

Généralisation : Soit l'équation bilan suivante : aA + bB → cC + dD.

On a : $-\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt} \Rightarrow \frac{1}{a}V_{d_A} = \frac{1}{b}V_{d_B} = \frac{1}{c}V_{f_C} = \frac{1}{d}V_{f_D}$

Où : V_{d_A}, V_{d_B}, V_{f_C} et V_{f_D} représentent respectivement les vitesses de disparition de A et B, et les vitesses de formation de C et D.

Remarques : Expression des vitesses en fonction de la pression à température constante dans le cas des gaz :

$PV = nRT \Rightarrow C = \frac{P}{RT} \Rightarrow V = \frac{1}{RT}\frac{dP}{dt}$.

Activité 2 : Mesure de la Vitesse d'une Réaction.

Deux méthodes sont utilisées pour cette mesure : Le but est d'accéder aux concentrations d'un constituant et calculer sa vitesse.

2-1- Méthode Physique :

La concentration de l'espèce est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (pouvoir rotatoire, indice de réfraction, inductance, ...).

Exemples *:* La polarimétrie, la conductimétrie, la pH-mètrie, La mesure de la pression ou du volume d'une espèce gazeuse (PV=nRT).

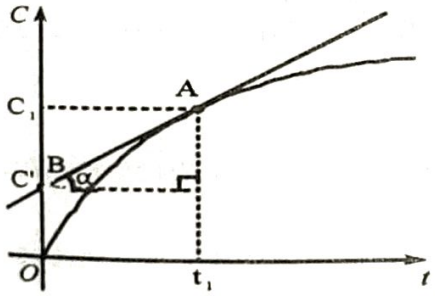
Avantage : La mesure se fait en continu, elle nécessite de faibles quantités de réactifs, le mélange réactionnel n'est pas perturbé...

2-2- Méthode chimique :

On détermine par dosage la concentration molaire volumique C de l'un des composés participant à la réaction en fonction du temps. Pour ce faire, on prélève des échantillons dans le milieu réactionnel à différents instants, on bloque la réaction (par la trempe ou la dilution) et on dose l'espèce facile à doser.

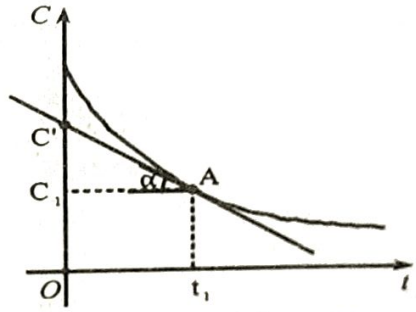
On dresse ainsi un tableau de valeurs puis on trace la courbe représentative de C = f(t).

✓ ***Détermination graphique de vitesse instantanée à l'instant t_1 :***



Courbe de formation d'un produit

$V(t_1) = \tan\alpha = \frac{C_1 - C'}{t_1 - 0} = \frac{C_1 - C'}{t_1}$



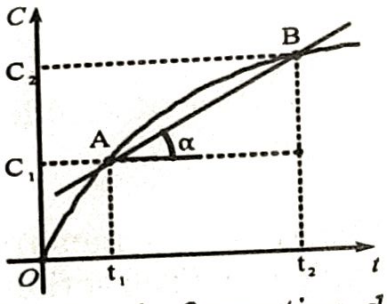
Courbe de disparition d'un réactif

$V(t_1) = -\tan\alpha = -\frac{C_1 - C'}{t_1 - 0} = -\frac{C_1 - C'}{t_1}$

Géométriquement : - La vitesse instantanée de formation est le coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.

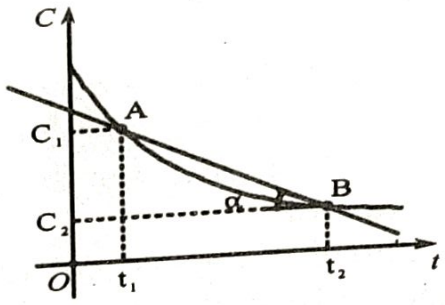
- La vitesse instantanée de disparition d'un réactif est l'opposé du coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.

✓ ***Détermination graphique de vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 :***



Courbe de formation d'un produit

$V(t_1,t_2) = \tan\alpha = \frac{C_2-C_1}{t2-t1}$



Courbe de disparition d'un réactif

$v(t_1,t_2) = -\tan\alpha = -\frac{C_2-C_1}{t2-t1}$;

Signification géométriquement de la vitesse:

- La vitesse instantanée de formation est le coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.
- La vitesse instantanée de disparition d'un réactif est l'opposé du coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.

Activité 3 : Facteurs Cinétiques

3-1- Définition : Ce sont des paramètres dont dépend la vitesse d'une réaction chimique.

3-2- Différents facteurs :

- La concentration : La vitesse d'une réaction chimique croit avec la concentration des réactifs. Elle est maximale au début de la réaction.

  $V = K.[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$: Loi de Vant'Hoff.
- La température : La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température du mélange réactionnel.
- Les catalyseurs : La présence d'un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique.

Activité 4 : Molécularité d'une Réaction - Ordre d'une Réaction :

4-1- Molécularité d'une réaction :

- Réaction élémentaire : Une réaction est dite élémentaire si les réactifs réagissent simultanément en un même point pour donner directement les produits. Les produits se forment sans intermédiaires réactionnel.
- Réaction complexe : Une réaction composée ou complexe comprend un ensemble de réactions élémentaires.
- Molécularité : On appelle <u>molécularité</u> le nombre d'entités (molécules, ions) qui entrent simultanément en contact lors d'une réaction élémentaire.

4-2- Ordre d'une réaction :

Soit la réaction d'équation bilan : aA + bB → cC + dD.

* Loi de Vant'Hoff : La vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs élevée d'une certaine puissance.

$V = K.[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$.

- α est l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A ;
- β est l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B ;
- α + β est l'ordre global de la réaction.
- K est La constante de vitesse, elle est indépendante des concentrations, et ne dépend que de la température.

NB : L'ordre d'une réaction est une grandeur qui se détermine expérimentalement. C'est un nombre quelconque (entier ou fractionnaire).

Activité 5 : Lois de transformation (ou loi cinétiques) :

5-1- Cas d'une réaction d'ordre 1 :

Ce sont des réactions du type : A → B + C

5-1-1- Loi de transformation :

	A	→	B	+	C
A t = 0 :	C_0		0		0
Réaction :	-x		x		x
A t quelconque :	$C=C_0-x$		x		x

Où : C_0 est la concentration initiale ;

x est la concentration dissociée ;

et C la concentration restant à un instant quelconque t.

La vitesse de disparition de A est : $V = -\frac{dC}{dt}$;

D'après la loi de Vant'Hoff, pour une réaction d'ordre 1, on a : V = K.C

$V=V \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = K.C \Rightarrow -\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = k\int_0^t dt \Rightarrow -[\ln C]_{C_0}^{C} = k[t]_0^t \Rightarrow$

$\ln\frac{C_0}{C} = Kt$: Loi de transformation.

Ou : $C = C_0 e^{-kt}$.

5-1-2- Temps de demi-réaction :

- ***Définition*** : On appelle temps de demi-réaction le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la concentration initiale du réactif.

  Il est noté par $t_{1/2}$ ou T ou τ.

- Expression : $\ln\frac{C_0}{C} = Kt$

  A $t_{1/2}$, $x = \frac{C_0}{2} \Rightarrow C = C_0 - x = \frac{C_0}{2}$

  D'où : $\ln\frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = Kt_{1/2} \Rightarrow \quad \ln 2 = Kt_{1/2}$. Donc : $t_{1/2} = \frac{ln2}{K}$.

  Remarques : Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale. La représentation graphique de $\ln\frac{C_0}{C}$ en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine du repère.

5-2- Cas d'une réaction d'ordre 2 :

Ce sont des réactions du type : A + B → C + D.

- Loi de transformation :

	A	+	B	→	B	+	C
A t = 0 :	C_0		C_0		0		0
Réaction :	-x		-x		x		x
A t quelconque :	$C=C_0-x$		$C=C_0-x$		x		x

$V = -\frac{dC}{dt}$;

Pour une réaction d'ordre 2, on a : $V = [A].[B] = k.C^2$

$V = V \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = k.C^2 \Rightarrow \int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = \int_0^t kdt \Rightarrow \left[\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = k[t]_0^t$

D'où : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \mathbf{K.t}$: Loi de transformation.

Temps de demi-réaction : A $t_{1/2}$, $x = \frac{C_0}{2} \Rightarrow C = C_0 - x = \frac{C_0}{2}$

Ainsi : $\frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = K.t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{C_0} = K.t_{1/2}$. D'où : $t_{1/2} = \frac{1}{K.C_0}$.

Remarques : Pour une réaction d'ordre 2 le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

La représentation de $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps est une droite.

Activité 6 : Catalyse.

6-1- Définitions :

- Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaitre dans le bilan de la réaction.
- La catalyse est l'influence d'un catalyseur sur une réaction chimique.

6-2- Différents types de catalyses :

6-2-1- La catalyse homogène : La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs et les produits. Dans ce cas, la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système.

Exemple : Réactions d'estérification, réactions d'hydrolyse.

$$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}COOH + C_2H_5OH$$

6-2-2- La catalyse hétérogène : La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits.

Exemple: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{Pt(s)} 2H_2O$.

Remarque:

- Auto catalyse : Il y a auto catalyse lorsque l'un des produits de la réaction est catalyseur de cette même réaction.

Exemple : - l'eau catalyse sa propre synthèse.

- Oxydation de l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) par l'ion permanganate (MnO_4^- est catalysée par l'ion Mn^{2+}).
- La catalyse enzymatique : La catalyse est enzymatique, lorsque le catalyseur est une enzyme.

6-3- Propriétés :

- Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique;
- Un catalyseur a un rôle purement cinétique.
- Tout catalyseur d'une réaction dans le sens direct est catalyseur de la réaction dans le sens inverse.
- Un catalyseur est sélectif.

Exemple : En faisant passer l'éthanol C_2H_5OH sur du cuivre à 250°C, on obtient l'éthanal CH_3CHO, alors qu'en le faisant passer sur l'alumine Al_2O_3 à 400°C on obtient l'éthylène C_2H_4.

Activité 7 : Mécanisme Réactionnel.

7-1- Distinction entre mécanisme et bilan :

Le bilan d'une réaction ne donne pas explicitement la façon dont se déroule une réaction chimique.

Les réactions qui ont lieu entre entités élémentaires (molécules, ions, atomes) sont appelées actes élémentaires. Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes conduisant les réactifs aux produits.

7-2- Exemple de mécanisme réactionnel : Synthèse du chlorure d'hydrogène (HCl).

7-2-1-Radical : Un radical ou centre actif est une entité chimique comportant un électron célibataire qui est représenté par un point (.) à côté de l'atome qui le porte.

Exemple :$H^\bullet$, $Cl^\bullet$, $^\bullet CH_3$.

7-2-2- Synthèse du chlorure d'hydrogène :

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$.

Un mélange stœchiométrique de dichlore et de dihydrogène ne donne rien à l'abri de la lumière. Exposé à la lumière, on obtient une réaction très explosive.

Les actes élémentaires de ce mécanisme sont classés en trois étapes :

1ère étape : *Phase d'initiation ou phase d'amorçage* : Elle correspond à la phase de création des centres actifs.

$Cl\text{-}Cl \rightarrow 2Cl^\bullet$.

2ème étape *: Phase de propagation :* Elle correspond à l'étape de la formation des produits de la réaction avec régénération de centres actifs.

$H_2 + Cl^\bullet \rightarrow HCl + H^\bullet$;

$Cl_2 + H^\bullet \rightarrow HCl + Cl^\bullet$.

3ème étape *: Phase de rupture ou phase de terminaison ou d'arrêt :* Elle correspond à l'étape où les radicaux disparaissent sans qu'il ne s'en forment.

$Cl^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$;

$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$;

$H^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow HCl$.

La rencontre de deux radicaux est très rare, donc cette étape n'est pas à l'origine du chlorure d'hydrogène produit par la réaction.

* Une réaction en chaîne est un mécanisme constitué d'une phase d'initiation, de propagation et d'une phase de terminaison.

Remarque : On obtient le bilan de la réaction en additionnant les étapes de la phase de propagation ;

$H_2 + Cl^\bullet \rightarrow HCl + H^\bullet$

$Cl_2 + H^\bullet \rightarrow HCl + Cl^\bullet$.

---

bilan : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

* ***Rôle des radiations lumineuses :***

Les radiations apportent l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons entre deux atomes.

L'énergie transportée par une radiation de longueur d'onde λ (ou de fréquence ν) est :

$E_{photon} = h.\nu = \frac{h.C}{\lambda}$.

Pour rompre une liaison chimique A-B entre deux atomes A et B, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale celle de la liaison : $E_{photon} \geq E_l$.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1:

On mélange à la date t = 0 1mol d'éthanol et 1mole d'acide éthanoïque. On détermine la quantité d'ester formé à la date t, elle est de la forme $n = \frac{0,67t}{t+17}$ (t en heure et n en mol).

1) Quelle est la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants t = 0 et t = 50h.
2) Quelle est la vitesse de formation de l'ester pour t = 20h ?
3) On recommence l'expérience à t = 0 avec 0,01mol/L d'alcool et 0,01mol/L d'acide. Les quantités d'ester formées en fonction du temps sont :

t(s)	0	180	240	300	360
[ester](mol/l)	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$

Montre à partir du tableau que la réaction est d'ordre global 2.

4) Calcule la constante de vitesse à 25°C ainsi que le temps de demi réaction.

Solution 1:

1) Vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants $t_1 = 0$ et $t_2 = 50h$.

$n = \frac{0,67t}{t+17}$

a $t_1 = 0 \Longrightarrow n_1 = 0$;

A $t_2 = 50h \Longrightarrow n_2 = \frac{0,67.50}{50+17} = 0,5mol$

$V_{moy} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,5}{50} = 10^{-2}mol.h^{-1}$.

2) Vitesse de formation de l'ester à t = 20h.

$V = \frac{dn}{dt} = \frac{11,35}{(t+17)^2}$. A t = 20h ; $V = 8,29.10^{-3}mm.h^{-1}$.

3) Montrons que la réaction est d'ordre global 2 à partir du tableau :

	$CH_3\text{-}COOH$	+ C_2H_5OH	→ $CH_3\text{-}COOC_2H_5$	+ H_2O
A t = 0	C_0	C_0	0	0
Réaction	-x	-x	x	x
A $t \neq 0$	$C = C_0 - x$	$C = C_0 - x$	x	x

Si la réaction est d'ordre 2, alors la loi de transformation sera :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Longrightarrow k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ = constante ?

K étant une constant, alors le rapport $\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ serait constant si la réaction est d'ordre 2.

$C = C_0 - x$; x étant la concentration de l'ester. $C_0 = 10^{-2} \Longrightarrow \frac{1}{C_0} = 100$.

Consignons les résultats dans le tableau suivant :

t(s)	0	180	240	300	360
[ester]=x ($mol.L^{-1}$)	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$
$C = C_0 - x$	10.10^{-3}	$7,4.10^{-3}$	$6,83.10^{-3}$	$6,34.10^{-3}$	$5,89.10^{-3}$
$\frac{1}{C}$	10^2	135,13	146,41	157,72	169,77
$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	0	35,17	46,41	57,72	69,77
$\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$	Indét.	0,19	0,19	0,19	0,19

On constate que : $\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ = Cste = 0,19 ; la réaction est donc d'ordre 2.

4) Calcul de la constante de vitesse : $K = \frac{\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}}{t} = 0,19.$

- Temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

  A.N : k = 0,19 ; $C_0 = 10^{-2}mol.L^{-1}$. Donc : $t_{1/2} = 526,31s$.

Exercice 2 :

Soit la réaction de saponification :

$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3\text{-}COONa + C_2H_5OH$

On introduit 0,2mol d'acétate d'éthyle et 0,2 mol de soude dans 1litre d'eau. Au bout de 5mn on constate que 30% d'acétate d'éthyle sont transformés.

1) Calcule :
   a. La constante de vitesse sachant que la réaction est du 2ème ordre.
   b. La vitesse de la réaction au temps t = 5mn.
2) Détermine la composition du mélange 10mn après le début de l'expérience.

Solution 2 :

1)

a. Calcul de la constante de vitesse k :

$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow k = \frac{\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}}{t}$; $C = C_0 - x = C_0(1-\alpha)$

A.N : $n_0 = 0,2mol$; V = 1L ; t = 5mn = 300s ; $\alpha = 30\% = 0,3$.

$C_0 = \frac{n_0}{V} = 0,2mol.L^{-1}$

D'où : $C = 0,2(1-0,3) = 0,14mol.L^{-1}$

Ou encore si 30% disparaît, il restera 70%, d'où $C = 70\%C_0 = 0,7C_0 = 0,7.0,2 = 0,14mol.L^{-1}$.

Ainsi: $k = 7,14.10^{-3}mol^{-1}.L.s^{-1}$.

b. Vitesse de la réaction à t = 5mn :

$V = k.C^2$. A.N : $V = 1,39.10^{-4}mol^{-1}.L.s^{-1}$.

2) Composition du mélange 10mn après le début de l'expérience :

	$CH_3\text{-}COOC_2H_5$	+ NaOH	$\rightarrow$ $CH_3\text{-}COONa$	+ C_2H_5OH
A t = 0	C_0	C_0	0	0
Réaction	-x	-x	x	x
A t ≠ 0	$C = C_0-x$	$C = C_0-x$	x	x

$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt = \frac{1+C_0+kt}{C_0} \Rightarrow C = \frac{C_0}{1+C_0+kt}$

A.N : t = 10mn = 600s ; $C_0 = 0,2mol.L^{-1}$; $k = 7,14.10^{-3}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$.

D'où : $C = 0,107\ mol.L^{-1}$.

$C = C_0-x$ $x = C_0-C = 0,2-0,107 = 0,093mol.L^{-1}$.

D'où la composition du mélange :

$[CH_3\text{-}COOC_2H_5] = [NaOH] = C = 0,107mol.L^{-1}$;

$[CH_3\text{-}COONa] = [C_2H_5OH] = x = 0,093mol.L^{-1}$.

Exercice 3 :

Une réaction du type A + B → C + D est une réaction du 1er ordre par rapport à A et du 1er ordre par rapport à B. Pour des concentrations initiales de 0,2mol.l^{-1} de chaque réactif, on constate qu'il reste encore au bout de 40mn, 80% des produits initiaux.

1) Quel est l'ordre global de la réaction ? Etablis la loi de variation de la concentration des réactifs en fonction du temps.
2) Calcule la constante de vitesse de la réaction et le temps de demi-réaction.
   Au bout de combien de temps, 60% des réactifs auront disparu ?

Solution 3 :

1)
- Ordre global de la réaction :
  La réaction est d'ordre global 2 (somme des ordres partiels).
- Etablissement de la loi de transformation :
  Par définition, la vitesse de la réaction est : $V = -\frac{dC}{dt}$.
  Pour une réaction d'ordre 2, on a : $V = k.C^2$.
  $V = V \implies -\frac{dC}{dt} = k.C^2 \implies \int_{C_0}^{C} -\frac{dC}{C^2} = k\int_0^t dt$
  $\implies \left[\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = k[t]_0^t \implies \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$

2) Calcul de la constante de vitesse k :
   $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \implies k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$
   A.N : $C_0 = 0,2mol.L^{-1}$; t = 40mn = 2400s; $C = 80\%.C_0 = 0,16mol.L^{-1}$.
   Donc : $k = 5,21.10^{-4}mol^{-1}.L.s^{-1}$.
- Temps au bout duquel 60% des réactifs disparaît :
  $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \implies t = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}$
  A.N : $\alpha = 60\% = 0,8$; $C_0 = 2.10^{-1}mo.L^{-1}$, $C = C_0(1 - \alpha) = 8.10^{-2}mol.L^{-1}$.
  Il vient alors que : $t = 14,39.10^3s$.

Exercice 4 :

L'hémipentoxyde d'azote (N_2O_5) se dissocie suivant l'équation bilan :
$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$

1)
a. Etablis la loi de transformation de cette équation sachant qu'elle est d'ordre 1.

b. A 105°C, on constate qu'au bout de 4mn, $\frac{3}{4}$ de la quantité initiale de N_2O_5 a été décomposée. Calcule le temps de demi-réaction température.

2) A 95°C, le temps de demi-réaction est 5 minutes. Calcule le temps au bout duquel $\frac{3}{4}$ de la quantité initiale sera décomposée.

3) A une température quelconque, on fait les mesures suivantes :

$[N_2O_5]$ (mol/l)	3.10^{-2}	$2,7.10^{-2}$
t(s)	0	4450

a. Calcule la constante de vitesse et le temps de demi – réaction à cette température.

b. Que devient le temps de demi – réaction si l'on doublait la concentration initiale ?

c. Calcule la vitesse de la réaction à t = 0 et à t = 50h.

d. Détermine la date à laquelle la concentration devient 2.10^{-2}mol.L^{-1}.

Solution 4 :

1)

a. Loi de la transformation de la réaction d'ordre 1 :

La vitesse de disparition est : $V = -\frac{dC}{dt}$ et $V = K.C$

$V=V \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = K.C \Rightarrow -\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = k\int_0^t dt \Rightarrow \ln\frac{C_0}{C} = Kt$: Loi de transformation.

b. Calcul du temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{ln2}{k}$

Calcul de la constante de vitesse k :

$ln\frac{C_0}{C} = k.t \Rightarrow k = \frac{1}{t} ln\frac{C_0}{C}$.

A t = 4mn, $C = C_0 - \frac{3}{4}C_0 = \frac{C_0}{4}$. D'où : $k = \frac{1}{4} ln\frac{C_0}{\frac{C_0}{4}} = \frac{ln4}{4} = 0,35mn^{-1}$.

Donc : $t_{1/2} = \frac{ln2}{0,35} = 2$ mn.

2) Temps au bout duquel ¾ de la quantité initiale sera décomposée.

$t' = \frac{1}{k'} ln\frac{C_0}{C}$

$t'_{1/2} = \frac{ln2}{k'} \Rightarrow k' = \frac{ln2}{t'_{1/2}} = \frac{ln2}{5} = 0,14mn^{-1}$.

$t' = \frac{1}{k'} ln\frac{C_0}{C}$ avec $C = \frac{C_0}{4}$. D'où : $t' = \frac{1}{0,14} ln\frac{C_0}{\frac{C_0}{4}} = \frac{ln4}{0,14} = 10$ mn.

3)

a.

* Calcul de la constante de vitesse :

Nous allons recalculer la constante de vitesse, puisque sa valeur dépend de la température.

La réaction est d'ordre 1 donc :

$ln\frac{C_0}{C} = k.t \Rightarrow k = \frac{1}{t} ln\frac{C_0}{C}$.

AN: $C_0 = 3.10^{-2} molL^{-1}$, $C = 2,7.10^{-2} molL^{-1}$, t = 4450 s;

D'où : $K = 23,67.10^{-6}s^{-1}$.

* Calcul du temps de demi-réaction:

$t_{1/2} = \frac{ln2}{k}$. AN : $t_{1/2} = \frac{ln2}{23,67.10^{-6}} \Rightarrow t_{1/2} = 29284$ s.

b. Si on double la concentration initiale, le temps de demi-réaction ne change pas, parce que ce temps ne dépend pas de la concentration initiale, puisque la réaction est d'ordre 1.

c. Calcul de la vitesse de la réaction :

- A t = 0 : V = KC_0. AN : V = $7,1.10^{-6}mol.L^{-1}.s^{-1}$.
- A t = 50 h = 180000 s:

  Déterminons d'abord la concentration à cette date :

  $ln\frac{C_0}{C} = k.t \Rightarrow \frac{C_0}{C} = e^{K.t} \Rightarrow C = C_0e^{-K.t}$.

  $V = K.C \Rightarrow V = K.C_0e^{-K.t}$. AN: $V = 5.10^{-5}mol.L^{-1}.s^{-1}$.

d. Déterminons la date à laquelle $C = 2.10^{-2}mol.L^{-1}$:

$ln\frac{C_0}{C} = k.t \Rightarrow t = \frac{1}{K}ln\frac{C_0}{C}$. AN : $t = \frac{1}{23,67.10^{-6}}ln\frac{3.10^{-2}}{2.10^{-2}} \Rightarrow t = 17130s$.

Exercice 5 :

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude.

Des expériences faites avec des concentrations molaires initiales C_0 ont données les temps de réactions indiqués dans le tableau suivant :

C_0 (mol.l^{-1})	10^{-2}	2. 10^{-2}	4. 10^{-2}	8. 10^{-2}
$t_{1/2}$ (mn)	17,8	8,9	4,45	2,22

1)

a. Ecris l'équation bilan de la réaction.

b. Montre que la réaction est d'ordre 2 et détermine la constante de vitesse.

2) On part des concentrations $[CH_3COOC_2H_5]_0 = [OH^-]_0 = 2.10^{-2}$mol.l^{-1}, calcule le temps qu'il faut pour que 80% de l'ester soient transformés.

Solution 5 :

1)

a. Equation bilan de la réaction de saponification :

$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}CH_2OH$

b.

- Montre que la réaction est d'ordre 2:

  On constate à partir du tableau que le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale C_0, et est inversement proportionnelle à C_0 ; la réaction est donc d'ordre 2.
- Constante de vitesse :

  $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2}.C_0}$

Pour $t_{1/2}$ = 8,9mn, $C_0 = 2.10^{-2}mol.L^{-1}$. D'où : $\mathbf{k = 5,61 mol^{-1}.L.mn^{-1}}$

2) Temps qu'il faut pour que 80%de l'ester soit transformé :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow t = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}$

A.N : $\alpha = 80\% = 0,8$; $C_0 = 2.10^{-2}mo.L^{-1}$.

$C = C_0(1 - \alpha) = 2.10^{-2}(1 - 0,8) = 4.10^{-3}mol.L^{-1}$.

Il vient alors que : **t = 35,65mn.**

Exercice 6 : Cinétique d'une réaction d'ordre 2.

On considère l'équation d'une réaction d'ordre 2 : A + B ⟶ C + D.

On part d'un mélange équimolaire de A et B à t = 0 : $[A]_0 = [B]_0 = C_0$.

1) Définis une réaction d'ordre 2 puis établis la loi de variation de la concentration du réactif A.

2) A l'instant t_1 = 20mn, la concentration $C_1 = 9,0.10^{-2}mol.l^{-1}$ et à l'instant t_2 = 30mn, la concentration est $C_2 = 8,7.10^{-2}mol.l^{-1}$.

a. En déduis la constante de vitesse.

b. Calcule la concentration initiale C_0.

c. Quel est le temps de demi- réaction ?

d. Calcule la vitesse d'apparition de C à l'instant t_2 = 30mn.

Solution 6 :

1) Etablissement de la loi de transformation d'une réaction d'ordre 2 : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ (voir exercice 3).

2) Déduction de la constante de vitesse :

A t_1= 20mn = 120s, $C_1 = 9.10^{-2}mol.L^{-1}$; à t_2 = 30mn = 180s, $C_2 = 8,7.10^{-2}mol.L^{-1}$.

La loi de transformation à chacun de ces instants donne :

$\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} = kt_1$ (1)

$\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} = kt_2$ (2)

(2) – (1) : $\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} = k(t_2 - t_1) \Rightarrow k = \frac{\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}}{t_2 - t_1}$. D'où : $k = 6,38.10^{-4}mol^{-1}.L.s^{-1}$.

a. Calcul de la concentration initiale:

$\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} = kt_1 \Rightarrow C_0 = \frac{C_1}{1 - kt_1C_1}$

A.N: $C_0 = 9,6.10^{-2}mol.L^{-1}$.

b. Temps de demi réaction: $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = 16,32.10^3s$

c. Vitesse d'apparition de C à l'instant t_2 :

$V = k.C_2^2$. A.N : $\mathbf{V = 4,82.10^{-6} mol.s^{-1}}$.

Exercice 7 :

On réalise l'estérification d'une mole d'acide $R\text{-}CO_2H$ par une mole d'alcool primaire $R'\text{-}CH_2OH$. On dose d'heure en heure l'acide restant et on obtient les résultats suivants :

t(h)	1	2	3	4	5	6	7
n(acide) en mol	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33

1) Ecris l'équation bilan.
2) Trace la courbe représentant la quantité de matière d'ester formé en fonction du temps.
   Echelle : 2cm pour 0,1mol ; 2cm pour 1h.
3)
   a. Comment peut-on vite atteindre l'équilibre ?
   b. Qu'appelle-t-on vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants t_1 et t_2. Calcule-la entre les instants t_1=1h et t_2=3h.
   c. Que représente géométriquement la vitesse de formation à l'instant t ? Détermine graphiquement la vitesse de formation de l'ester à l'instant t = 2h et au début de la réaction à t=0. Comment évolue qualitativement la vitesse de formation de l'ester et pourquoi ?
   d. Comment peut-on déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester ?
4) L'ester obtenu a pour formule brute $C_4H_8O_2$.
   a. Quels sont les isomères possibles ? Nomme-les.
   b. Par action de l'ammoniac sur l'acide R-CO_2H, On obtient un carboxylate d'ammonium qui par déshydratation conduit à une espèce chimique A de formule C_2H_5ON. Ecris les équations des réactions et en déduis la formule développée de l'ester et le nom de A.

Solution 7 :

n_0(RCOOH) = 1 mol, n_0(R'COOH)= 1 mol.

1) Equation bilan de la réaction :

$$R-COOH + R'-COOH \rightarrow R-COOR' + H_2O.$$

2) Traçons la courbe n(ester) = f(t) :

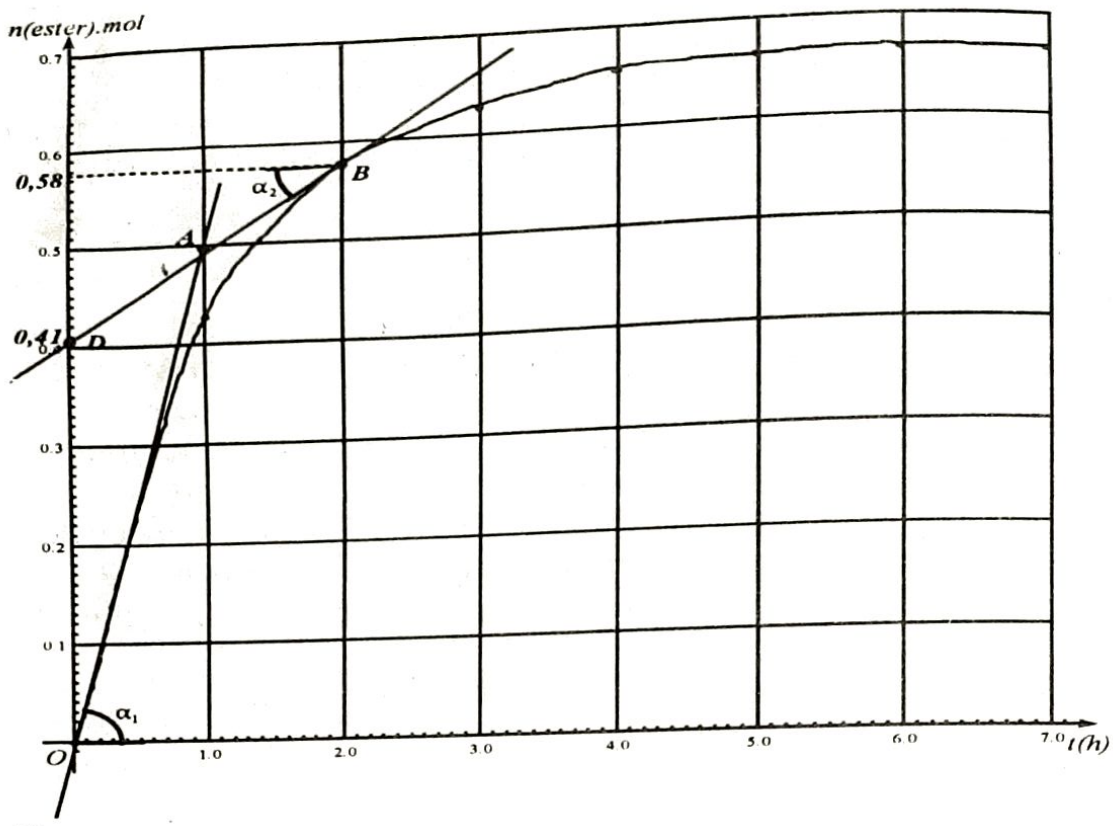
* Calculons d'abord les quantités d'ester formées :

	R-COOH	+ R'-CH_2OH	→ R-COO-CH_2-R'	+ H_2O
À t = 0	1mol	1mol	0	0
À t ≠0	1-x	1-x	x	x

$$\begin{cases} n_{acide} = 1 - x \\ n_{ester} = x \end{cases} \Rightarrow n_{ester} = 1 - n_{acide}.$$

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7
n(ester) mol	0	0,43	0,58	0,63	0,66	0,665	0,67	0,67

- Tracé de la courbe : Echelle : 2cm pour 1h ; 2cm pour 0,1mol.



3)

a. Pour vite atteindre l'équilibre :
- On peut augmenter la température du milieu ;
- On peut utiliser un catalyseur.

b. Vitesse moyenne de formation de l'ester :
- Définition : c'est le rapport de la variation de la quantité de matière de l'ester et la variation du temps. $V_{t1t2} = \frac{n_2-n_1}{t2-t1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$.
- Calcul de la vitesse moyenne entre les dates t_1= 1h et t_2 =3h :

$V(t_1,t_2) = \frac{n(t_2)-n(t_1)}{t_2-t_1} = \frac{0,63-0,43}{3-1} \Rightarrow V(t_1,t_2) = 0,1mol/h.$

c. Interprétation géométrique de la vitesse instantanée de formation de l'ester :

Elle correspond au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe au point d'abscisses t.
- Détermination graphique de la vitesse instantanée :
- A la date t = 0 :

On trace la tangente à la courbe au point de la courbe d'abscisse t = 0. C'est l'origine du repère, $O\binom{0}{0}$. Il nous faut un deuxième point sur la droite pour calculer sa pente.

Soit $A\binom{1}{0,5}$. La pente de cette droite (OA) correspond à la vitesse de l'ester à la date t = 0.

$V(t=0) = \frac{0,5-0}{1-0} = \tan\alpha_1 \Rightarrow V(t=0) = 0,5\ mol/h.$

NB : La vitesse à la date t = 0 est la plus grande possible.
- A la date t = 2h :

La tangente est tracée au point B de la courbe d'abscisse t = 2h. On choisit ensuite un autre point D sur la droite tracée.

$B\binom{2}{0,58}$, $D\binom{0}{0,41}$: D'où $V(t=2) = \frac{0,58-0,41}{2-0} = \tan\alpha_2 \Rightarrow$

$V(t=2) = 8,5.10^{-2} mol.h^{-1}$.

* Evolution qualitative de la vitesse instantanée :

On remarque que : V(t=0) > V(t=2). La vitesse diminue au cours du temps.

Cette diminution de vitesse est due à la diminution des concentrations des réactifs au cours de la réaction.

d. Déplacement de l'équilibre :

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester, on peut procéder de la façon suivante :

* Soit on augmente la quantité de l'un des réactifs (acide ou alcool) ;
* Soit on diminue la quantité de l'un des produits formés (ester ou eau).

4) L'ester : $C_4H_8O_2$.

a. Les isomères de l'ester et leurs noms :

$H_5C_2—COO—CH_3$ Propanoate de méthyle

$H_3C—COO—CH_2—CH_3$ éthanoate d'éthyle

$H—COO—(CH_2)_2—CH_3$ méthanoate de propyle

$H—COO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$ méthanoate de méthyléthyle ou méthanoate d'isopropyle

b. Les équations bilan des réactions :

$\mathbf{R-CO_2H + NH_3 \rightarrow R-COONH_4}$;

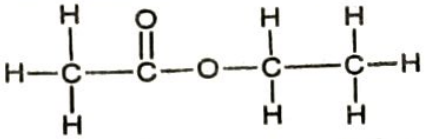
$\mathbf{R-COONH_4 \rightarrow H_2O + R-COONH_2}$;

* Formule développée de l'ester :

L'amide ayant deux carbones, on en déduire que :

- La chaine principale de l'ester comporte deux atomes de carbones.
- Son groupe alkyle (R') contient aussi deux carbone puisque l'ester à quatre atomes de carbone au total.

La formule compatible avec ces informations est donc :



éthanoate d'éthyle

* Le nom du composé A :

CH_3-$COONH_2$: Ethanamide.

Exercice 8 : On considère la saponification de l'éthanoate de méthyle

1) Ecris l'équation – bilan de la réaction et nomme les produits obtenus
2) On part d'une solution contenant 0,01mol.l^{-1} d'éthanoate de méthyle. Au bout de 40mn ; 50% de l'éthanoate sont saponifiés.
   a. Détermine la loi de transformation de cette réaction sachant qu'elle est d'ordre 2. En déduis la constante de vitesse.
   Sans calcul, dis quel est le temps de demi-réaction. Vérifie ta réponse par calcul.
   b. Combien de temps a-t-il fallu pour que $\frac{1}{100}$ de l'ester soit saponifié ?
   c. Combien de temps faudra-t-il pour qu'il ne reste plus que $\frac{1}{100}$ de l'ester initial non décomposé ?

Solution 8 :

1) Equation bilan de la réaction :
$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3\text{-}COO^- + CH_3\text{-}OH$
Nom des produits obtenus : $CH_3\text{-}COO^-$: ion éthanoate ;
$CH_3\text{-}OH$: méthanol.

2)

a.

- Loi de transformation : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ (Voir Exercice 3)
- Calcul de la constante de vitesse :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$

A.N : $C_0 = 10^{-2}mol.L^{-1}$; $t = 40mn = 2400s$; coefficient de dissociation :

$\alpha = 50\% = 0,5$

$C = C_0 - x$ avec $x = \alpha.C_0$. D'où : $C = C_0(1 - \alpha) = 5.10^{-3}mol.L^{-1}$.

Ainsi : $k = \frac{\frac{1}{5.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}}{2400} = \frac{1}{24} = 41,66.10^{-3}mol^{-1}.L.s^{-1}$.

- Temps de demi-réaction sans calcul :
Le temps de demi-réaction est par définition, le temps au bout duquel la moitié (soit 50%) de la concentration initiale disparaît.
Donc : $t_{1/2} = 40mn = 2400s$.
- Vérification par calcul du temps de demi-réaction :

$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{\frac{1}{24}.10^{-2}} = 2400s$.

b. Temps au bout duquel $\frac{1}{100}$ de l'ester est saponifié :

$\alpha = \frac{1}{100}$ et $C = C_0(1 - \alpha) = 10^{-2}(1 - \frac{1}{100}) = 0,99.10^{-2}mol.L^{-1}$.

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow t = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}$

A.N : $C_0 = 10^{-2}mol.L^{-1}$; $C = 0,99.10^{-2}mol.L^{-1}$; $k = \frac{1}{24}mol^{-1}.L.s^{-1}$

D'où : t = 24,24s.

c. Temps au bout duquel il ne reste plus que $\frac{1}{100}$ de l'ester initial non décomposé :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow t = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}$

A.N : $C = \frac{1}{100}.C_0 = 10^{-4}mol.L^{-1}$.Il vient alors que : $t = 237,6.10^3s$.

Exercice 9 :

On se propose d'étudier la réaction de saponification d'un ester, l'éthanoate d'éthyle. A la date t=0, on mélange un volume V_1=0,50L d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1=2,0.10^{-2}mol/L$ avec un volume V=0,50L d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration $C_2=2,0.10^{-2}mol/L$.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme les produits obtenus.
2) Par dosage acido-basique, On détermine la concentration de l'hydroxyde de sodium restant à la date t.
   a. Montre qu'on peut en déduire la concentration molaire de l'éthanol $[CH_3CH_2OH]$ à la même date.
   b. Calcule la concentration d'éthanol à la date t = 25min, sachant que la concentration molaire des ions OH^- est de $0,62.10^{-2}mol/L$.
3) En dosant de temps en temps les ions hydroxyde restant dans la solution, on obtient ce tableau :

t(min)	10	20	30	40	50	60	80	100
$[OH^-]$ (10^{-2}.mol/L)	0,8	0,67	0,57	0,50	0,44	0,40	0,33	0,29
$[CH_3-CH_2OH]$								

   a. Complète le tableau ci-dessus en calculant les concentrations molaires de l'éthanol.
   b. Trace la courbe de variation de la concentration d'éthanol en fonction du temps. Echelle : 1cm pour 10min ; 1cm pour $10^{-3}mol/L$.
   c. A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ?
   d. A quelle date la concentration molaire de l'éthanol sera-t-elle de $0,5310^{-2}mol/L$?
4) Calcule la vitesse moyenne de l'éthanol entre les dates t_1=20min et t_2=45min.
5) Définis la vitesse instantanée d'apparition de l'éthanol. Détermine sa valeur aux dates t_3=10min et t_4 = 60min. Comment varie la vitesse au cours du temps ? Justifie cette évolution.

Solution 9 :

At= 0, S(NaOH) $\begin{cases} V_1 = 0,50L \\ C_1 = 2,0.10^{-2} mol.L^{-1} \end{cases}$; S(ester) $\begin{cases} V_2 = 0,50L \\ C_2 = 2,0.10^{-2} mol.L^{-1} \end{cases}$

1)

* Equation bilan de la réaction :
  $CH_3 - COO - C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3 - COO^- + Na^+ + C_2H_5OH$.
* Nom des produits formés :
  CH_3COONa : Ethanoate de sodium ; C_2H_5OH : Ethanol.

2)

a. Montrons qu'on peut déduire la concentration d'éthanol :

	$H_3C-COO-C_2H_5$	NaOH ⟶	$H_3C—COONa$	C_2H_5OH
A t=0	C_0		C_0	0	0
A t>0	C_0 - x		C_0 - x	x	x

$\begin{cases} [NaOH] = C_0 - x \\ [C_2H_5OH] = x \end{cases} \Rightarrow [C_2H_5OH] = C_0 - [NaOH]$.

Avec $C_0 = \frac{C_1V_1}{V_1+V_2} = \frac{2.10^{-2}.0,5}{1} \Rightarrow C_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$.

Donc : $[C_2H_5OH] = 10^{-2} - [NaOH]$.

Cette formule nous permet de déduire la concentration d'alcool, connaissant celle de NaOH.

b. Calcul de $[C_2H_5OH]$ à la date t = 25 min :

$[C_2H_5OH] = 10^{-2} - [NaOH]$.

On sait qu'à cette date $[NaOH] = [OH^-] = 0,62.10^{-2} mol.L^{-1}$.

On en déduit donc que : $[C_2H_5OH] = 10^{-2} - 0,62.10^{-2} = 3,8.10^{-3} molL^{-1}$.

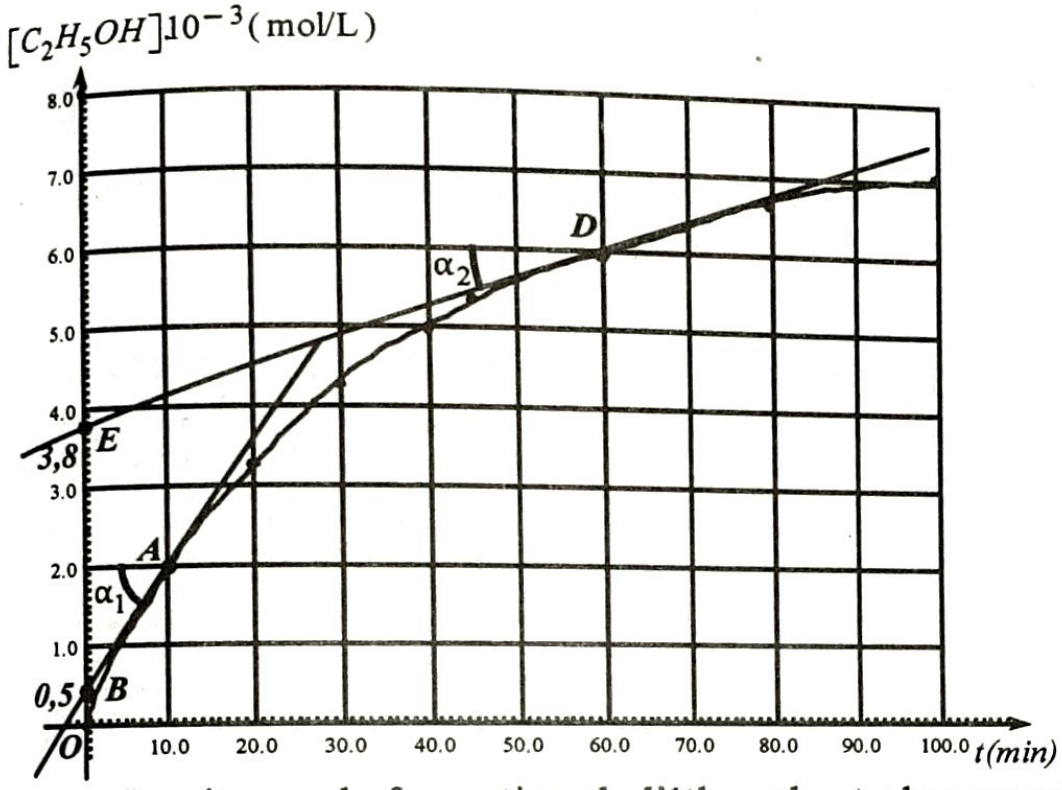
3)

a. Complétons le tableau en calculant la concentration molaire d'éthanol :

t(min)	10	20	30	40	50	60	80	100
$[C_2H_5OH](10^{-3}$mol/L)	2	3,3	4,3	5	5,6	6,0	6,7	7,1

b. Tracé de la courbe $[C_2H_5OH] = f(t)$.

Echelle : 1cm pour 10min ; 1cm pour 10^{-3}mol/L.



c. La vitesse de formation de l'éthanol est plus grande au début de la réaction, c'est-à-dire à la date t = 0.

4) Calcul de la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates t_1=20min et t_2=45min :

D'après la courbe à t = 45min, on a $C(C_2H_5OH)=5,3.10^{-3}mol.L^{-1}$.

$V(t_1,t_2)=\frac{C(t_2)-C(t_1)}{t_2-t_1}=\frac{(5,3-3,3).10^{-3}}{45-20}\Rightarrow V(t_1,t_2)=8.10^{-5}mol.L^{-1}.mn^{-1}$.

5)

* Définition de la vitesse instantanée d'apparition de l'éthanol :
C'est la dérivée par rapport au temps de la concentration de l'éthanol. $v_t=\frac{dn}{dt}$.

* Calcul de la vitesse à t_3 = 10min :

- Traçons la tangente à la courbe au point A d'abscisse t_3= 10 min : $A\binom{10}{2.10^{-3}}$;
- Choisissons un deuxième point B sur la droite : $B\binom{0}{0,5.10^{-3}}$;
- La vitesse cherchée correspond au coefficient directeur de la droite (A, B) :

$V(t_3)=\frac{(2-0,5).10^{-3}}{10-0}=\tan\alpha_1 \Rightarrow V(t_3)=15.10^{-5}mol.L^{-1}.mn^{-1}$.

* Calcul de la vitesse à t_4= 60 min :
Traçons la droite tangente à la courbe au point D d'abscisse t_4= 60 min : $A\binom{60}{6.10^{-3}}$; soit $E\binom{0}{3,8.10^{-3}}$

- La vitesse à la date t_4 correspond au coefficient directeur (ou pente) de la droite (D, E) :

$V(t_4)=\frac{(6-3,8).10^{-3}}{60-0}=tan\alpha_2 \Rightarrow V(t_4)=3,6.10^{-5}mol.L^{-1}.mn^{-1}$.

* La vitesse diminue car la concentration des réactifs diminue progressivement au cours du temps.

Exercice 10 :

On étudie la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 dans un ballon à température constante. L'eau oxygénée se décompose en eau et dioxygène.

$2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O$.

A la date t = 0, la solution contient 0,01mol d'eau oxygénée et occupe un volume de 1L. Le volume de dioxygène obtenue et mesuré à pression constante a donné les résultats suivants : Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est 24L.

t(min)	0	5	10	15	25	35	55	75
$V(O_2)$ en cm^3	0	15	28	39,4	57,6	71,6	90,4	101,2

1)

a. Trace la courbe qui représente la concentration de l'eau oxygénée restant en fonction du temps $[H_2O_2] = f(t)$.
Echelle : 1cm pour 5min et 1cm pour 10^{-3}mol/L.

b. Quelle est la vitesse de disparition de l'eau oxygéné à t=18min ?

c. Trouve la vitesse moyenne de disparition entre t_1=10min et t_2=45min.

2) Détermine graphiquement le temps de demi-réaction.

Solution 10 :

$n_0(H_2O_2)$=0,01 mol, V = 1L, V_0=24 L/mol.

1)

a. Tracé de la courbe $[H_2O_2] = f(t)$:

* Calculons d'abord les concentrations d'eau oxygénée :

	$2H_2O_2$	$\longrightarrow$	O_2	+	$2H_2O$
A t = 0	C_0		0		0
réaction	- 2x		+ x		+2x
A t > 0	C_0 - 2x		x		2x

$$\begin{cases} [H_2O_2] = C_0 - 2x (1). \\ x = [O_2] = \frac{n(O_2)}{V} = \frac{V(O_2)}{V.V_m} \ (2) \ ; \end{cases}$$

En remplaçant (2) dans (1), on obtient : $[H_2O_2] = C_0 - \frac{2.V(O_2)}{V.V_m}$.

Si on remplace les constantes on a : $[H_2O_2] = 10^{-2} - \frac{2}{24}.V(O_2)$.

- Exemple de calcul :

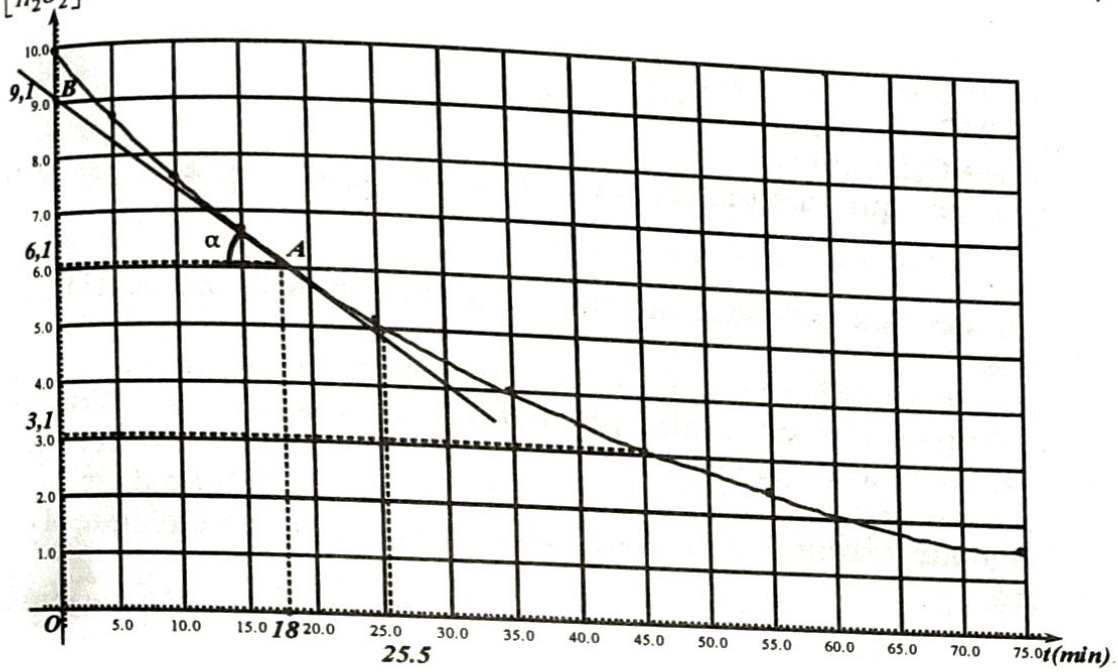
A t = 5min, $v(O_2) = 15.10^{-3} L$ et $[H_2O_2] = 10^{-2} - \frac{2}{24}.15.10^{-3}$.

Donc $[H_2O_2] = 8,75.10^{-3} mol.L^{-1}$.

- Complétons le tableau en calculant $[H_2O_2]$:

t(min)	0	5	10	15	25	35	55	75
$[H_2O_2].10^{-3}mol/L$	10	8,75	7,66	6,72	5,2	4,03	2,46	1,56

Tracé de la courbe : Echelle : 1cm pour 5min et 1 cm pour $10^{-3}mol/L$.



b. Calcul de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée (H_2O_2) à la date t =18 min :

* Traçons la droite tangente à la courbe au point A d'abscisse t = 18 min : $A\binom{18}{6,1}$;
* Choisissons un autre point B sur cette droite : $B\binom{0}{9,1}$;
* La vitesse à cette date correspond au coefficient directeur (ou pente) de cette droite :

$V(t = 18min) = \frac{9,1-6,1}{18-0} \Rightarrow V(t = 18min) = 0,17\ mol/L.min.$

c. La vitesse moyenne de disparition entre les dates t_1=10 min et t_2=45 min :

D'après la courbe : $\begin{cases} pour t_1 = 10\ min,\ C_1 = 7,66\ mol/L \\ pour t_2 = 45\ min, C_2 = 3,1\ mol/L. \end{cases}$;

$V(t_1, t_2) = \frac{C_2-C_1}{t_2-t_1} = \frac{7,66-3,1}{45-10} \Rightarrow V(t_1, t_2) = 0,13\ mol/L.min.$

2) Déterminons graphiquement le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$):

Par définition, pour $t = t_{1/2}$, $[H_2O_2] = \frac{C_0}{2} = 5.10^{-3}mol/L$.

Reportons cette valeur sur l'axe des ordonnées et lisons le temps correspondant. On lit : $t_{1/2} = 26\ min$.

Exercice 11 :

Dans certain domaine de température et de pression, la décomposition de l'éthanal s'écrit : $CH_3CHO = CH_4 + CO$.

En général, elle constitue une réaction complexe que l'on peut interpréter par le mécanisme suivant :

$CH_3CHO \longrightarrow \bullet CH_3 + \bullet CHO$ (1) ;

$\bullet CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CO\bullet + CH_4$ (2) ;

$CH_3CO\bullet \longrightarrow \bullet CH_3 + CO$ (3) ;

$\bullet CHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CO\bullet + CO + H_2$ (4) ;

$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ (5) ;

1) Explique ce qui distingue une réaction simple d'une réaction complexe.

2)

a. Quels sont les radicaux qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus ?

b. Distingue les différentes phases du mécanisme réactionnel.

3) L'étape (1) peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie nécessaire à cette étape est de $318 kJ.mol^{-1}$, montre que cette réaction ne peut avoir lieu que si le flux lumineux irradiant l'éthanol contient des longueurs d'onde $\lambda \leq \lambda_{max}$; λ_{max} étant une valeur que l'on calculera.

$h=6,62.10^{-34}J.s$; $c=3,0.10^{8}m.s^{-1}$; constante d'Avogadro : $N_A=6,02.10^{23}mol^{-1}$.

Solution 11 :

1) Une réaction simple est une réaction qui s'effectue en une seule étape, tandis qu'une réaction complexe s'effectue en plusieurs étapes.

2)

a. Les radicaux qui interviennent dans le mécanisme sont : $\bullet CH_3$; $\bullet CHO$; $CH_3CO\bullet$.

b. Les phases du mécanisme sont :

- Phase d'initiation : (1).
- Phase de propagation : (2) ; (3) ;(4).
- Phase de rupture : (5)

3) Calcul de la longueur d'onde λ :

Il y a rupture de la liaison si et seulement si l'énergie E du flux lumineux est supérieure ou égale à l'énergie de liaison E_l.

$E_l = \frac{3,18.10^3}{N_A} = 5,28.10^{-19}J.$

$E = \frac{h.C}{\lambda} \geq E_l \Rightarrow \lambda \leq \frac{h.C}{E_l} \Rightarrow \lambda \leq \frac{6,62.10^{-34}.3.10^8}{5,28.10^{-19}} \Rightarrow \lambda \leq 3,76.10^{-7}m$

La valeur maximale du flux lumineux est donc : $\lambda_{max.} = 3,76.10^{-7}m.$

Exercice 12 :

La décomposition de l'oxyde de méthyle : $(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$. C'est une réaction du 1er ordre. La constance de vitesse est $k = 4{,}5.10^{-4}s^{-1}$ à 500°C. On introduit rapidement de l'oxyde dans une ampoule vide portée à 500°C. La pression initiale est $P_0 = 310atm$.

a. Calcule la pression à t = 400s.

b. Calcule le temps de demi- réaction.

c. Au bout de combien de temps 40% du produit initial se décompose ?

Solution 12 :

a. Calcul de la pression à t = 400s : $ln\frac{C_0}{C} = k.t$

D'après l'équation caractéristique des gaz parfaits, on a : PV = nRT

$P = \frac{n}{V}RT = CRT \implies C = \frac{P}{RT}$.

Ainsi : $C_0 = \frac{P_0}{RT}$. D'où : $\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{RT}.\frac{RT}{P} = \frac{P_0}{P}$

Il vient alors que : $ln\frac{C_0}{C} = \ln\frac{P_0}{P} = k.t \implies \frac{P_0}{P} = e^{kt} \implies P = \frac{P_0}{e^{kt}}$

A.N: $P_0 = 310atm$; $k = 4{,}5.10^{-4}s^{-1}$; t = 400s.D'où : P = 258,93atm.

b. Temps de demi-réaction :

$t_{1/2} = \frac{ln2}{k}$. A.N : $k = 4{,}5.10^{-4}s^{-1}$. Donc : $t_{1/2} = 1540{,}33s$.

c. Temps au bout duquel 40% du produit initial se décompose :

$\ln\frac{P_0}{P} = k.t \implies t = \frac{1}{k}ln\frac{P_0}{P}$.

$P = P_0 - x$ avec $x = \alpha.P_0$. D'où : $P = P_0(1-\alpha)$

$t = \frac{1}{k}ln\frac{P_0}{P_0(1-\alpha)} = \frac{1}{k}ln\frac{1}{(1-\alpha)}$

A.N: $k = 4{,}5.10^{-4}s^{-1}$; $\alpha = 40\% = 0{,}4$. D'où : t = 1135,17 s.

Exercice13 : Cinétique de la décomposition du chlorure de sulfuryle.

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se décompose en phase gazeuse à 320°C suivant la réaction : $SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$.

Afin d'étudier cette réaction, on introduit à la date t = 0, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle dans un récipient de volume constant maintenu à 320°C. La mesure de la pression P dans le récipient permet de suivre l'évolution de la réaction. On obtient, à différentes dates t, les valeurs suivantes :

t(s)	0	100	210	250	350	380	450
P(bar)	0,51	0,63	0,73	0,75	0,80	0,82	0,85

1) Trouve, en utilisant la loi des gaz parfaits une relation entre la pression initiale P_0 et la concentration molaire C_0? En déduis la valeur de C_0.

2) Soit α le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle.

a. Exprime en fonction de C_0 et α, les concentrations molaires des différents corps purs.

b. Exprime P en fonction de P_0 et α. En déduis l'expression de α.

3) Détermine pour chacun des instants figurant dans le tableau les concentrations molaires en dioxyde de soufre.

4) Trace la courbe donnant les concentrations en SO_2 en fonction du temps et détermine graphiquement la vitesse initiale de formation de SO_2.

Echelles : 2cm pour 100s et 1cm pour 10^{-3}mol.l^{-1}.

Données : constante des gaz parfaits : R = 8,31J.K^{-1}mol^{-1}.(1bar = 10^5Pa).

Solution 13 : $SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$

1)

- Relation entre la pression initiale P_0 et C_0 :

D'après l'équation caractéristique des gaz parfaits, on a : $P_0V = n_0RT$

$P_0 = \frac{n_0}{V}RT = C_0RT \implies P_0 = C_0RT$.

Valeur de C_0 : $P_0 = C_0RT \implies C_0 = \frac{P_0}{RT}$

A.N : T = t + 273 = 320 + 273 = 593K ; P_0 = 0,51bar = 0,51.10^5Pa ; R = 8,31J.K^{-1}.mol^{-1}.D'où : C_0 =10,35mol.m^{-3} = 1,035.10^{-2}mol.L^{-1}.

2)

a. Concentrations molaires des différents corps en fonction de C_0 et α.

	SO_2Cl_2	$\rightleftharpoons$	SO_2	+	Cl_2
A t = 0	C_0		0		0
b. À l'équilibre	C_0-x		x		x

$\alpha = \frac{x}{C_0} \implies$ x = α.C_0. D'où : $[SO_2Cl_2] = C_0(1 - \alpha)$; $[SO_2] = [Cl_2] = \alpha.C_0$

3) Expression de la pression totale P à l'équilibre en fonction de P_0 et α :

	SO_2Cl_2	$\rightleftharpoons$	SO_2	+	Cl_2
A t = 0	P_0		0		0
À l'équilibre	P_0-x		x		x

$P = P_{SO_2Cl_2} + P_{SO_2} + P_{Cl_2}$. Avec $\alpha = \frac{x}{P_0} \implies$ x = α.P_0

D'où : $P = P_0 - x + x + x = P_0 + x = P_0 + \alpha.P_0 \implies P = P_0(1 + \alpha)$.

- Expression de α :

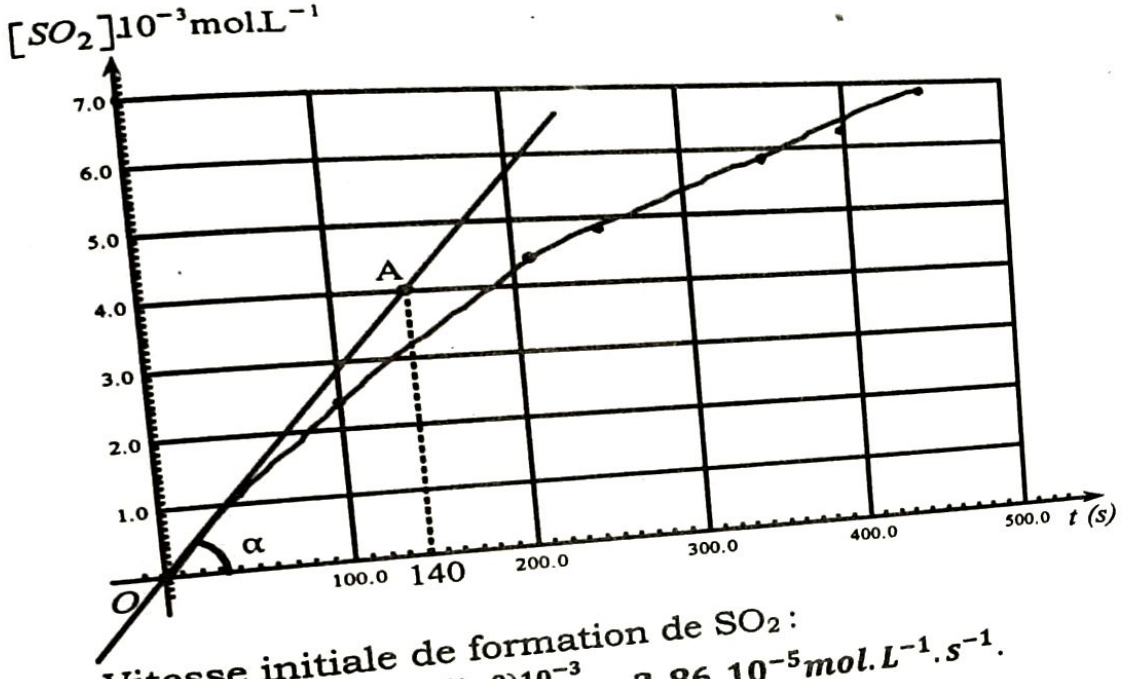
$P = P_0(1 + \alpha) \implies \alpha = \frac{P}{P_0} - 1$.

4) Détermination des concentrations molaires en dioxyde de carbone :

$[SO_2] = \alpha.C_0$ avec $\alpha = \frac{P}{P_0} - 1$.

t(s)	0	100	210	250	350	400	450
P(bar)	0,51	0,63	0,73	0,75	0,80	0,82	0,85
$\frac{P}{P_0}$	0	1,235	1,43	1,47	1,568	1,607	1,666
α	0	0,235	0,43	0,47	0,568	0,607	0,666
$[SO_2].10^{-3}(mol.L^{-1})$	0	2,43	4,45	4,86	5,88	6,28	6,89

Courbe donnant la [SO_2] en fonction du temps :



- Vitesse initiale de formation de SO_2 :

$$V(t=0) = tan\alpha = \frac{(4-0)10^{-3}}{140-0} = 2,86.10^{-5} mol.L^{-1}.s^{-1}.$$

- EQUILIBRES CHIMIQUES -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Estérification

1-1- Définition :

Une réaction d'estérification est l'action d'un acide carboxylique sur un alcool.

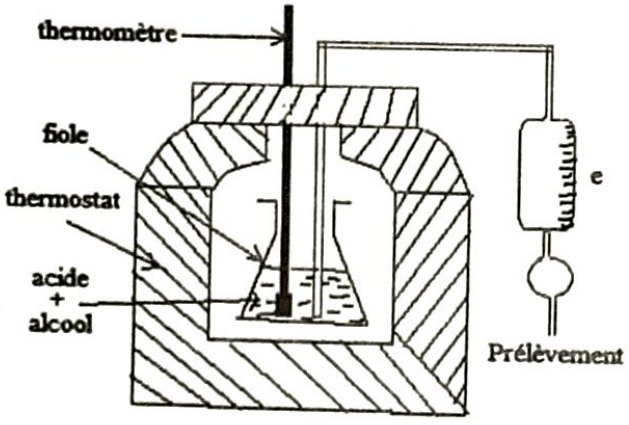
$R\text{-}COOH + R'\text{-}OH \rightleftharpoons R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$

Exemple : $CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightleftharpoons CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$

1-2- Etude expérimentale :

1-2-1- Montage :

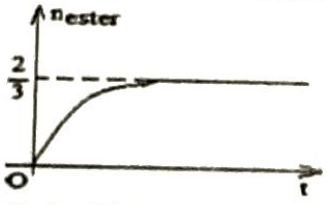
Dans un thermostat, mélangeons de l'acide et de l'alcool dans des proportions équimolaires. A l'aide d'un dispositif convenable, on effectue des prélèvements dans des intervalles de temps réguliers pour analyser la composition du contenu de la fiole. Enfin à l'aide d'un thermomètre, on suit l'évolution de la température.



1-2-2- Propriétés (ou caractéristiques) :

Les réactions d'estérification sont des réactions lentes, limitées et athermiques.

Courbe d'estérification :



1-3- Facteurs de la vitesse : La vitesse d'estérification dépend de :

- la température : une élévation de température accélère la vitesse d'estérification.
- des catalyseurs : les ions H^+ (milieu acide, H_2SO_4 en général) augmente la vitesse d'estérification.
- de la composition du mélange initial : un excès de l'un des réactifs (acide ou alcool), l'élimination de l'un des produits (ester ou eau) augmente la vitesse d'estérification.

1-4- Facteur de la limite :

- Les alcools primaires s'estérifient plus complètement que les secondaires et ceux-ci plus que les tertiaires.

- Le nombre de moles d'esters formé à la limite augmente avec le nombre de mole initiale des réactifs.

  N.B : La température et les catalyseurs sont sans influence sur la limite d'estérification.

Activité 2 : Hydrolyse :

2-1- Définition : L'hydrolyse est l'action d'un ester sur l'eau.

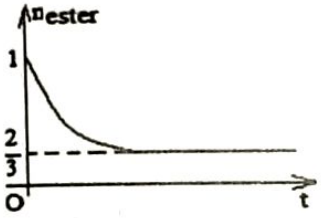
$R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}COOH + R'\text{-}OH$

Exemple : $CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$

2-2- Expérience :

On mélange dans un thermostat de l'ester et de l'eau dans des proportions équimolaires. L'expérience montre que l'hydrolyse d'un ester est une réaction athermique, lente et limitée.

Courbe d'hydrolyse :



Activité 3 : Notion d'équilibre :

Estérification et hydrolyse sont des réactions qui s'effectuent simultanément dans les mêmes conditions expérimentales, elles sont dites réversibles. Quand la limite de la réaction est atteinte, on est dans les deux cas (estérification et hydrolyse) en présence d'un mélange réactionnel contenant de l'acide, de l'alcool, de l'ester et de l'eau. La composition de ce mélange n'évolue plus au cours du temps : c'est l'équilibre chimique. Cet équilibre est représenté par une double flèche.

Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau.

Une réaction réversible est un ensemble de deux réactions inverses qui peuvent se produire simultanément dans les mêmes conditions expérimentales.

Il est caractérisé par la présence simultanée de tous les constituants (réactifs et produits) dans des proportions qui demeurent constantes au cours du temps.

Activité 4 : Notions de phases.

4-1- Phase : On appelle phase toute partie homogène d'un système.

Exemples :

- Un mélange de plusieurs gaz constitue une seule phase ;
- Il y a autant de phases solides qu'il y a de solides différents ;
- Deux liquides miscibles constituent une seule phase ;
- Il y'a autant de phases liquides qu'il y a de liquides non miscibles.

4-2- Equilibre homogène et hétérogène :

Lorsqu'un système en équilibre ne comporte qu'une seule phase, l'équilibre est dit homogène et sera dit hétérogène quand il comporte plusieurs phases.

4-3- Constituant :

On appelle constituant d'un système tout corps pur participant à ce système.

4-4- Constituant indépendant :

- **Définition :**

  Le nombre de constituant indépendant d'un système est le nombre minimal C de corps purs pris en masse convenable qu'il est possible de choisir pour réaliser intégralement ce système et tout autre de même espèce.

- *Règle :* Le nombre de constituants indépendant est : C = N -1 où N est le nombre de constituants.

  Exemple : $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$ à 800°C

- Le nombre de constituants est N = 4 ;
- Le nombre de constituants indépendants est C = N – 1 = 4 – 1 = 3.

4-5- Facteur d'équilibre :

On appelle facteur d'équilibre, un paramètre dont la variation peut entraîner une modification de l'état d'équilibre. Ce sont en générale, la température, la pression (= facteurs physiques) et les concentrations molaires des constituants (= facteur chimique).

Activité 5 : Lois d'Action des Masses ou Lois de Guldberg et Waage :

5-1- Système homogène :

5-1-1- Enoncé relatif aux concentrations molaires :

Soit la réaction d'équilibre suivante : $aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$

- Vitesse de la réaction dans le sens 1 : $V_1 = k_1.[A]^a.[B]^b$
- Vitesse de la réaction dans le sens 2 : $V_2 = k_2.[C]^c.[D]^d$

  A l'équilibre $V_1 = V_2 \Rightarrow k_1.[A]^a.[B]^b = k_2.[C]^c.[D]^d$

  $\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} = Cste = K_C$

  D'où : $K_C = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$: Constante d'équilibre relative aux concentrations molaires.

  K_C ne dépend que de la température.

Enoncé de la loi : Dans un système chimique en équilibre, à température constante, il existe un rapport constant entre le produit des concentrations molaires des corps formés d'une part, et des corps réagissant d'autres part, chacune des concentrations étant affectées d'un exposant égal au nombre de mole des corps qui participent à la réaction.

5-1-2- Enoncé relatif aux pressions partielles :

Soit la réaction d'équilibre suivante en phase gazeuse :

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

On définit pour ce système, une constante d'équilibre relative aux pressions partielles notée K_P telle que :

$K_P = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$: Constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

Où P_A, P_B, P_C et P_D représente respectivement les pressions partielles de A, B, C et D.

Remarque : Relation entre K_C et K_P :

D'après l'équation caractéristique des gaz parfaits, on a :

P.V = n.R.T où P est la pression ; V le volume, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

T = t + 273 où t est la température en °C.

$P.V = n.R.T \quad P = \frac{n}{V}.R.T \implies P = C.R.T.$ D'où : $C = \frac{P}{R.T}$

Ainsi : $[A] = \frac{P_A}{R.T}$; $[B] = \frac{P_B}{R.T}$; $[C] = \frac{P_C}{R.T}$; $[D] = \frac{P_D}{R.T}$.

Il vient alors que : $K_C = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} = \frac{(\frac{P_C}{R.T})^c.(\frac{P_D}{R.T})^d}{(\frac{P_A}{R.T})^a.(\frac{P_B}{R.T})^b}$

$\implies K_C = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} .(R.T)^{(a+b)-(c+d)} \implies K_C = K_P.(R.T)^{(a+b)-(c+d)}$

Remarque : Si a + b = c + d alors $K_C = K_P$

Exemple : $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

a = 1 ; b = 1 ; c = 2 et d = 0. D'où a + b = C + d = 2 $\implies K_C = K_P$

5-2- Système hétérogène :

Pour un système hétérogène, la loi d'action des masses peut s'écrire en ne faisant intervenir que la phase gazeuse sans s'occuper des phases solides et liquides.

Exemple : $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$ à 800°C : $K_P = \frac{(P_{H_2})^4}{(P_{H_2O})^4}$.

Activité 6 : Variance et Règle des Phases :

6-1- Définition :

La variance d'un système en équilibre est le nombre minimal des facteurs d'équilibre dont il faut se donner la valeur pour définir l'état de toutes les phases du système.

6-2- Règle des phases de Gibbs :

La variance V d'un système vaut : $V = C + k - \varphi$

Où C est le nombre de constituants indépendant et φ le nombre de phases ; k = 1 ou k = 2

- ***1er Cas*** : *Exemple 1* : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$\underbrace{2mol + 3mol}_{4mol\ de\ gaz} \quad \underbrace{2mol}_{2mol\ de\ gaz}$$

Il y a variation du nombre de moles de gaz, donc k = 2.

$C = N - 1 = 3-1 = 2$ et $\varphi = 1$.
$V = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 1 = 3$: le système est trivariant.

Exemple 2 : $CaCO_3(s) \rightleftharpoons \underbrace{CaO(s)}_{0\text{mol de gaz}} + \underbrace{CO_2(g)}_{1\text{mol de gaz}}$ (0 ; 1mol)

$V = C + 2 - \varphi$ avec $C = N - 1 = 3-1 = 2$ et $\varphi = 3$.
D'où : $V = 2 + 2 - 3 = 1$: le système est monovariant ou univariant.

- ***2ème Cas :*** *Exemple :* $\underbrace{2HI(g)}_{2\text{mol de gaz}} \rightleftharpoons \underbrace{I_2(g) + H_2(g)}_{2\text{mol de gaz}}$ (2mol ; 1mol + 1mol)

Il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeux ; donc **k = 1**, la variance vaut alors : $V = C + k - \varphi$ avec $C=N - 1 = 3-1=2$ et $\varphi=1$.
D'où : $V = C + 1 - \varphi = 2$: le système est divariant ou bivariant.

Activité 7 : Lois de déplacement des équilibres chimiques :

7-1- Principe général ou loi de modération :

- Dans un système en équilibre stable, une variation très petite d'un facteur d'équilibre entraîne une transformation qui, si elle était seule produirait une variation de sens contraire du facteur considéré.
- Un système en équilibre réagit en s'opposant à toute perturbation.

7-2- Influence de la température : Loi de Vant'Hoff.

A pression constante, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique (qui absorbe de la chaleur),une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique (qui dégage de la chaleur).

Exemple :

$$2H_2O(L) + Q \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2H_2(g) + O_2(g)$$

- Une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens 1 qui est endothermique.
- Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens 2 qui est exothermique.

N.B : Pour les équilibres athermiques (estérification et hydrolyse), la température est sans influence.

7-3- Influence de la pression : Loi de Le Chatelier.

A température constante, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz et inversement.

Exemple :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$$

- Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens 1 qui correspond à une diminution du nombre de moles de gaz ;
- Une diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens 2 qui correspond à une augmentation du nombre de moles de gaz.

Remarque : Lorsque la réaction se fait sans variation du nombre de moles gazeuses, alors la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

Exemple :

$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$ à 800°C

Il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeuses, la pression est donc sans influence sur cet équilibre.

7-4- Influence de la concentration molaire :

Pour un système chimique en équilibre, une augmentation de la concentration de l'un des constituants déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant, et une diminution de la concentration d'un constituant déplace l'équilibre dans le sens de la formation de ce constituant.

Exemple : acide + alcool $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ ester + eau

- Une augmentation de la concentration de l'acide déplace l'équilibre dans le sens 1 qui correspond à la consommation de l'acide.
- Une diminution de la concentration de l'acide déplace l'équilibre dans le sens 2 qui correspond à la formation de l'acide.
- Une diminution de la concentration de l'ester déplace l'équilibre dans le sens 1 qui correspond à la formation de l'ester.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

L'acétate d'isoamyle est un ester à odeur de banane. Il est utilisé pour aromatiser certains sirops. On peut le préparer par action de l'acide acétique de masse volumique $1,05.10^3 g/L$ sur le 3-méthylbutane-1-ol de masse volumique $0,81.10^3 g/L$.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme l'ester formé.

2) On mélange à l'instant initial, 57,2mL d'acide et 109mL d'alcool.

a. Calcule les nombres de moles d'alcool et d'acide à l'instant initial.

b. Sachant qu'à l'équilibre $\frac{2}{3}$ du nombre initial de moles d'acide ont réagi, détermine la composition du mélange.

c. Calcule la constante d'équilibre de cette réaction.

3) On verse dans le mélange précédent 57,2 mL d'acide.

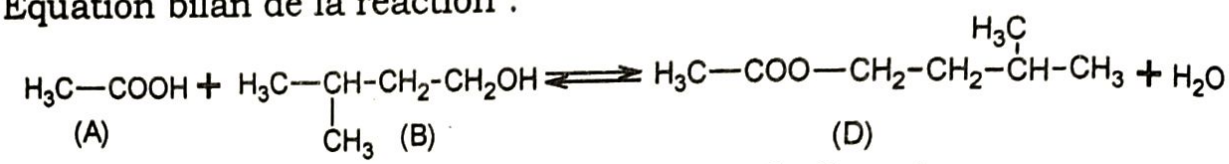
a. Dans quel sens se déplace l'équilibre ?

b. En déduis la quantité de matière d'acétate d'isoamyle formé.

Solution 1 :

ρ(acide) =1,05.10³g/L ; ρ(alcool) = 0,81.10³g/L.

1) Equation bilan de la réaction :



(A) (B) (D)

Nom de l'ester formé : éthanoate de 3-méthylbutyle.

2) V (A) = 57,2mL = 57,2.10^{-3}L ; V(B) =109mL = 109.10^{-3}L.

a. Les quantités initiales d'alcool et d'acide :

$$\begin{cases} n = \frac{m}{M} \\ \rho = \frac{m}{V} \end{cases} \Rightarrow n = \frac{\rho V}{M}.$$

AN: $n(A) = \frac{\rho(A).V(A)}{M(A)} = \frac{1,05.10^{-3}57,2.10^{-3}}{60} \Rightarrow n_0(A) = 1mol.$

$n(B) = \frac{\rho(B).V(B)}{M(B)} = \frac{0,8.10^{-3}109.10^{-3}}{88} \Rightarrow n_0(B) = 1mol.$

b. Déterminons la composition du mélange à l'équilibre si $x = \frac{2}{3}n_0(A)$:

	acide	+	alcool	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	ester	+	eau
à t=0	1 mol		1 mol		0		0
à t quelconque	1-x		1- x		x		x

A l'équilibre $x = \frac{2}{3}n_0(A) = \frac{2}{3}mol$, donc la composition du mélange est :

$n(A) = n(B) = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}mol$; $n(D) = n(eau) = \frac{2}{3}mol$;

c. Calcul de la constante d'équilibre K_C:

$K_C = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]}$. En remplaçant les concentrations par leur expression et simplifiant les volumes, on obtient : $K_C = \frac{n(ester).n(eau)}{n(acide).n(alcool)}$.

AN : $K_C = \frac{\frac{2}{3}.\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}.\frac{1}{3}} \Rightarrow K_C = 4$ (sans unite).

3) On verse V(A) = 57,2mL $\Rightarrow$ n(A) =1mol.

a. Sens de déplacement de l'équilibre :

En ajoutant une mol d'acide au mélange, on perturbe l'équilibre par l'augmentation de la quantité, donc le système va chercher à se rééquilibrer en se déplaçant dans le sens de la diminution de la quantité d'acide, c'est dire dans le sens 1.

b. Déduisons la quantité d'ester formé :

	acide +	alcool $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	ester +	eau
équilibre 1	$\frac{1}{3}$ mol (+1mol)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
équilibre 2	$\frac{4}{3} - x$	$\frac{1}{3} - x$	$\frac{2}{3} + x$	$\frac{2}{3} + x$

Exprimons Kc à partir de la composition de l'équilibre 2 :

$$K_C = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{(\frac{2}{3}-x)^2}{(\frac{4}{3}-x)(\frac{1}{3}-x)} = 4.$$

La transformation donne l'équation suivante : $3x^2 - 12x + \frac{4}{3} = 0$.

La résolution donne : $x_1 = 3,88 mol et x_2 = 0,11 mol$.

Nous retiendrons $x_2 = 0,11\ mol$ (car $0,11 < \frac{1}{3}$).

D'où n(ester) = $\frac{2}{3} + 0,11 = 0,78 mol$.

Exercice 2 :

1) Partant d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol, on constate qu'à l'équilibre, $\frac{2}{3}$ du nombre initial (n_0) de moles d'éthanol ont réagi. Ecris l'équation bilan de la réaction d'estérification et calcule la constante d'équilibre Kc.
2) Au cours d'une deuxième expérience, on introduit dans un thermostat, réglé à la même température que précédemment, un mélange contenant 60g d'acide éthanoïque, 23g d'éthanol, 36g d'eau et x g d'ester.
Quelle doit être la valeur de x pour que le système n'évolue pas, sur le plan chimique ?
3) Dans le mélange précédent toujours à la même température, on ajoute 60g d'acide éthanoïque.
   a. Dans quel sens est déplacé l'équilibre ?
   b. Quelle est la composition molaire à l'équilibre.

Solution 2 :

1)
- Equation bilan de la réaction :

$$H_3C-COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_3C-COO-C_2H_5 + H_2O$$

	$H_3C-COOH$ +	C_2H_5OH		
			0	0
A t=0	n_0	n_0		
			x	x
A t≠0	$n_0 - x$	$n_0 - x$		
			$\frac{2}{3}n_0$	$\frac{2}{3}n_0$
A l'équilibre	$n_0 - \frac{2}{3}n_0$	$n_0 - \frac{2}{3}n_0$		

- Calcule de la constante d'équilibre Kc :

$K_C = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]}$. En remplaçant les concentrations par leur expression et simplifiant les volumes, on obtient : $K_C = \frac{n(ester).n(eau)}{n(acide).n(alcool)}$.

AN : $K_C = \frac{\frac{2}{3}n_0.\frac{2}{3}n_0}{\frac{1}{3}n_0.\frac{1}{3}n_0} \Rightarrow K_C = 4$.

2) Calcule de x pour que le système soit en équilibre chimique :
m(acide) = 60g, m(alcool) =23g, m(H_2O)=36g, m(ester) = x g.
Calculons d'abord les quantités de matière des différentes espèces :

$n(acide) = \frac{m}{M} = \frac{60}{60} = 1mol$; $n(alcool) = \frac{23}{46} = 0,5mol$;

$n(eau) = \frac{36}{18} = 2mol$; $n(ester) = \frac{x}{88}mol$;

Exprimons maintenant Kc : $\begin{cases} K_C = \frac{\frac{x}{88}.2}{1.0,5} \Rightarrow \frac{\frac{x}{88}.2}{1.0,5} = 4. \\ K_C = 4 \end{cases}$

La résolution donne : m(ester) = x = 88g.

3) On ajoute m(acide) = 60g cela correspond à n(acide) =1mol.

a. Sens de déplacement de l'équilibre :
Puisqu'on a augmenté la quantité d'acide, l'équilibre se déplace dans le sens de la disparition de l'acide, c'est-à-dire le sens (1).

b. La composition du mélange à la nouvelle équilibre :
Equation bilan :

$$H_3C{-}COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_3C{-}COO{-}C_2H_5 + H_2O$$

Equilibre 1	1 (+1)	0,5	2	1
Equilibre 2	2 - x	0,5 - x	2 + x	1 + x

Donnons l'expression de Kc à partir de l'équilibre (2) :

$K_C = \frac{(2+x)(1+x)}{(2-x)(0,5-x)} = 4 \Rightarrow 3x^2 - 7x + 2 = 0$.

La résolution donne Δ=25 et $\begin{cases} x_1 = 0,33mol \\ x_2 = 6mol > 0,5mol \end{cases}$; **x_2 est donc incompatible.**Donc : x = 0,33mol

D'où la nouvelle composition est : $\begin{cases} n(acide) = 2 - x = 1,67mol \\ n(alcool) = 0,5 - x = 0,17mol \\ n(ester) = 2 + x = 2,33mol \\ n(eau) = 1 + x = 1,33mol \end{cases}$.

Exercice 3 : Etude d'une réaction d'équilibre chimique.
Soit l'équilibre en phase gazeuse :

$$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$$

A 300°C, la constante d'équilibre relative aux pressions partielles est K_P = 11,5atm. La pression initiale de PCl_5 est P_0 = 10atm.

1) Calcule la variance de ce système.
2) Calcule la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires K_C. On donne R = 0,082 L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$.
3) Calcule les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre à 300°C. Quelle est la pression totale P à l'équilibre ?
4) Soit α le coefficient de dissociation tel que $\alpha = \frac{x}{n_0}$ avec n_0 le nombre total de moles au départ. Exprime K_P en fonction de α et de la pression totale P à l'équilibre.
5) Calcule α.
6) Quelles seront les valeurs des pressions partielles à l'équilibre si le volume du mélange réactionnel est multiplié par 10 ?

Solution 3 :

1) Calcul de la variance du système :

$$PCl_5(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$V = C + k - \varphi$ avec $\begin{cases} k = 2 \\ \varphi = 1 \\ C = N - 1 = 3 - 1 = 2 \end{cases}$. D'où : V = 3

2) Calcul de la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires :

$K_C = K_P.(RT)^{\Delta n}$ avec Δn = 1-(1+1) = -1. Donc : $K_C = \frac{K_P}{RT}$

A.N : K_P = 11,5atm ;R = 0,082 L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$;

T = t + 273 = 300+273 = 573°K.D'où : K_C = 0,24.

3) Pressions partielles des différents gaz à l'équilibre :

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	Cl_2
A t = 0 :	P_0		0		0
Réaction :	-x		x		x
A l'équilibre :	P_0-x		x		x

$K_P = \frac{P_{Cl_2}.P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{x^2}{10-x} = 11,5$

$\Rightarrow x^2 = 11,5(10 - x) \Rightarrow x = 6,4atm$

Ainsi : $P_{PCl_5} = 10 - x = 3,6atm$; $P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = x = 6,4atm$.

- Pression totale :

$P = P_{PCl_5} + P_{Cl_2} + P_{PCl_3} = 3,6 + 2 + 6,4 = 16,4atm.$

Donc : **P = 16,4atm.**

4) Expression de K_P en fonction de α et P :

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	Cl_2
A t = 0 :	n_0		0		0
Réaction :	-x		x		x
A l'équilibre :	n_0-x		x		x

$\alpha = \frac{x}{n_0} \Rightarrow \quad x = \alpha n_0$

Nombre total de moles : $n_t = n_0 - x + x + x = n_0 + x \Rightarrow \quad n_t = n_0(1+\alpha)$

La pression partielle d'un gaz g est telle que : $P_g = \frac{n_g.P}{n_t}$ où :

n_g est le nombre de mole du gaz g à l'équilibre ;
n_t le nombre total de moles gazeuses à l'équilibre ;
et P la pression totale à l'équilibre.

Ainsi : $P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = \frac{x.P}{n_t} = \frac{\alpha n_0 P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha P}{1+\alpha}$; $P_{PCl_5} = \frac{n_0(1-\alpha)P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}$

$K_P = \frac{P_{Cl_2}.P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{(\frac{\alpha P}{1+\alpha})^2}{\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}} \Rightarrow \quad K_P = \frac{\alpha^2.P}{1-\alpha^2}$

5) Calcul de α:

$K_P = \frac{\alpha^2.P}{1-\alpha^2} \Rightarrow \alpha^2(P + K_P) = K_P \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{P+K_P}}^2$

A.N : $K_P = 11,5$; $P = 16,4$atm.D'où : $\alpha = 0,64$.

6) Nouvelles valeurs des pressions partielles si le volume est multiplié par 10 :

$\left.\begin{matrix} PV = nRT \\ P'V' = n'RT \end{matrix}\right| \Rightarrow \quad PV = P'V' \Rightarrow \quad P' = \frac{PV}{V'} = \frac{PV}{10V} = \frac{P}{10}$

La pression est inversement proportionnelle au volume, donc si le volume est multiplié par 10, la pression serait divisée par 10.

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	Cl_2
A t = 0 :	0,36atm		0,64		0,64
Réaction :	-x		x		x
A l'équilibre :	0,36-x		0,64+x		0,64+x

$K_P = \frac{P_{Cl_2}.P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{(0,64+x)^2}{0,36-x} = 11,5 \quad \Rightarrow \quad x^2 + 12,78x - 3,73 = 0$

$\Delta = 148,4$ et $x = 0,3$

D'où les nouvelles pressions partielles :

$P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = 0,64 + 0,3 = 0,94$atm; $P_{PCl_5} = 0,36 - 0,3 = 0,06$atm.

Exercice 4 :

On considère la dissociation de l'acide iodhydrique (HI) : $2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$.

Sachant qu'on est parti de 2mol de HI et qu'à l'équilibre 25% de l'acide se sont dissocié, on demande :

1) La composition du mélange à l'équilibre.
2) Calcul K_c et K_p.
3) Que se passe-t-il si on introduit dans le mélange 2mol d'hydrogène ? Quel est alors le degré de dissociation de l'acide ?

Solution 4 :

1) La composition du mélange à l'équilibre:

	$2HI$	$\rightleftharpoons$	I_2	+	H_2.
A t = 0 :	n_0=2mol		0		0
Réaction :	-2x		x		x
A l'équilibre :	2-2x		x		x

$\alpha = \frac{2x}{n_0} \Rightarrow \quad x = \frac{\alpha n_0}{2} = \frac{0,25.2}{2} = 0,25.$

D'où la composition du mélange :

$n_{HI} = 2 - 2x = 2 - 2.0,25 = 1,5mol$; $n_{I2} = n_{H2} = x = 0,25mol.$

2) Calcul de K_C et K_P :

De façon générale, pour une réaction du type : $nA + mB \rightleftharpoons pC + qD$

On a : $K_C = K_P.(RT)^{\Delta n} = K_P.(RT)^{(n+m)-(p+q)}$

Dans le cas ici présent, on a : n = 2 ; m = 0 ; p = 1 et q = 1.

Donc : n + m = p + q = 2 ; d'où : $K_C = K_p$

Or : $K_C = \frac{[I_2].[H_2]}{[HI]^2}$ avec $C = \frac{n}{V} \Rightarrow \quad K_C = \frac{\frac{n_{I_2}}{V}\cdot\frac{n_{H_2}}{V}}{(\frac{n_{HI}}{V})^2} = \frac{n_{I_2}.n_{H_2}}{(n_{HI})^2}$

A.N : $n_{HI} = 1,5mol$; $n_{I2} = n_{H2} = 0,25mol$. D'où : $K_C = 0,027$ (sans unité).

3)

- Si on introduit dans le mélange 2moles d'hydrogène, sa concentration augmente. L'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2 qui tend à diminuer la concentration de l'hydrogène.
- Degré de dissociation :

	$2HI$	$\rightleftharpoons$	I_2	+	H_2.
A t = 0 :	n_0=1,5mol		0,25		0,25+2 = 2,25mol
Réaction :	-2x		x		x
A l'équilibre :	2-2x		x		x

$K_C = \frac{(0,25-x)(2,25-x)}{(1,5+2x)^2} = 0,027 \Rightarrow 0,9x^2 - 2,66x + 0,5 = 0$

On obtient : $\sqrt{\Delta} = 2,29$; $x_1 = 0,20$ et $x_2 = 2,75 > 0,25$: incompatible.

D'où : $x = x_1 = 0,20$.

Pour calculer le coefficient de dissociation de l'acide iodhydrique, il faut considérer les deux étapes de la réaction :

	$2HI$	$\rightleftharpoons$	I_2	+	H_2.
1er départ (t=0) :	2mol		0		0
1er équilibre :	1,5		0,25		0,25
2ème départ :	1,5		0,25		0,25+2 = 2,25
Nouvel équilibre :	1,5+2x=1,9		0,25-x		2,25-x

A l'issu de ces deux étapes le nombre de moles de HI dissociées est : x = 2 – 1,9 = 0,1mol.

D'où le coefficient de dissociation : $\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,1}{2} = 0,05.$

Exercice 5 :

On introduit dans un récipient vide de volume 6L, maintenu à 627°C, 2moles d'acide iodhydrique. R=0,082 L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$

L'acide se dissocie suivant la réaction : $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$.

A l'équilibre on constate que la somme des pressions partielles du diiode et du dihydrogène est égale à 6,15atm.

1) Détermine la pression totale à l'équilibre et le coefficient de dissociation de l'acide iodhydrique.
2) Calcule la constante d'équilibre Kp.

Solution 5 :

V = 6 L, T = 627°C=900K ; $n_0(HI) = 2\ mol$; R=0,082 L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$;

$P(H_2) + P(I_2) = 6,15$ atm.

1)

* Détermination de la pression totale à l'équilibre :

	$2\ HI_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$H_{2(g)}$ +	$I_{2(g)}$
At = 0	P_0		0	0
At > 0	$P_0 - 2.x$		x	x

$P_{totale} = P_0 - 2x + x + x \Rightarrow P_{totale} = P_0 = n_0 \frac{R.T}{V}$.

AN : $P_{totale} = 24,6atm$.

Remarque : C'est un équilibre chimique en phase gazeuse dans lequel la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs est égale à la somme des coefficients stœchiométriques des produits.

Dans un tel équilibre, la pression totale ne varie pas, elle est égale à la pression totale initiale. Il en est de même pour la quantité de matière totale.

* Détermination du coefficient de dissociation α :

D'après l'équation bilan de la réaction, la valeur dissociée est $2x$.

Donc : $\alpha = \frac{2x}{P_0}$; $\begin{cases} P(H_2) + P(I_2) = 6,15\ atm \\ P(H_2) = P(I_2) = x \end{cases} \Rightarrow 2x = 6,15\ atm$.

AN : $\alpha = \frac{6,15}{24,6} \Rightarrow \alpha = 0,25$ soit 25%.

2) Calcul de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_p :

$K_P = \frac{P(H_2).P(I_2)}{(P(HI))^2}$ avec : $P(H_2) = P(I_2) = \frac{6,15}{2}$ et

$P(HI) = P_0 - 2x = 18,45\ atm$.AN : $K_p = 2,78.10^{-2}$ (sans unité).

Exercice 6 :

Soit la réaction $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ en phase gazeuse.

A 27°C et sous une pression totale de 1bar, il y a en présence, à l'équilibre 0,80moles de N_2O_4 et 0,40moles de NO_2.

1) Quelles sont les pressions partielles de N_2O_4 et de NO_2 à l'équilibre ?
2) Quel doit être le volume total du récipient ?
3) Quelles sont les concentrations molaires de N_2O_4 et NO_2 à l'équilibre ?
4) Quelles sont les valeurs des constantes d'équilibres Kc et Kp pour cette réaction à 27°C.

Solution 6 :

T = 27°C = 300K ; P_T = 1bar = 1atm, $n(N_2O_4)$ = 0,80 mol, $n(NO_2)$ = 0,40 mol, R = 0,082 L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$.

1) Les pressions partielles de N_2O_4 et NO_2 à l'équilibre :

$\frac{P(NO_2)}{n(NO_2)} = \frac{P_T}{n_T} \Rightarrow P(NO_2) = \frac{P_T.\, n(NO_2)}{n_T}$.

La quantité de matière totale : $n_T = n(N_2O_4) + n(NO_2) = 1,2$ mol.

AN : $P(NO_2) = 0,33atm$.

De même : $P(N_2O_4) = \frac{P_T.\, n(N_2O_4)}{n_T}$.AN : $P(N_2O_4) = 0,67atm$.

2) Le volume du récipient:

Equation caractéristique des gaz parfaits : $P_T.V = n_T.R.T \Rightarrow V = \frac{n_T.R.T}{P_T}$.

AN : V = 29,52L.

3) Les concentrations molaires de N_2O_4 et NO_2 à l'équilibre :

$[N_2O_4] = \frac{n(N_2O_4)}{V} = \frac{0,80}{29,52} \Rightarrow [N_2O_4] = 2,71.10^{-2}mol.L^{-1}$.

$[NO_2] = \frac{n(NO_2)}{V} = \frac{0,40}{29,52} \Rightarrow [NO_2] = 1,35.10^{-2}mol.L^{-1}$.

4) La valeur de la constante d'équilibre relative aux concentrations Kc :

$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow K_C = 6,72.10^{-3}mol.L.^{-1}$.

* La valeur de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_P :

$K_P = K_C(RT)^{2-1} \Rightarrow K_P = K_C(RT)$.AN : $K_P = 0,165atm$.

Exercice 7 :

Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

1) Calcule la variance de ce système.
   Quels facteurs de l'équilibre peut- on choisir pour définir ce système ?
2) Exprime en fonction de la pression totale P et du degré de dissociation α, la constante d'équilibre K_p relative aux pressions partielles. Précise l'unité.
3) Sachant qu'à 27°C, sous une pression P = 1atm, K_p = 0,17 (unité ?), calcule le coefficient de dissociation α.
4) Etablis pour ce système, la relation entre K_p et la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires K_C. Calcule Kc à 27°C. R = 0,082L.atm.$mol^{-1}.K^{-1}$.

5) Sous quelle pression aurait-on un degré de dissociation de 0,6 ? (t = 27°c).

Solution 7 :

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

1) Calcul de la variance du système :

$V = C + k - \varphi$ avec $\begin{cases} k = 2 \\ \varphi = 1 \\ C = N - 1 = 2 - 1 = 1 \end{cases}$. D'où : $V = 2$

Les facteurs de l'équilibre qu'il faut choisir pour définir ce système sont la température et la pression.

2) Expression de K_P en fonction de P et α :

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
A t = 0 :	n_0		0
Réaction :	-x		2x
A l'équilibre :	n_0-x		2x

$\alpha = \frac{x}{n_0} \Rightarrow x = \alpha n_0$

Nombre total de moles : $n_t = n_0 - x + 2x = n_0 + x \Rightarrow n_t = n_0(1+\alpha)$

Ainsi : $P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}.P}{n_t} = \frac{2x.P}{n_t} = \frac{2\alpha n_0 P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{2\alpha P}{1+\alpha}$

$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}.P}{n_t} = \frac{n_0(1-\alpha)P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}$

$K_P = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(\frac{2\alpha P}{1+\alpha})^2}{\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{1+\alpha}{(1-\alpha)P} \Rightarrow K_P = \frac{4\alpha^2.P}{1-\alpha^2}$

- Unité de K_P : K_P est ici proportionnelle à P, elle a donc même unité que P (atm).

3) t = 27°C ; P = 1atm. Donc K_P = 0,17 atm.

- Degré de dissociation α :

$K_P = \frac{4\alpha^2.P}{1-\alpha^2} \Rightarrow K_P(1-\alpha^2) = 4\alpha^2.P \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4P+K_P}}$. A.N : α **= 0,20.**

4) Relation entre K_C et K_P :

$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ avec $C = \frac{P}{RT}$. D'où : $[NO_2] = \frac{P_{NO_2}}{RT}$ et $[N_2O_4] = \frac{P_{N_2O_4}}{RT}$

Il vient alors que : $K_C = \frac{(\frac{P_{NO_2}}{RT})^2}{\frac{P_{N_2O_4}}{RT}} = (\frac{P_{NO_2}}{RT})^2 \cdot \frac{RT}{P_{N_2O_4}} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}.(RT)^{-1}$

Or $K_P = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$. D'où : $K_C = \frac{K_P}{RT}$

- Calcul de K_C à t = 27°C :

$K_C = \frac{K_P}{RT}$. A.N : T = t + 273 = 27 + 273= 300°K ; R = 0,082 ; K_P = 0,17.

Donc : $K_C = 6{,}91.10^{-3} mol.L^{-1}$.

5) Pression pour α = 0,6 :

$K_P = \frac{4\alpha^2.P}{1-\alpha^2} \Rightarrow P = \frac{K_P(1-\alpha^2)}{4\alpha^2}$.

A.N : α = 0,6 ; K_P = 0,17. D'où : **P = 0,07atm.**

Exercice 8 :

On considère l'équilibre chimique suivant : $N_2O_{4(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_{2(g)}$

1) A une température $T_1 = 27°C$ et sous une pression constante, on enferme 0,5mol de N_2O_4 dans une enceinte de volume V = 14,76L. A l'équilibre 20% des moles de N_2O_4 ont été dissociées.
   a. Détermine la composition du mélange à l'équilibre.
   b. Calcule la constante d'équilibre K_{C1} à la température T_1.
   c. On désigne par α le coefficient de dissociation de N_2O_4. Calcule α_1 à la température T_1.
2) La température et le volume sont maintenus constants. Au système précédent à l'équilibre, on ajoute 0,1mol de NO_2.
   a. Dans quel sens évolue le système ? Justifie.
   b. Détermine la nouvelle composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint.
3) Le volume de l'enceinte est toujours le même. A la température T_2 =35°C, la nouvelle constante d'équilibre est $K_{C2} = 9,5.10^{-3}$.
   a. Calcule dans ce cas la valeur du coefficient de dissociation α_2
   b. Dis en le justifiant si la réaction de dissociation de N_2O_4 est endothermique ou exothermique.
4) Dans quel sens l'équilibre du système précédent évolue si :
   a. On diminue la température à pression constante.
   b. On augmente la pression à température constante.

Solution 8 :

1)

a. Composition du mélange à l'équilibre :

$$N_2O_{4(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_{2(g)}$$

A t = 0 :	0,5mol	0
Réaction :	-x	2x
A l'équilibre :	0,5 - x	2x

Coefficient de dissociation : $\alpha_1 = 20\% = 0,2$.

$\alpha_1 = \frac{x}{n_0} \Rightarrow x = \alpha_1.n_0 = 0,2.0,5 = 0,1mol.$

D'où la composition du mélange à l'équilibre :

$n(N_2O_4) = 0,5 - x = 0,5 - 0,1 = 0,4mol.$

$n(NO_2) = 2x = 2.0,1 = 0,2mol.$

b. Calcul de la constante d'équilibre K_{C1} à la température T_1 :

$K_{C1} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ avec $C = \frac{n}{V} \Rightarrow K_{C1} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}.V}$. A.N : $K_{C1} = 6,7.10^{-3} mol.L^{-1}$

c. Calcul de α_1 à la température T_1 :

$\alpha_1 = \frac{x}{n_0}$ avec x = 0,1mol. et n_0 = 0,5mol. D'où : $\alpha_1 = 0,2$

2)

a. D'après la loi de modération, l'addition de 0,1mol de NO_2 au mélange en équilibre déplace ce dernier dans le sens de la consommation de NO_2, c'est-à-dire dans le sens (2).

b. Nouvelle composition du mélange :

$$N_2O_{4(g)} \underset{2}{\overset{1}{=}} 2NO_{2(g)}$$

Nouveau départ :	0,4	(0,2+0,1)mol
Réaction	x'	-2x'
A l'équilibre :	0,4 + x'	0,3-2x'

Puisque la température est maintenue constante la valeur de K_1 constante d'équilibre restera la même, donc on peut écrire :

$$K_1 = \frac{(0,3-2x')^2}{V.(0,4+x')} = 6,7.10^{-3} \Rightarrow 4x'^2 - 1,3x + 0,05 = 0$$

La résolution de cette équation donne : $x'_1 = 0,04$mol et $x'_2 = 0,28$

La solution qui convient est $x' = x'_1 = 0,04$ car $2x'_1 = 0,08 < 0,3$ (nombre de mole initial de NO_2 et $2x'_2 = 0,56 > 0,3$) $\Rightarrow x' = x_1 = 0,04$mol.

La nouvelle composition du mélange est donc :

$n(N_2O_4) = 0,4 + x = 0,4 + 0,04 = 0,44$mol.

$n(NO_2) = 0,3 - 2x = 0,3 - 0,08 = 0,22$mol.

3)

a. Valeur de α_2 à la température T_2 :

Expression de K_{c2} en fonction de α_2 :

$$K_{c2} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}.V} = \frac{(2x'')^2}{V.(n_0 - x'')}. \text{ Avec : } \alpha_2 = \frac{x''}{n_0} \Rightarrow x'' = \alpha_2.n_0$$

D'où : $K_{c2} = \frac{(2\alpha_2 n_0)^2}{V.(n_0 - \alpha_2 n_0)} = \frac{4\alpha_2^2.n_0}{V.(1-\alpha_2)}$

Avec $K_{c2} = 9,5.10^{-2}$; $n_0 = 0,5$mol ; $V = 14,76$L.

On obtient : $\alpha_2^2 + 0,07\alpha_2 - 0,07 = 0$

La résolution de cette équation donne : $\alpha'_2 = 0,23$ et $\alpha'' = -0,3 < 0$ impossible.

D'où : $\alpha_2 = \mathbf{0,23}$.

b. On a $T_2 > T_1$ et $\alpha_2 > \alpha_1$:

- L'élévation de température est suivie d'une augmentation du coefficient de dissociation α de NO_2 c'est-à-dire l'équilibre chimique s'est déplacé dans le sens (1).
- D'autre part et d'après la loi de modération relative à la température, une élevation de la température à pression constante favorise la réaction endothermique, la dissociation de N_2O_4 est donc endothermique.

4)

a. D'après la loi de modération une diminution de la température à pression constante favorise la réaction dans le sens (2) qui est exothermique.

b. D'après la loi de modération, une augmentation de la pression à température constante déplace l'équilibre chimique dans le sens (2) qui correspond à la diminution du nombre de moles de gaz.

Exercice 9 :

La constante d'équilibre de la réaction : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ est 0,63 à 986°C. On place dans un récipient à cette température un mélange de 1mole de vapeur d'eau et 3moles d'oxyde de carbone, la pression totale étant 2atm.

1) Quelle est la pression totale à l'équilibre ?

2) Combien de moles d'hydrogène sont présentes à l'équilibre ?

3) Quelle est la pression partielle de chacun des gaz dans le mélange à l'équilibre ?

Solution 9 :

1) Pression totale P à l'équilibre :

	CO	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2	+	H_2
A t = 0 :	3mol		1mol		0		0
Réaction :	-x		-x		x		x
À l'équilibre :	3-x		1-x		x		x

Les pressions partielles sont telles que :

$\frac{P(CO)}{n(CO)} = \frac{P(H_2O)}{n(H_2O)} = \frac{P(CO_2)}{n(CO_2)} = \frac{P(H_2)}{n(H_2)} = \frac{P_0}{n_0} = \frac{P}{n_T}$.

Où : P_0 est la pression totale initiale et P la pression totale à l'équilibre ;

n_0 est le nombre total de mole à l'instant t = 0 ;

n le nombre de mole total à l'équilibre.

$\frac{P_0}{n_0} = \frac{P}{n_T} \Rightarrow P = \frac{n_T . P_0}{n_0}$.

A.N : $n_0 = 3 + 1 = 4mol$ et $n_T = 3-x+1-x+x+x = 4mol$.

$n_0 = n_T \Rightarrow P = P_0 = 2atm$.

2) Nombre de mole d'hydrogène à l'équilibre :

La somme des coefficients stœchiométriques des réactif étant égale à celle des produits, on a : $K_C = K_P = 0,63$.

$K_C = \frac{[H_2].[CO_2]}{[H_2O].[CO]} = \frac{x^2}{(3-x)(1-x)} \Rightarrow \frac{x^2}{(3-x)(1-x)} = 0,63$

$\Rightarrow 0,37x^2 + 2,52x - 1,89 = 0$

$\Delta' = (1,51)^2$.D'où : $x_1 = \frac{-1,26+1,51}{0,37} = 0,67$

et $x_2 = \frac{-1,26-1,51}{0,37} = -7,48 < 0$ incompatible ;

Donc : $x = x_1 = 0,67$ et $n_{H2} = x = 0,67mol$.

3) Pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre :

$P(CO) = \frac{n(CO).P}{n_T} = \frac{(3-x).P}{n_T}$. $P(H_2O) = \frac{n(H_2O).P}{n_T} = \frac{(1-x).P}{n_T}$

$P(H_2) = \frac{n(CO).P}{n_T} = \frac{x.P}{n_T}$. $P(CO_2) = \frac{n(CO_2).P}{n_T} = \frac{x.P}{n_T} = P(H_2)$

A.N : P = 2atm ; x = 0,67 ;

D'où : P(CO) = 1,165atm ; $P(H_2O)$ = 0,165atm ;

$P(H_2) = P(CO_2)$ = 0,335atm.

Exercice 10 :

On considère à la température de 986°C l'équilibre :

$$H_2(g) + CO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2O(g) + CO(g) + Q$$

1) Quelles sont les conséquences sur cet équilibre:
   a. D'une augmentation de température (à pression constante).
   b. D'une augmentation de pression (à température constante).
2) On met en présence 1mol de H_2 et 1mol de CO_2 à 986°C dans un récipient de 5L vide d'air.
   A l'équilibre le mélange contient 27,8% en mole du H_2O. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K_P ?
3) Calcule la pression partielle en vapeur d'eau à l'équilibre dans un mélange préparé à partir de 1mol de CO_2, de 1mol de H_2 et 1mol de CO dans un récipient de 5L vide d'air à 986°C.
   On donne : constante des gaz parfaits R = 0,082L.atm.mol^{-1}.K^{-1}.

Solution 10 :

$$H_2(g) + CO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2O(g) + CO(g) + Q$$

1) Conséquences sur l'équilibre de :
   a. Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens 2 qui est endothermique.
   b. La pression est sans influence sur cet équilibre car il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeuses.
2) $n_0(H_2) = n_0(CO_2)$ = 1mol ; V = 5L ; x = 27,8% = 0,278mol.
   Calcul de K_P :
   La somme des coefficients stœchiométriques des réactifs est égale à celle des produits; donc $K_C = K_P$. $K_C = \frac{[H_2O].[CO]}{[H_2].[CO_2]}$

	H_2	+	CO_2	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	CO
A t = 0	1mol		1		0		0
A l'équilibre :	1-x		1-x		x		x

   D'où : $K_C = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{(0,278)^2}{(1-0,278)^2} = 0,14$. Donc : $K_P = K_C = 0,14$.
3) Calcul de la pression partielle de vapeur d'eau :

	H_2	+	CO_2	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	CO
A t = 0	1mol		1		0		1
A l'équilibre :	1-x		1-x		x		1+x

Nombre total de moles : $n_t = 1- x +1 - x + x +1+ x = 3$

Ainsi : $P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}.P}{n_t} = \frac{x.P}{3}$

$K_C = \frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = 0,14 \implies - 0,86x^2 - 1,28x + 0,14 = 0$

$\Delta = 2,12 = (1,45)^2$. D'où : $x_1 = \frac{1,28-1,45}{-2 . 0,86} = 0,09$; $x_2 < 0$.

Donc x = 0,09mol.

Calcul de la pression totale à l'équilibre :

D'après l'équation caractéristique des gaz parfaits, on a :

$PV = n_tRT \implies P = \frac{n_tRT}{V}$

A.N : $n_t = 3$; R = 0,082 ; T = t + 273 = 986 + 273 = 1259°K ; V = 5L

D'où : P = 61,94atm.

Pression partielle de l'eau : $P_{H2O} = \frac{x.P}{3}$ avec x = 0,09mol ; n_t = 3mol.

D'où : $\mathbf{P_{H2O} = 1,85atm.}$

Exercice 11 :

Dans une enceinte de volume V = 4L, on introduit 1mol de dioxyde de carbone CO_2 gazeux à la température T_1 = 800°C. La dissociation du dioxyde de carbone est schématisée par :

$$CO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CO(g) + O_2$$

A l'équilibre le nombre de moles total de tous les constituants est égal à 1,25mol.

1) Donne l'expression de la constante d'équilibre K_C relative à la réaction de dissociation de CO_2 en fonction du nombre de mole des constituants et du volume V.

2)
   a. Dresse le tableau descriptif d'évolution du système et détermine le nombre de mol de CO_2, CO et O_2 à l'équilibre.
   b. Déduis la valeur de la constante d'équilibre K_{C1} à la température T_1.
   c. Calcule le coefficient de dissociation α du dioxyde de carbone CO_2 à T_1 = 800°C.

3) A une température T_2 = 500°C, un nouvel état d'équilibre s'établit. Le coefficient de dissociation de CO_2 est égal à α' = 0,4.
   a. Détermine la nouvelle composition du mélange à l'équilibre. Déduis la valeur de la constante d'équilibre K_{C2} à la température T_2.
   b. Quel est le caractère énergétique des réactions 1 et 2.

4) Le système précédent est en équilibre à la température T_1. Pour favoriser la synthèse du dioxyde de carbone faut- il :
   a. ajouter ou éliminer le dioxygène ?

b. augmenter ou diminuer la pression ?
c. utiliser un catalyseur ?

Solution 11 :

$$2CO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CO(g) + O_2(g)$$

1) Expression de K_C en fonction du nombre de mole des constituants et du volume V.

$K_C = \frac{[CO]^2.[O_2]}{[CO_2]^2}$ avec $C = \frac{n}{V} \Longrightarrow K_C = \frac{n_{CO}^2.n_{O_2}}{n_{CO_2}^2.V}$

2)

a.

- Tableau descriptif d'évolution du système :

	$2CO_2$	$\rightleftharpoons$	$2CO$	+	O_2
A t = 0 :	n_0=1mol		0		0
Réaction :	-2x		2x		x
A l'équilibre :	n_0-2x=1-2x		2x		x

- Nombre de moles des différents constituants :
  Nombre total de moles : $n_t = n_0 - 2x + 2x + x = n_0 + x = 1,25$
  $\Longrightarrow$ x = 0,25mol.
  D'où la composition du système :
  $n_{CO_2} = n_0 - 2x = 1 - 2.0,25 =$ **0,5mol** ; $n_{O_2} = x =$ **0,25mol** ;
  $n_{CO} = 2x =$ **0,5mol.**
- Valeur de K_{C1} :
  $K_{C1} = \frac{n_{CO}^2.n_{O_2}}{n_{CO_2}^2.V}$ avec V = 4L. D'où : $K_{C1} = 6,25.10^{-2} mol.L^{-1}$.

b. Calcul du coefficient de dissociation :
$\alpha = \frac{2x}{n_0}$. A.N : x = 0,25mol ; n_0 = 1mol. Donc : $\alpha = 0,5$.

3)

a. Nouvelle composition du mélange:

	$2CO_2$	$\rightleftharpoons$	$2CO$	+	O_2
A t = 0 :	n_0		0		0
Réaction :	-2x'		2x'		x'
A l'équilibre :	n_0-2x'		2x'		x'

$\alpha' = \frac{2x'}{n_0} \Longrightarrow x' = \frac{\alpha'.n_0}{2}$. A.N : $\alpha' = 0,4$; n_0 = 1mol. D'où : x' = 0,2mol.
La nouvelle composition est alors :
$n_{CO_2} = n_0 - 2x' = 1 - 2.0,2 = 0,6$mol ; $n_{O_2} = x' = 0,2$mol ;
$n_{CO} = 2x' = 0,4$mol.

- Valeur de la constante d'équilibre :
  $K_{C2} = \frac{n_{(CO)}^2.n_{O_2}}{n_{CO_2}^2.V}$. A.N : $K_{C2} = 2,22.10^{-2} mol.L^{-1}$.

b. Caractère énergétique des réactions 1 et 2 :
T_1 = 800°C et T_2 = 500°C.

$T_2 < T_1$ et $K_{C2} < K_{C1}$, les nombres de moles des produits ont donc diminué et celui du réactif a augmenté (car K_C est proportionnel aux nombre moles des produits et inversement proportionnel à celui du réactif). L'équilibre s'est donc déplacé dans le sens 2 qui est exothermique (d'après la loi de Vant' Hoff), le sens 1 est donc endothermique.

4) Pour favoriser la synthèse du dioxyde de carbone, il faut :

a. ajouter du dioxygène.

b. augmenter la pression.

c. L'utilisation d'un catalyseur est sans influence sur l'équilibre car le catalyseur n'est pas un facteur d'équilibre, mais plutôt un facteur cinétique.

Exercice 12 :

Dans une enceinte de volume V = 2L, on mélange 1,5mol de chlorure d'hydrogène (gaz) et 0,3mol de dioxygène (gaz) à la température T.
On aboutit à une réaction limitée dont l'équation chimique est :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_{2(g)} + 2H_2O(g)$$

1) A l'équilibre, il se forme 0,6mol de vapeur d'eau.

a. Montre que le nombre de mol de Cl_2, O_2 et HCl présents à l'équilibre sont respectivement :
n_{Cl_2} = 0,16mol ; n_{O_2} = 0,22mol ; n_{HCl} = 1,18mol.

b. En déduis la valeur de la constant d'équilibre K_C.

2) A une température T'>T, un nouvel état d'équilibre s'établit lorsque 17,2% de chlorure d'hydrogène initial ont été consommé.

a. Détermine la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

b. Montre que la nouvelle constante d'équilibre est $K'_C = 98,83.10^{-5}$.

c. Que peut- on conclure quant au caractère énergétique des deux réactions associées au sens 1 et 2 ? Justifie la réponse.

3) La température étant maintenue constante, quel est l'effet d'une augmentation de pression sur cet équilibre ? Justifie la réponse.

Solution 12 :

1)

a. Composition du mélange à l'équilibre :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_{2(g)} + 2H_2O(g)$$

A t = 0 :	1,5mol	0,3	0	0
Réaction :	-4x	-x	2x	2x
A l'équilibre :	1,5-4x	0,3-x	2x	2x

Le nombre de moles de H_2O formé à l'équilibre est :
$2x = 0,16 \Rightarrow x = 0,08$mol.

D'où la composition du mélange à l'équilibre :
$n(HCl) = 1,5 - 4.0,08 = 1,18mol$; $n(O_2) = 0,3 - 0,08 = 0,22mol$;
$n(Cl_2) = n(H_2O) = 0,16mol$.

b. Valeur de la constant d'équilibre K_C à la température T :

$$K_C = \frac{[Cl_2]^2.[H_2O]^2}{[HCl]^4.[O_2]} = \frac{n^2(Cl_2).n^2(H_2O)}{n^4(HCl).n(O_2)}.V$$

A.N : V = 2L $\Rightarrow$ $K_C = 307,3.10^{-5} L.mol^{-1}$.

2)

a. Nouvelle composition du mélange :
Soient : $n'(HCl) = 1,5 - 4x'$; $n'(O_2) = 0,3 - x'$;
$n'(Cl_2) = 2x'$; $n'(H_2O) = 2x'$
Le coefficient de dissociation vaut : $\alpha = 17,2\%$.

$$\alpha = \frac{4x'}{n_0} \Rightarrow x' = \frac{\alpha.n_0}{4}$$

Avec $\alpha = 17,2\% = 0,172$; $n_0 = 1,5mol$; d'où : $x' = 0,0645$.
D'où la nouvelle composition du mélange :
$n'(HCl) = 1,5 - 4x' = 1,242mol$; $n'(O_2) = 0,3 - x' = 0,235mol$;
$n'(Cl_2) = n'(H_2O) = 2x' = 0,129mol$.

b. Valeur de la nouvelle constante d'équilibre K'_C à la température T' :

$$K'_C = \frac{n'^2(Cl_2).n'^2(H_2O)}{n'^2(HCl).n'^2(O_2)}.V$$; A.N : $K'_C = 98,83.10^{-5} L.mol^{-1}$.

c. Caractère énergétique des réactions (1) et (2) :
On a : $K'_C < K_C$ et $T' > T$ $\Rightarrow$ l'élévation de température a déplacé l'équilibre chimique dans le sens (2). D'après la loi de modération relative à la température, la réaction (2) est endothermique et la réaction (1) est exothermique.

3) D'après la loi Le Chatelier, l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, donc dans le sens (1).

- IONISATION DE L'EAU -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définitions – Produit Ionique de l'Eau.

1-1- Définitions :

1-1-1- Electrolyte :

Un électrolyte est une substance qui en solution conduit le courant le courant électrique grâce au déplacement en sens inverse des ions.

1-1-2- Coefficient (ou degré ou taux) d'ionisation :

Certains électrolytes sont totalement dissociés et d'autre le sont partiellement. On définit pour ces derniers, le degré d'ionisation ou de dissociation noté α tel que: $\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}}$; avec $0 \leq \alpha \leq 1$.

- Si $\alpha = 0$; alors il n'y a pas de dissociation : on a un isolant.
- Si $\alpha = 1$, alors la dissociation est totale et on a un électrolyte fort.
  Exemples : HCl, NaCl, ...
- Si $0 < \alpha < 1$ alors on a une dissociation partielle et l'électrolyte correspondant est faible.
  Exemples : CH_3COOH et tous les acides carboxyliques, NH_4OH,...

1-1-3- Concentration molaire ou molarité : $C_A = [A] = \frac{n_A}{V}$

1-1-4- Dilution : Opération qui consiste à ajouter un solvant (eau) à une solution.

- La concentration des espèces diminue.
- Le nombre de mole se conserve : $n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$
  avec $V_f = V_i + V_{eauajouté}$.

1-2- Produit ionique de l'eau.

1-2-1- Equilibre ionique de l'eau :

L'eau pure se dissocie suivant l'équation bilan :

$$\begin{array}{rcl} H_2O & \rightarrow & H^+ + OH^- \\ H^+ + H_2O & \rightarrow & H_3O^+ \\ \hline \text{Bilan : } 2H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + OH^-. \end{array}$$

Une réaction chimique qui consiste en un transfert de protons est appelée protolyse. Dans l'ionisation de l'eau, ce transfert s'effectue d'une molécule d'eau à une autre : on l'appelle autoprotolyse.

1-2-2- Produit ionique de l'eau :

Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.

Définition : Le produit ionique de l'eau est le produit des concentrations molaires des ions hydronium (ou oxonium) (H_3O^+) et des ions hydroxydes (OH^-).

$Ke = [H_3O^+].[OH^-]$. (pKe= - log Ke).Ke varie avec la température.

- A 25°C : Ke = 10^{-14}. A 0°C : Ke = 10^{-15}.A 60°C : Ke = 10^{-13}.

Activité 2 : PH d'une Solution Aqueuse:

2-1- Définition : Le pH d'une solution aqueuse est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion hydronium exprimé en mol/L.

$pH = colog[H_3O^+] = \log\frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$

N.B : $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Remarque : Plus $[H_3O^+]$ est grande, plus le pH est faible et plus la solution est acide

2-2- pH d'une solution neutre - acide – basique :

2-2- 1- Solution neutre (= eau pure) :

Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.

Pour un milieu neutre, on a donc : $[H_3O^+] = [OH^-]$.

$Ke = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ke}$.

A 25°C, $Ke = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol.L^{-1} $\Rightarrow$

$pH = -\log[H_3O^+] = 7$.

pH d'une solution acide : $[H_3O^+] > [OH^-]$.

Pour une solution acide, à 25°C, on a : $[H_3O^+] > 10^{-7} \Rightarrow$

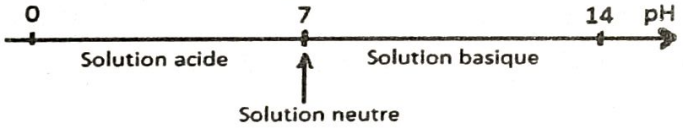
$\log[H_3O^+] > \log 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_2O^+] < -\log 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$.

2-2-3- pH d'une solution basique : $[OH^-] > [H_3O^+]$

Pour une solution acide, à 25°C, on a : $[H_3O^+] < 10^{-7} \Rightarrow$

$\log[H_3O^+] < \log 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_2O^+] > -\log 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$.

2-2-4- Echelle de pH à 25°C :



2-3- Mesure de pH :

Utilisation d'un papier pH : Rapide mais peu précise.

Emploi d'un pH-mètre : Les mesures sont plus précises.

2-4- pOH d'une solution - relation entre pH et pOH :

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

de même : $pOH = -\log[OH^-]$

$Ke = [H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow \log Ke = \log[H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow$

- $\log Ke = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$. D'où : $pKe = pH + pOH$

  A 25°C, $Ke = 10^{-14}$ et $-\log Ke = -\log 10^{-14} = 14$.

  D'où : $pH + pOH = 14$.

Activité 3 : Solution aqueuse de Chlorure d'Hydrogène (HCl) :

3-1- Etude qualitative :

- La réaction d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) avec une solution de chlorure d'hydrogène donne un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl, preuve que la solution contient des ions chlorure Cl^-.
- La mesure du pH montre que la solution est acide. La dissolution a apporté des ions H_3O^+.

Activité 2 : PH d'une Solution Aqueuse:

2-1- Définition : Le pH d'une solution aqueuse est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion hydronium exprimé en mol/L.

$pH = colog[H_3O^+] = log\frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$

N.B : $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Remarque : Plus $[H_3O^+]$ est grande, plus le pH est faible et plus la solution est acide

2-2- pH d'une solution neutre - acide – basique :

2-2- 1- Solution neutre (= eau pure) :

Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.

Pour un milieu neutre, on a donc : $[H_3O^+] = [OH^-]$.

$Ke = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ke}$.

A 25°C, $Ke = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol.L^{-1} $\Rightarrow$ $pH = -\log[H_3O^+] = 7$.

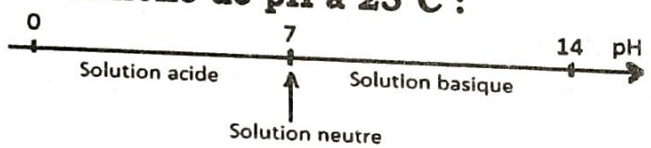
pH d'une solution acide : $[H_3O^+] > [OH^-]$.

Pour une solution acide, à 25°C, on a : $[H_3O^+] > 10^{-7} \Rightarrow \log[H_3O^+] > \log 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_2O^+] < -\log 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$.

2-2-3- pH d'une solution basique : $[OH^-] > [H_3O^+]$

Pour une solution acide, à 25°C, on a : $[H_3O^+] < 10^{-7} \Rightarrow \log[H_3O^+] < \log 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_2O^+] > -\log 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$.

2-2-4- Echelle de pH à 25°C :



2-3- Mesure de pH :

Utilisation d'un papier pH : Rapide mais peu précise.

Emploi d'un pH-mètre : Les mesures sont plus précises.

2-4- pOH d'une solution - relation entre pH et pOH :

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

de même : $pOH = -\log[OH^-]$

$Ke = [H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow \log Ke = \log[H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow$

- $\log Ke = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$. D'où : $pKe = pH + pOH$

  A 25°C, $Ke = 10^{-14}$ et $-\log Ke = -\log 10^{-14} = 14$.

  D'où : $pH + pOH = 14$.

Activité 3 : Solution aqueuse de Chlorure d'Hydrogène (HCl) :

3-1- Etude qualitative :

- La réaction d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) avec une solution de chlorure d'hydrogène donne un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl, preuve que la solution contient des ions chlorure Cl^-.
- La mesure du pH montre que la solution est acide. La dissolution a apporté des ions H_3O^+.

3-2- Espèce majoritaire, minoritaire et ultra-minoritaire :

- Espèces majoritaires : c'est une espèce ayant la concentration la plus élevée dans une solution.
- Espèce minoritaire : Une espèce chimique A est minoritaire devant une espèce B si : $\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-2}$.
- Espèce ultra-minoritaire : Une espèce A est ultra-minoritaire devant une espèce B si : $\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-4}$..

NB : La concentration molaire (ou molarité) des espèces ultra-minoritaires sera négligée dans les calculs.

3-3- Relations caractérisant une solution aqueuse :

Electroneutralité : Dans un système donné, il y a autant de charges positives que de charges négatives.

Exemple : Solution aqueuse de chlorure de calcium $CaCl_2$.

Equation de dissociation : $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$

Espèces ioniques présentes : Ca^{2+}, Cl^-, H_2O^+, OH^-.

Électroneutralité : $2[Ca^{2+}] + [H_2O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$.

Conservation de la matière : Le nombre de mole initiale est égal à la somme du nombre de mole dissocié et du nombre de mole non dissocié.

$n_0 = n_{disso} + n_{non\ disso} \Rightarrow [X]_0 = [X]_{disso} + [X]_{non\ disso}$.

3-4- Etude quantitative :

L'étude quantitative montre que le HCl se dissocie totalement en solution en donnant des ions H_3O^+. Le HCl est donc un acide fort.

3-5- pH d'une solution d'acide fort :

La dissolution du HCl se traduit par l'équation bilan suivante :

	HCl	+	H_2O	→	H_3O^+	+	Cl^-.
A t = 0 :	Ca		0		Ca		
Réaction :	-Ca		Ca		Ca		
fin de réaction :	0		Ca		Ca		

On a donc : $[H_3O^+]$ = Ca $\Rightarrow$ **pH = - log Ca** ; Ca étant la concentration molaire de l'acide.

Généralisation :

Définition : Un monoacide fort est une substance qui réagit avec l'eau en produisant un seul ion H_3O^+ au cours d'une réaction totale.

Exemple : Comme HCl, HBr, HI, HNO_3... sont des acides forts.

De façon générale pour un monoacide fort, on a : **pH= - log Ca.**

Remarque : Cas d'un diacide fort : la dissociation libère 2 moles H_3O^+ par mole de soluté.

$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$. 2Ca = $[H_3O^+] \Rightarrow$ pH= - log 2Ca.

Activité 4 : Solution Aqueuse d'Hydroxyde de Sodium (NaOH) :

4-1- Etude qualitative :

- Test de la flamme : Un clou de fer imbibé d'une solution d'hydroxyde de sodium brûle avec une flamme jaune-orange, caractéristique du sodium: la solution contient donc des ions Na^+.
- Caractère basique : une goutte de solution d'hydroxyde de sodium déposé sur un papier pH, le fait virer au violet (pH très basique). La solution d'hydroxyde de sodium est donc basique et contient alors des ions OH^-.

4-2- Etude quantitative :

L'étude quantitative d'une solution de soude montre que NaOH se dissocie totalement en donnant des ions Na^+ et OH^- : NaOH est donc une base forte.

Sa dissolution est traduite par l'équation bilan suivante :

	$NaOH$	$\rightarrow$	Na^+	+	OH^-,
A t = 0 :	C_b		0		0
Réaction :	$-C_b$		C_b		C_b
fin de réaction :	0		C_b		C_b

On a alors : $[\mathbf{OH}] = C_b$

$Ke = [H_3O^+].[OH^-] \Longrightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{C_b}$

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\frac{K_e}{C_b}$

à 25°C, on a : $pH = -\log\frac{10^{-14}}{C_b} = -\log 10^{-14} + \log C_b$

D'où : **$pH = 14 + \log C_b$** ; C_b étant la concentration molaire de la base.

De façon générale pour une base forte on a : **$pH = 14 + \log C_b$**

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

On dispose à 25°C de 6 solutions d'acide chlorhydriques A, B, D, E, F, G et H:

La solution A, a un pH = 2,1 ;

B est telle que la concentration en ion H_3O^+ est 5.10^{-3}mol/L ;

D a été préparée par la dissolution de 1,4L de HCl, pris à 25°C sous une pression de 101,3KPa dans 5L d'eau pure R=8,31(SI) ;

E résulte de l'addition de 250mL d'eau à 100mL d'une solution de HCl de pH =1,5.

F est une solution d'acide chlorhydrique centimolaire ;

G résulte de la dissolution de 1g d'hydroxyde de sodium dans 500mL d'eau.

H de molarité en ion OH^- égale à 4.10^{-12}mol.L^{-1}.

1) Calcule les pH des solutions B, D, E, F, G et H.

2) Classe ces 6 solutions par ordre d'acidité décroissante.

Solution 1 :

1) Calcul des pH des solutions à 25°C:

* Solution A : pH_A=2,1.
* Solution B : $[H_3O^+] = 5.10^{-3} molL^{-1}$.

  $pH_B = -\log[H_3O^+] = -\log 5.10^{-3} \Rightarrow pH_B$=2,3.
* Solution D : V(HCl)=1,4L=1,4$10^{-3}$m³, T=25°C=298K, P=101,3kPa=101,3$10^{-3}$Pa, V_D=5L, R=8,31 (SI).

  L'acide chlorhydrique est un monoacide fort, donc sa dissociation est totale : n(HCl)=n(H_3O^+) ; $[H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V_D} = \frac{n(HCl)}{V_D}$.

  - Calcul de n(HCl) :

    PV= n(HCl).RT $\Rightarrow n(HCl) = \frac{P.V(HCl)}{R.T} = \frac{101,3 10^{-3}.1,4 10^{-3}}{8,31.298} \Rightarrow$

    n(HCl) =$57,27.10^{-3}$mol.

    Donc $[H_3O^+] = \frac{58,75.10^{-3}}{5} = 11,45.10^{-3} molL^{-1}$.

    D'où $pH_D = -log 11,45.10^{-3} \Rightarrow pH_D$=1,94.
* La solution E : Veau = 250mL= 0,25L, Vi =100mL=0,1L

  Il s'agit de la dilution d'une solution initiale S_1 pour obtenir une solution finale S_2 :

  S_1 (HCl) $\begin{cases} V_1 = 100mL = 0,1L \\ pH_1 = 1,5 \end{cases}$; S_2 (HCl) $\begin{cases} V_2 = V_1 + V_{eau} = 0,35L. \\ pH_2 = ? \end{cases}$

  Lorsqu'on dilue une solution d'acide fort, il y a conservation des quantités de matière.

  $n_i = n_f \Rightarrow C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$.

  AN : $C_1 = 10^{-pH} = 10^{-1,5}$mol/L, $C_2 = \frac{10^{-1,5}0,1}{0.35} = 9,03.10^{-3} molL^{-1}$.

  D'où: $pH_E = -log 9,03.10^{-3} \Rightarrow pH_E$ =2,04.
* Solution F:

  F est une solution centimolaire, donc de concentration $C = [HCl] = \frac{1}{100} = 10^{-2} molL^{-1}$. $pH_F = -log 10^{-2} \Rightarrow pH_F$ =2.
* Solution G :

  C'est une solution de soude obtenus en mélangeant : m(NaOH)=1g et V(eau)=500mL=0,5L.

  NaOH est une base forte, son équation de dissociation est :

  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

  D'après l'équation :

  $n(NaOH) = n(OH^-) = \frac{m(NaOH)}{M(NaOH)} = \frac{1}{40} = 2,5.10^{-2}$mol.

  D'où : $[OH^-] = \frac{n(OH^-)}{V} = \frac{2,5.10^{-2}}{0,5} = 5.10^{-2}$mol/L.

  Donc : $pH_G = pKe + log[OH^-] \Rightarrow pH_G$ =12,7.
* Solution H :

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH_H = 14 - pOH = 14 - \log[OH^-] \Rightarrow pH_H = 2,60$

2) Classement par acidité décroissance, c'est-à-dire de l'acide le plus fort à l'acide le plus faible.

Plus le pH est petit, plus l'acide est fort : D ; F ; E ; A ; B, H et G.

Exercice 2 :

1) On dispose d'une solution (1) d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 5.10^{-3}mol/L$ et d'une solution (2) d'hydroxyde de potassium de concentration $C_2 = 10^{-3}mol/L$. Les deux solutions étant des bases fortes, calcule les pH respectifs de chacune des solutions.

2) On mélange un volume $V_1=10ml$ de la solution (1) avec un volume $V_2= 50ml$ de la solution (2).

a. Quel est le pH de la solution obtenue ?

b. Calcule la concentration de toutes les espèces chimiques dans le mélange.

Solution 2 :

1) Les pH des solutions S_1 et S_2 :

$$S_1\begin{cases} NaOH \\ C_1 = 5.10^{-3}mol.l^{-1} \end{cases} ; S_2\begin{cases} KOH \\ C_2 = 10^{-3}mol.l^{-1}. \end{cases}$$

* La solution S_1 :

Les solutions étant des monobases fortes, leur concentration sont telles que :

$C = [OH^-]$.

$pH_1 = pKe + \log C_1 = 14 + \log 5.10^{-3} \Rightarrow pH_1 = 11,70.$

* La solution S_2 :

$pH_2 = pKe + \log C_2 = 14 + \log 10^{-3} \Rightarrow pH_1 = 11.$

2) On mélange S_1 et S_2 :

$$S_1(NaOH)\begin{cases} C_1 = 5.10^{-3}mol.l^{-1}. \\ V_1 = 10mL = 10^{-2}L, \\ pH_1 = 11,7 \end{cases} ; S_2\,(KOH)\begin{cases} C_2 = 10^{-3}mol.l^{-1} \\ V_2 = 50mL = 50.10^{-3}L. \\ pH_2 = 11 \end{cases}$$

a. Calcul du pH de la solution obtenue :

La solution obtenue : $\begin{cases} Na^+, OH^-, K^+, C = ? \\ V_T = V_1 + V_2, pH = ?. \end{cases}$

Il s'agit d'un mélange de deux solutions de bases fortes, les quantités de matière des espèces identiques s'ajoutent :

Notons $n_1(OH^-)$ la quantité de matière des ions hydroxydes (OH^-) apportés par la solution S_1 et $n_2(OH^-)$ celle des ions (OH^-) apportés par la solution S_2.

La quantité de matière de ces ions dans le mélange est donc :

$n(OH^-) = n_1(OH^-) + n_2(OH^-) \Rightarrow CV_T = C_1V_1 + C_2V_2 \Rightarrow C = \frac{C_1V_1 + C_2C_2}{V_T}.$

AN : $C = \frac{5.10^{-3}.10^{-2} + 10^{-3}.50.10^{-3}}{60.10^{-3}} \Rightarrow C = 1,67.10^{-3}moll^{-1}.$

pH= pKe + log C = 14 + log$1,67.10^{-3}$⇒ pH=11,22.

b. Les concentrations des espèces dans le mélange:

* Ecrivons les équations de dissociations :
  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ (1) ; $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ (2).
  Les espèces présentes dans le mélange sont : $N^+, K^+, OH^-, et\ H_3O^+$.
* $[OH^-]$= C = $1,67.10^{-3} moll^{-1}$;
* D'après l'équation (1) : n(Na^+) = n_1 (OH^-)
  $\Rightarrow [Na^+] = \frac{n_1(OH^-)}{V_T} = \frac{C_1V_1}{V_T}$.
  AN : $[Na^+] = \frac{5.10^{-3}.10^{-2}}{60.10^{-3}} \Rightarrow [Na^+] = 8,33.10^{-4} mol/L$.
* D'après l'équation (2): n(K^+) = n_2 (OH^-) $\Rightarrow [K^+] = \frac{n_2(OH^-)}{V_T} = \frac{C_2V_2}{V_T}$.
  AN : $[K^+] = \frac{10^{-3}.5010^{-2}}{60.10^{-3}} \Rightarrow [K^+] = 8,33.10^{-4} mol/L$.

Exercice 3 :

On mélange 200mL d'une solution A d'acide chlorhydrique de pH=2,5 et 300mL d'une solution B de HCl de pH inconnu. Le mélange final C a un pH = 2,8. En déduis le pH inconnu.

Solution 3 :

Il s'agit d'un mélange de deux solutions A et B d'acides forts, on obtient donc une nouvelle solution C d'acide fort, dans laquelle les quantités de matière des espèces identiques s'ajoutent.

$S_A\begin{cases} pH_A = 2,5 \\ V_A = 200mL = 0,2L \\ C_A = 10^{-2,5} mol.l^{-1} \end{cases}$; $S_B\begin{cases} HCl, pH_B = ? \\ V_B = 300mL = o,3L \\ C_B = ? \end{cases}$; $S_C\begin{cases} HCl, pH_C = 2,8 \\ V_C = 0,2 + 0,3 = 0,5L. \\ C = 10^{-2,8} mol.l^{-1} \end{cases}$

Notons : $n_A(H_3O^+)$ la quantité de matière des ions oxonium dans la solution S_A, $n_B(H_3O^+)$ celle de la solution S_B et $n_C(H_3O^+)$ celle de la solution S_C.

$n_C(H_3O^+) = n_A(H_3O^+) + n_B(H_3O^+) \Rightarrow CV_C = C_AV_A + C_BV_B \Rightarrow C_B = \frac{CV_T + C_AC_A}{V_B}$.

AN : $C_B = 5,33.10^{-4} moll^{-1}$.

pH= -logCB= - log $5,33.10^{-4} \Rightarrow$ pH_B=3,27.

NB : Lorsqu'on mélange deux acides forts ou deux bases fortes, le pH du mélange est toujours compris entre les pH des solutions mélangées.

Exercice 4 :

Dans une fiole jaugée de 250mL, on met : 25mL de solution de NaCl à 0,8mol/L ; 50mL de solution de $CaBr_2$ à 0,5mol/L ; 3.10^{-2}mol de chlorure de calcium ; 10,3g de bromure de sodium solide. On complète à 250mL avec de l'eau distillée.

1) Détermine la quantité de matière(en mol) et la concentration (en mol/L) de chaque type d'ion présent dans le mélange.

2) Vérifie que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.
M(Na)=23g/mol, M(Cl)=35,5g/mol, M(Ca)=40g/mol, M(Br)=80g/mol.

Solution 4 : Volume totale : $V_T = 250mL$.

$S_1\begin{cases} NaCl \\ V_1 = 25mL \\ C_1 = 0,8mol/L \end{cases}$; $S_2\begin{cases} CaBr_2, \\ V_2 = 50mL \\ C_2 = 0,5mol/L \end{cases}$; $S_3\begin{cases} CaCl_2 \\ n_3 = 3.10^{-2}mol \end{cases}$;

$S_1\begin{cases} NaBr \\ m_4 = 10,3g \end{cases}$

1)

- Calcul des quantités de matière et des concentrations des espèces :

* Ecrivons d'abord les équations de dissociation :

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (1) ; $CaBr_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Br^-$ (2) ;

$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$ (3) ; $NaBr \rightarrow Na^+ + Br^-$ (4).

Les composés mélangés sont tous des sels, ils ne réagissent pas les uns sur les autres, donc les quantités les quantités des espèces identiques s'ajoutent.

* Pour l'ion Na^+ :

$n(Na^+) = n_1(Na^+) + n_4(Na^+)$.

D'après l'équation (1) : $n_1(Na^+)$ = n(NaCl) = C_1V_1=0,8.25.10^{-3}.

$n_1(Na^+) = 20.10^{-3}$mol.

D'après l'équation (4) : $n_4(Na^+)$ = n(NaBr) = $\frac{m(NaBr)}{M(NaBr)} = \frac{10,3}{23+80}$.

$n_4(Na^+)$ = 0,1mol.

D'où : $n(Na^+) = 20.10^{-3} + 0.1 \Rightarrow n(Na^+) = 0,12$mol.

$[Na^+] = \frac{n(Na^+)}{V_T} = \frac{0,12}{0,25} \Rightarrow [Na^+] = 48.10^{-2}moll^{-1}$.

* Pour l'ion Cl^- :

$n(Cl^-) = n_1(Cl^-) + n_3(Cl^-)$.

D'après l'équation (1) : $n_1(Cl^-)$ = n(NaCl) = C_1V_1=0,8.25.10^{-3}.

$n_1(Cl^-) = 20.10^{-3}$mol.

D'après l'équation (3) : $\frac{n_3(Cl^-)}{2}$ = n($CaCl_2$)

$\Rightarrow n_3(Cl^-)$=2 n($CaCl_2$)=2.3.10^{-3}.

$n_3(Cl^-) = 6.10^{-3}$mol.

D'où : $n(Cl^-) = 20.10^{-3} + 6.10^{-3} \Rightarrow n(Cl^-) = 8.10^{-2}$mol.

$[Cl^-] = \frac{n(Cl^-)}{V_T} = \frac{8.10^{-2}}{0,25} \Rightarrow [Cl^-] = 32.10^{-2}moll^{-1}$.

* Pour l'ion Ca^{2+} :

$n(Ca^{2+}) = n_2(Ca^{2+}) + n_3(Ca^{2+})$.

D'après l'équation (2) : $n_2(Ca^{2+})$ = n($CaBr_2$) = C_2V_2=0,5.50.10^{-3}.

$n_2(Ca^{2+}) = 25.10^{-3}$mol.

D'après l'équation (3) : $n_3(Ca^{2+})$ = n($CaCl_2$) = 3.10^{-2}mol.

D'où : $n(Ca^{2+}) = 25.10^{-3} + 3.10^{-2} \Rightarrow n(Ca^{2+})$ = 5,5$10^{-2}$mol.

$[Ca^{2+}] = \frac{n(Ca^{2+})}{V_T} = \frac{5,5.10^{-2}}{0,25} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 22.10^{-2} mol l^{-1}$.

* Pour l'ion Br^- :

$n(Br^-) = n_2(Br^-) + n_4(Br^-)$.

D'après l'équation (2) : $n_2(Br^-) = 2n(CaBr_2) = 2C_2V_2 = 2.0,5.50.10^{-3}$.

$n_2(Br^-) = 5.10^{-3}$mol.

D'après l'équation (4) : $n_4(Br^-) = n(NaBr) = 0,1$ mol

D'où : $n(Br^-) = 5.10^{-3} + 0,1 \Rightarrow n(Br^-) = 0,15$mol.

$[Br^-] = \frac{n(Br^-)}{V_T} = \frac{0,15}{0,25} \Rightarrow [Br^-] = 60.10^{-2} mol l^{-1}$.

2) Vérifions que la solution est électriquement neutre :

Electroneutralité de la solution : $[Na^+] + 2[Ca^{2+}] = [Br^-] + [Cl^-]$.

* $[Na^+] + 2[Ca^{2+}] = 48.10^{-2} + 2*22.10^{-2} = 92.10^{-2}$mol/L.
* $[Br^-] + [Cl^-] = 60.10^{-2} + 32.10^{-2} = 92.10^{-2}$mol/L.

La solution est donc électriquement neutre.

Exercice 5 :

On prépare une solution aqueuse (S_0) d'acide nitrique (HNO_3) de concentration molaire $C_0 = 10^{-2}$mol/L. A 25°C la mesure de pH de cette solution S_0 donne $pH_0 = 2$.

1)

a. L'acide nitrique est – il faible ou fort ? Justifie.

b. Ecris l'équation bilan de la réaction de l'acide nitrique avec l'eau.

c. Donne les couples acide- base mis en jeu.

2)

a. Enumère les espèces chimiques présentes dans cette solution S_0.

b. Calcule la concentration molaire de chaque espèce autres que l'eau.

3) En diluant 10 fois la solution S_0, on obtient une nouvelle solution S_1.

a. Sans faire de calculs, dis quel est l'effet de cette dilution sur le pH de la solution S_1.

b. Calcule la concentration molaire C_1 et le pH de la nouvelle solution S_1.

Solution 5 :

A 25°C, Ke = 10^{-14}. Solution S_0 $\begin{cases} HNO_3, pH_0 = 2 \\ C_0 = 10^{-2} mol.l^{-1} \end{cases}$

1)

a. Vérifions si l'acide nitrique est un acide fort ou faible :

Pour un acide fort de concentration C, le pH vaut : pH= - logC.

Calculons le pH de la solution S_0 :

pH= - log $10^{-2} \Rightarrow$ pH=2=PH_0 donc l'acide nitrique est un acide fort.

b. L'équation bilan de la réaction avec l'eau :

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$.

c. Les couples acides base mis en jeu :

HNO_3/NO_3^- et H_3O^+/H_2O.

2)

a. Les espèces chimiques présentes : NO_3^- , H_3O^+ et OH^-.

b. Calcul des concentrations :

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2}$mol/L.
- $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-12}$mol/L.
- La réaction est totale, donc $n(HNO_3) = n(H_3O^+) = n(NO_3^-)$. D'où : $[NO_3^-] = C_0 = 10^{-2}$mol/L.

3)

- La solution S_0 est diluée 10 fois pour donner une solution S_1. Soit V_0 le volume de S_0 et V_1 le volume de S_1 : $V_1 = 10V_0$ (1). La conservation des quantités de matière permet d'écrire : $C_0V_0 = C_1V_1$(2).

a. L'effet de la dilution sur le pH :

Au cours de la dilution, le volume de la solution augmente sans modification des quantités de matière, cela provoque la diminution des concentrations.

Le pH étant une fonction décroissance de la concentration en ion H_3O^+, il augmente lors de la dilution.

b. Calcul de la concentration C_1 et du pH de la solution S_1 :

$\begin{cases} V_1 = 10V_0 \\ C_1V_1 = C_0V_0 \end{cases} \Rightarrow$ $C_1 = \frac{C_0}{10}$. AN : $C_1 = \frac{10^{-2}}{10} \Rightarrow C_1 = 10^{-3} mol.L^{-1}$.

Puisque l'acide est fort son pH est: $pH = -\log C_1 = -\log 10^{-3} \Rightarrow pH = 3$.

Exercice 6 :

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ donne avec l'eau une réaction totale tant que la solution n'est pas saturée. La solution obtenue est appelée eau de chaux.

On prépare une solution A en dissolvant 0,5g de $Ca(OH)_2$ dans 500mL d'eau.

1) Ecris l'équation de la dissolution de $Ca(OH)_2$ dans l'eau.

2) Calcule la concentration de la solution A. En déduis la concentration des ions hydroxyde et le pH de la solution.

3) On ajoute à A, 500mL d'une solution B de NaOH de pH inconnu. Le pH de la solution C obtenue est 12,2. En déduis le pH inconnu.

Solution 6 :

$S_A(Ca(OH)_2)\begin{cases} m_A = 0,5g \\ V_A = 500mL = 0,5L \end{cases}$

1) Equation de la dissociation de $Ca(OH)_2$: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$.

2)

* Concentration de la solution A :

$C_A = [Ca(OH)_2] = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m_A}{M_AV_A}$. AN : $M_A = 74$g/mol ;

d'où : $C_A = 13,51.10^{-3}$.

* En déduisons $[OH^-]$:
D'après l'équation: $n(OH^-) = 2n(Ca(OH)_2)$.
En divisant chaque membre par le volume de la solution on obtient :
$[OH^-] = 2[Ca(OH)_2] = 2.13{,}51.10^{-3} \Rightarrow [OH^-] = 27{,}14.10^{-3} mol.L^{-1}$.

* Calcul du pH :
$PH = 14 + \log[OH^-] \Rightarrow \quad pH = 12{,}43.$

3) On mélange :

$S_A(Ca(OH)_2)\begin{cases} V_A = 500mL = 0{,}5L \\ pH_A = 12{,}43 \end{cases}$, $S_B(NaOH)\begin{cases} V_B = 500mL \\ pH_B = ? \end{cases}$,

$S_C\begin{cases} (A+B),\ pH_C = 12{,}2 \\ V_C = V_A + V_B \end{cases}$

En déduisons pH_B :
Les solutions A et B sont mélangées pour obtenir la solution C. Ces solutions sont des bases fortes. On peut donc écrire :
$n_C(OH^-) = n_A(OH^-) + n_B(OH^-) \Rightarrow CV_T = [OH^-]_A V_A + C_B V_B$.
Donc : $C_B = \frac{CV_T - [OH^-]_A VA}{V_B}$.
AN : $C = 10^{12{,}2-14}$, $V_T = 1$ L, $[OH^-]_A = 27{,}14.10^{-3} mol.L^{-1}$, $V_A = V_B = 0{,}5$L:
$C_B = 45{,}58.10^{-3} mol.L^{-1}$ et $pH_B = 14 + \log C_B \Rightarrow pH_B = 11{,}66$.

- COUPLES ACIDE-BASE -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définitions.

Selon Arrhenius :

- Une base est toute espèce chimique qui, en solution aqueuse peut libérer des ions OH^-.
- Un acide est une espèce chimique qui, en solution peut libérer un ou plusieurs protons H^+.

Selon Bronsted :

- Un acide est une espèce chimique capable de céder en solution un ou plusieurs protons H^+.
- Une base est une espèce chimique pouvant capter un ou plusieurs protons H^+.

Activité 2 : Couples Acide-base – Constante d'Acidité.

2-1- Couple acide-base :

A toute réaction de perte d'un proton par un acide HA, correspond une réaction inverse de gain d'un proton par l'espèce A^- en laquelle HA s'est transformé.

$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

En solution aqueuse, on a : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Le couple AH/A^- est appelé couple acide/base.

AH et A^- sont appelés acide et base conjugués.

Exemple 1 : $HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$. Couple : $HCOOH/HCOO^-$

Exemple 2 : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$. Couple : NH_4^+/NH_3,

2-2- Constante d'acidité :

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

La constante d'équilibre relative aux concentrations molaires est:

D'où : $Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ ou encore : $Ka = \frac{[Base][H_3O^+]}{[Acide]}$.

Ka, caractéristique un couple acide-base, est sans dimension et ne dépend que de la température.

Remarque : Ka est proportionnel à la concentration molaire en ion H_3O^+, donc : *plus le Ka est grand, plus l'acide est fort.*

Exemple : Soient deux couples : A_1H/A_1^- de constante Ka_1 ;
et A_2H/A_2^- de constante Ka_2 ;
Si $Ka_2 > Ka_1$ alors A_2H est un acide plus fort que A_1H et A_1^- est une base plus forte que A_2^-.

2-3- pH d'une solution aqueuse :

On définit le pKa comme : pKa= -log Ka.

$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[AH].Ka}{[A^-]} \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log Ka - \log\frac{[AH]}{[A^-]}$

D'où : $\mathbf{pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}}$. Ou encore : $\mathbf{pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Acide]}}$.

2-4- Degré de dissociation d'un acide :

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Le coefficient de dissociation $\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{n_{A^-}}{n_0} = \frac{\frac{n_{A^-}}{V}}{\frac{n_0}{V}} = \frac{[A^-]}{C_0}$

D'où : $\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{[Base]}{C_0}$

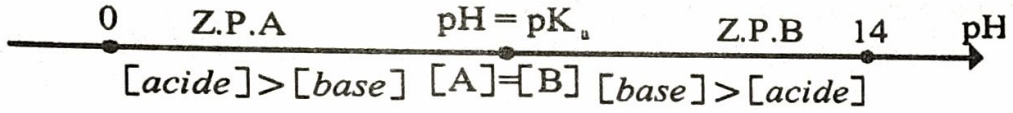
N.B : Pour une base : $\alpha = \frac{[AH]}{C_0} = \frac{[acide]}{C_0}$

Activité 3 : Zones de Prédominance des formes acide et base d'un couple acide/base :

Considérons une solution aqueuse contenant les formes acides et basiques du couple A/B. Les deux espèces sont liées entre elles par la réaction chimique d'équation : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^-$.

La relation $pH = pKa + \log\frac{[B]}{[A]}$, permet de définir trois domaines :

- Si $pH = pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} = \log 1 \Rightarrow [B] = [A]$: Les concentrations de l'acide et de la base conjuguée sont égales.
- Si $pH > pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} > \log 1 \Rightarrow [B] > [A]$ La concentration de la base est supérieure à celle de l'acide conjuguée : *La forme basique est prédominante.*
- Si $pH < pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} < \log 1 \Rightarrow [B] < [A]$ La concentration de la base est inferieure à celle de l'acide conjuguée : *La forme acide prédomine.*



Z.P.A = Zone de Prédominance de l'Acide ;
Z.P.B = Zone de Prédominance de la Base.

Activité 4 : Zones de Virage d'un indicateur coloré :

4-1- Indicateur coloré :

4-1-1- Définition : Un indicateur coloré est constitué par un couple acide-base dont les formes conjuguées ont des couleurs différentes.

4-1-2- Couple acide/base d'un indicateur coloré :

On représente conventionnellement un indicateur coloré par HInd. En solution aqueuse on a : $HI_{nd.} + H_2O \rightleftharpoons I^-_{nd.} + H_3O^+$.

Couple: HInd. / Ind.

La constante d'acidité d'un indicateur coloré est :

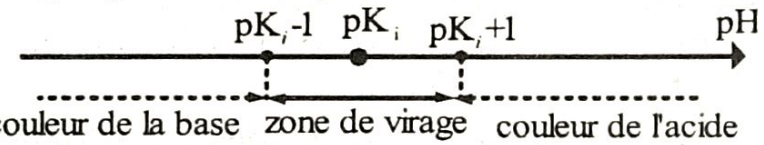
$K_i = \frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$; $pH = pK_i + \log\frac{[I^-_{nd.}]}{[HI_{nd.}]}$.

4-2- Zones de prédominance – Zone de virage :

Lorsqu'on introduit un indicateur coloré dans une solution :

- Si pH ≥ pK_i + 1 ; alors la solution prend la couleur de la forme basique de l'indicateur coloré.
- Si pH ≤ pK_i -1 ; alors la solution prend la couleur de la forme acide de l'indicateur coloré.
- Si pK_i -1 < pH < pK_i + 1 ; alors la solution prend une couleur intermédiaire, superposition des couleurs des formes acide et basique. Cette couleur intermédiaire correspond à la zone de virage de l'indicateur coloré.

Définition : On appelle zone de virage d'un indicateur coloré les limites du pH pendant lesquelles l'indicateur coloré change de teinte.



Principaux indicateurs colorés :

Indicateur	Couleur de la forme acide	Zone de virage (pH)	Couleur de la forme basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,1 – 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,1 – 10,0	Rose violacé

Activité 5 : Classification des Couples Acide/Bases.

5-1- Comparaison de la force de deux acides :

De deux acides, le plus fort est celui dont le couple a le Ka le plus grand.

pKa = -logKa : donc plus l'acide est fort, plus le pKa est petit.

5-2- Comparaison de la force de deux bases :

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible, et inversement.

De deux bases, la plus forte est celle pour laquelle la constante d'acidité Ka est plus petite.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1 :

Soit une solution aqueuse contenant entre autre, les espèces du couple ion ammonium / ammoniac (NH_4^+ / NH_3) de pKa = 9,2. Cette solution a un pH = 10,5.

La somme des concentrations en ions ammonium et en molécules ammoniac est $C=3.10^{-2}$ mol.l^{-1}.

1) Quelle est l'espèce du couple NH_4^+ / NH_3 majoritaire dans cette solution ?

2) Détermine le rapport $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ en fonction de Ka et de H_3O^+ ; fais l'application numérique.

3) Exprime $[NH_4^+]$ et $[NH_3]$ en fonction de Ka, H_3O^+ et C ; fais l'application numérique.

Solution 1 :

Couple NH_4^+/NH_3 ; pKa = 9,2 ; pH=10,5 ; $[NH_4^+] + [NH_3]$=C=$3.10^{-2} mol.L^{-1}$.

1) L'espèce majoritaire :

Puisque pH > pKa alors la forme basique du couple prédomine. C'est donc NH_3 l'espèce majoritaire.

2) Déterminons le rapport $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ en fonction de Ka et $[H_3O^+]$:

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

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$.

Exprimons la constante d'acidité : Ka = $\frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$.

D'où : $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$ (1)

AN : Ka=$10^{-pKa} = 10^{-9,2}$; $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,5}$ d'où : $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ = 20.

3) Exprimons $[NH_4^+]$ et $[NH_3]$ en fonction de Ka, $[H_3O^+]$ et C :

D'après la conservation de la matière : $[NH_3] + [NH_4^+]$= C (2).

L'équation (2) peut s'écrire : $[NH_4^+](1+\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}) = C \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{C}{1+\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}}$.

En utilisant l'équation (1), on obtient : $[NH_4^+] = \frac{C}{1+\frac{K_a}{[H_3O^+]}}$.

De même on a : $[NH_3] = \frac{C}{1+\frac{[H_3O^+]}{[Ka]}}$.

AN : C = $3.10^{-2} mol.L^{-1}$; Ka = $10^{-9,2}$; $[H_3O^+] = 10^{-10,5}$.

Donc : $[NH_4^+] = 1,43.10^{-3} mol.L^{-1}$; $[NH_3] = 28.5710^{-3} mol.L^{-1}$.

Exercice 2

La diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$ est une base faible.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction de dissociation de la base dans l'eau, indique son acide conjugué puis écris le couple correspondant.

2) Une solution de diéthylamine a un pH égal à 10,8. Le pKa du couple acide / base de la diéthylamine est 11,1.

   a. Calcule les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en présence dans la solution. En déduis la concentration molaire initiale en diéthylamine.
   Vérifie que la diéthylamine est effectivement une base faible.

   b. Calcule le coefficient d'ionisation de la diéthylamine pour la solution étudiée.

3) Dis si la diéthylamine est une base plus faible ou plus forte que l'ammoniac dont le couple NH_4^+ / NH_3 a un pKa = 9,25.

Solution 2 :

$(C_2H_5)_2NH$ est une base faible.

1) Equation bilan de la réaction avec l'eau :

$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftarrows (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$.

* Son acide conjugué est : $(C_2H_5)_2NH_2^+$.
* Le couple correspondant est : $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$.

2) pKa=11,1 ; pH=10,8.

a. Calcul des concentrations molaire des espèces chimique présentes :

* Faisons l'inventaire des espèces :
  H_3O^+, OH^-, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $(C_2H_5)_2NH$.
* $[H_3O^+,]=10^{-pH}= 10^{-10,8} \Rightarrow [H_3O^+,]=1,58.10^{-11}$.
* $[OH^-]= \frac{Ke}{[H_3O^+,]} = \frac{10^{-14}}{1,58.10^{-11}} \Rightarrow [OH^-] = 6,33.10^{-4} mol.L^{-1}$.
* Electroneutralité de la solution :
  $[H_3O^+,] + [(C_2H_5)_2NH_2^+]= [OH^-]$.
  $[(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] - [H_3O^+,]$, H_3O^+est ultra minoritaire, donc nous allons le négliger.
  D'où : $[(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] \Rightarrow [(C_2H_5)_2NH_2^+]= 6,33.10^{-4} mol.L^{-1}$.
* pH= pKa + log $\frac{[(C_2H_5)_2NH]}{[(C_2H_5)_2NH_2^+]} \Rightarrow [(C_2H_5)_2NH]=[(C_2H_5)_2NH_2^+].10^{pH-pKa}$.
  AN : pKa=11,1 ; pH=10,8 ; $[(C_2H_5)_2NH_2^+]= 6,33.10^{-4} mol.L^{-1}$.
  Donc: $[(C_2H_5)_2NH]= 3,17.10^{-4} mol.L^{-1}$.
* En déduisons la concentration initiale de la solution :
  D'après la conservation de la matière :
  $[(C_2H_5)_2NH_2^+] + [(C_2H_5)_2NH] = C_i$.
  AN : $C_i = 6,33.10^{-4} + 3,17.10^{-4} \Rightarrow C_i=0,95.10^{-3} mol.L^{-1}$.

b. Vérifions que la diéthylamine est une base faible:

Calculons le pH de la solution à partir de C_i :

pH = pKe + log C_i = 14 + log $0,95.10^{-3} \Rightarrow$ pH=11.

Ce pH=11 étant différent du pH mesuré (10,8), la diéthylamine est une base faible.

c. Calcul du coefficient d'ionisation :

$\alpha = \frac{n((C_2H_5)_2NH_2^+)}{n_i} = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2^+]}{C_i}$. AN : $\alpha = \frac{6,33.10^{-4}}{0,95.10^{-3}} \Rightarrow$ α = 0,67.

3) Comparons les forces des deux bases : $(C_2H_5)_2NH$ et NH_3 :

On sait qu'un acide est d'autant plus fort que son Ka est élevé, donc son pKa faible.

Contrairement aux bases, les bases les plus fortes ont les pKa les plus élevés.

Pour le couple $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$: pKa_1 =11,1 ;

Pour le couple NH_4^+/NH_3 : pKa_2 = 9,25.

$pKa_1 > pKa_2$ donc la base $(C_2H_5)_2NH$ est plus forte que la base NH_3.

Exercice 3 :

On étudie le comportement de deux acides, l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'acide méthanoïque HCOOH. Toutes les expériences ont lieu à 25°C. On donne : $pK_{a1} = 4,8$ pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- ; $pK_{a2} = 3,8$ pour le couple $HCOOH/HCOO^-$.

1) On mélange une solution aqueuse d'acide méthanoïque et une solution aqueuse d'acide éthanoïque.
   a. Précise en justifiant, lequel des deux acides est plus fort.
   b. Montre que, quels que soient les mélanges considérés, on a : $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = k.\frac{[CH3COO^-]}{[CH3COOH]}$, k étant une constante que l'on déterminera. Montre que la valeur de cette constante est en accord avec la réponse à la question précédente.
2) On mélange 0,10mol d'acide méthanoïque et 0,30mol d'acide éthanoïque, on complète à 1,0L avec de l'eau pure. Le pH du mélange est 2,35.
   a. En écrivant les équations de conservation de la matière pour HCOOH, d'une part et CH_3COOH, d'autre part, calcule la concentration molaire volumique de chacune des espèces, sauf l'eau, présentes dans la solution.
   b. En utilisant les résultats précédents, montre que la solution est électriquement neutre.

Solution 3 :

CH_3COOH/CH_3COO^- : $pKa_1=4,8$; $HCOOH/HCOO^-$: $pKa_2=3,8$.

1)
   a. L'acide le plus fort:
   L'acide le plus fort est celui dont le pKa du couple est plus faible :
   C'est l'acide méthanoïque HCOOH.
   b. Montrons que, quels que soient les mélanges on a : $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = k\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$:

Les équations bilan des réactions avec l'eau :

$HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+$;

$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$.

Exprimons les constantes d'acidité de chaque couple :

$Ka_2=\frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$; $Ka_1=\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

Faisons le rapport des constantes d'acidité :

$$\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}.\frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+][CH_3COO^-]} = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}.\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

Donc : $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}.\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

Posons $k=\frac{K_{a2}}{K_{a1}}$, on obtient la relation cherchée : $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = k\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

* Calcul de k :

$k=\frac{K_{a2}}{K_{a1}}=\frac{10^{-pKa2}}{10^{-pKa1}}=10^{pKa1-pKa2}$. AN : pKa_1=4,8 ; pKa_2=3,8 : k=10.

* Montrons que la valeur de k est en accord avec la réponse à la question 1-a).

D'après la question précédente, l'acide méthanoïque se dissocie plus que l'acide éthanoïque. Il en résulte l'inégalité suivante : $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}>\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

Cette inégalité correspond à une valeur de k supérieure à 1, ce qui est en accord avec la valeur de k obtenue (k=10).

2) $[HCOOH]_0=C_0=0,1mol.L^{-1}$, $[CH_3COOH]_0=C_0'=0,3mol.L^{-1}$, pH=2,35.

a. Calcul des concentrations molaires des espèces:

* Inventaire des espèces : H_3O^+, OH^-, HCOOH, $HCOO^-$, CH_3COOH, CH_3COO^- .
* $[H_3O^+]=10^{-pH}=10^{-2,35}\Rightarrow[H_3O^+]=44,67.10^{-4}mol/L$;
* $[OH^-]=\frac{Ke}{[H_3O^+]}=\frac{10^{-14}}{44,67.10^{-4}}\Rightarrow[OH^-]=2,24.10^{-12}mol/L$;
* D'après la conservation de la matière :

$[HCOOH]+[HCOO^-]=C_0\Rightarrow[HCOOH](1+\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]})=C_0$ (1)

D'autre part : $Ka_2=\frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}\Rightarrow\frac{Ka_2}{[H_3O^+]}=\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ (2) ;

En remplaçant l'expression (2) dans l'expression (1), on obtient : $[HCOOH]=\frac{C_0}{1+\frac{Ka_2}{[H_3O^+]}}$.

AN : C_0=0,1molL^{-1}, $Ka_2=10^{-pKa_2}=10^{-3,8}$, $[H_3O^+]$=44,67.10^{-4} mol/L;
$[HCOOH]=9,66.10^{-2}molL^{-1}$.

* L'équation (1) permet d'écrire : $[HCOO^-]=C_0-[HCOOH]$;
AN : $[HCOO^-]=3,4.10^{-3}molL^{-1}$.
* Par un raisonnement analogue sur le couple CH_3COOH/CH_3COO^- , on obtient :

$[CH_3COOH]=\frac{C_0'}{1+\frac{Ka_1}{[H_3O^+]}}$ et $[CH_3COO^-]=C_0-[CH_3COOH]$;

AN : C_0'=0,3molL^{-1}, $Ka_1=10^{-pKa_1}=10^{-4,8}$, $[H_3O^+]$=44,67.10$^{-4}molL^{-1}$;
$[CH_3COOH]=29,89.10^{-2}molL^{-1}$, $[CH_3COO^-]=1,1.10^{-3}molL^{-1}$.

b. Montrons que la solution est électriquement neutre :
Ecrivons l'équation d'électroneutralité de la solution :
$[H_3O^+]=[HCOO^-]+[CH_3COO^-]+[OH^-]$:

AN : $\begin{cases}[H_3O^+]=44,67.10^{-4}molL^{-1}\approx45.10^{-4}molL^{-1}\\[HCOO^-]+[CH_3COO^-]+[OH^-]=45.10^{-4}molL^{-1}\end{cases}$

Exercice 4 :

La glycine est l'acide α aminé le plus simple. Dans un litre d'eau, on dissous 1,5g de glycine. Par addition de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium, on peut faire varier le pH de la solution sans modifier notablement son volume. La glycine a pour pK_{a1}=2,4 et pK_{a2}=9,8.

1) Donne la formule et le nom systématique de la glycine.
2) Sur un axe gradué en pH, situe les domaines de prédominances des diverses espèces.
3) On fixe successivement le pH de la solution à 1, 8 et 11. Placer ces trois valeurs sur l'axe tracé à la question 2) et détermine, dans chaque cas, la concentration de l'espèce prédominante.
4) On se place à pH=6,1. Montre alors que le cation et l'anion ont même concentration. Cet état particulier de la solution définit un point intéressant en analyse biologique : Le point isoélectrique.

$pH = \frac{1}{2}(pk_{A_1} + pk_{A_2})$ en ce point.

Solution 4 :

m(Gly) =1,5g ; V = 1L, pKa_1= 2,4 , pKa_2= 9,8;

1) Formule et nom de la glycine :

NH_2-CH_2-COOH : acide aminoéthanoïque.

2) Les domaines de prédominance :



3) On donne pH_1=1, pH_2=8, pH_3=11 :

Dans la suite, le cation sera noté Cat, le zwittérion Z et l'anion An.

* Plaçons ces trois pH sur l'axe : (voir axe).
* Calcul de la concentration de l'espèce prédominante pour chaque valeur de pH :
  - Pour pH_1=1(milieu acide), l'espèce prédominante est la forme cation $NH_3^+ - CH_2 - COOH$ noté : (Cat).

    Calcul de la concentration initiale de la solution :

    $C_i = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} = \frac{1,5}{75} \Rightarrow C_i = 2.10^{-2} mol.L^{-1}$.

    Le cation appartient au couple Cat/Z :

    D'après la conservation de la matière : $[Cat] + [Z] = C_i \Rightarrow$

    $[Cat]\left(1 + \frac{[Z]}{[Cat]}\right) = C_i$ (1) ;

    D'autre part : $pH_1 = pKa_1 + log\frac{[Z]}{[Cat]} \Rightarrow \frac{[Z]}{[Cat]} = 10^{pH_1 - pKa_1}$(2) ;

    A partir de (1) et (2), on obtient : $[Cat] = \frac{C_i}{1+10^{pH_1 - pKa_1}}$.

AN : $C_i = 2.10^{-2} mol.L^{-1}$, pH_1=1, pKa_1=2,4 : $[Cat] = 1,92.10^{-2} molL^{-1}$;

- Pour pH_3=11(milieu basique), l'espèce prédominante est l'anion $NH_3 - CH_2 - COO^-$ noté (An) ;

L'anion appartient au couple Z/An :

Conservation de la matière : $[An] + [Z] = C_i$

$\Rightarrow [An]\left(1 + \frac{[Z]}{[An]}\right) = C_i$(3) ;

D'autre part : $pH_3 = pKa_2 + log\frac{[An]}{[Z]} \Rightarrow \frac{[Z]}{[An]} = 10^{pKa_2 - pH_3}$(4) ;

A partir de (3) et (4), on obtient : $[An] = \frac{C_i}{1+10^{pKa_2-pH_3}}$.

AN : $C_i = 2.10^{-2} mol.L^{-1}$, pH_3=11, pKa_2=9,8 : $[An] = 1,88.10^{-2} molL^{-1}$;

- Pour pH_2=8(milieu pratiquement neutre), L'amphion est majoritaire.

La conservation de la matière s'écris :

$[Z] + [Cat] + [An] = C_i \Rightarrow [Z] = \frac{C_i}{1+\frac{[Cat]}{Z}+\frac{[An]}{Z}}$ (5);

Par ailleurs, $\begin{cases} \frac{[Cat]}{[Z]} = 10^{pKa_1 - pH_2 = 10^{-5,6}} (6) \\ \frac{[An]}{[Z]} = 10^{pH_2 - pKa_2 = 10^{-1,8}} (7) \end{cases}$;

AN : $[Z] = 1,97.10^{-2} molL^{-1}$.

4) On donne pH=6,1,

Montrons que Pour ce pH, le cation et L'anion ont la même concentration :

Faisons le rapport des équations (6) et (7) :

On obtient $\frac{[An]}{[Cat]} = 10^{2pH_2 - (pKa_1 + pKa_2)}$;

L'application numérique donne : $\frac{[An]}{[Cat]} = 1$, d'où $[An] = [Cat]$.

- REACTIONS ACIDO-BASIQUES -

SYNTHESE GENERALE :

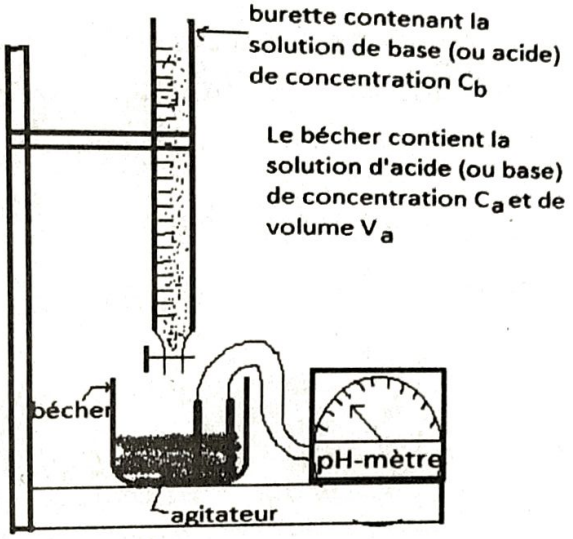
Activité 1 : Réaction entre un Acide Fort et une Base Forte :

Exemple : Réaction entre une solution d'acide chlorhydrique (HCl) et une solution de soude (NaOH).

1-1- Dispositif expérimental :

1-2- Mode opératoire :

- Verser progressivement la solution contenue dans la burette dans la solution du bécher ;
- Lire le pH sur le pH-mètre après chaque volume versé et dresser un tableau des mesures.
- Avant chaque mesure de pH, agiter le contenu du bécher pour homogénéiser la solution ;



1-3- Equation-bilan de la réaction :

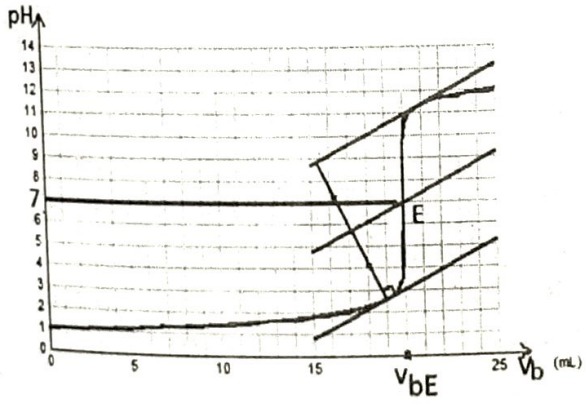
L'équation bilan de la réaction entre l'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium s'écrit :

$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + 2H_2O$

Les ions Cl^- et Na^+ ne participent pas à la réaction : ce sont des ions spectateurs. La réaction peut s'écrire donc :

$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$; Couples : H_3O^+ / H_2O et H_2O / OH^-.

1-4- Allure de la courbe de dosage pH = f(V_b) :



La courbe présente trois parties caractéristiques dont une variation brutale du pH, cette partie de la courbe est appelée saut de pH, et un point d'inflexion E appelé point d'équivalence (situé sensiblement au milieu du saut de pH). Les coordonnées du point d'équivalence sont déterminées par la méthode des tangentes :

- On trace deux droites parallèles T_1 et T_2 tangentes à la courbe de part et d'autres du saut de pH.
- On fait apparaître ensuite la perpendiculaire à ces deux droites et on détermine son milieu M.
- On trace après la droite T parallèle à T_1 et T_2 passant par ce milieu M, le point d'équivalence E est à l'intersection de T avec la courbe. On trouve les coordonnées du point d'équivalence E par projection sur les différents axes.

$E\begin{cases} V_{BE} \\ pH_E = 7 \end{cases}$ ***caractéristiqued'unmilieuneutre.***

Donc lors du dosage entre un acide fort et une base forte, on a un milieu neutre à l'équivalence.

NB : Le pH du point d'équivalence peut être déterminé en utilisant le virage d'un indicateur coloré. Ce pH doit- être dans la zone de virage de l'indicateur qu'on doit choisir.

1-5- Propriété fondamentale de l'équivalence :

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mis dans les proportions stœchiométriques.

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

A l'équivalence : $n_{H3O^+} = n_{OH^-}$.

Acide (HCl) $\begin{cases} C_a \\ V_a \end{cases}$; soude (NaOH) $\begin{cases} C_b \\ V_{bE} \end{cases}$

Or : $C_a = \frac{n_{H3O^+}}{V_a}$ $\Rightarrow$ $n_{H3O^+} = C_aV_a$

Et : $C_b = \frac{n_{OH^-}}{V_b}$ $\Rightarrow$ $n_{OH^-} = C_bV_{bE}$.

A l'équivalence : $n_{H3O^+} = n_{OH^-} \Rightarrow C_aV_a = C_bV_{bE}$.

Activité 2 : Réaction entre un Acide Fort et une Base Faible :

Exemple : Réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'ammoniac (NH_3).

2-1 Equation-bilan :

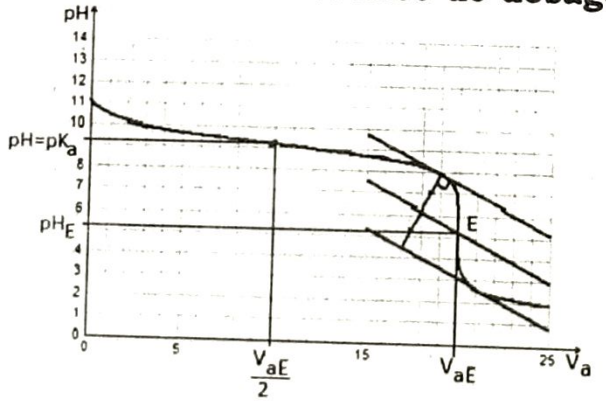
$(H_3O^+ + Cl^-) + NH_3 \rightleftharpoons H_2O + (NH_4^+ + Cl^-)$

Cl^- est un ion spectateur, l'équation bilan se réduit alors à :

$H_3O^+ + NH_3 \rightleftharpoons H_2O + NH_4^+$

Couples : H_3O^+ / H_2O et NH_4^+/NH_3.

2-2 Allure de la courbe de dosage pH = f(V_a) :



La courbe présente quatre parties caractéristiques, dont deux points d'inflexions : le point d'équivalence E et le point de demi-équivalence $E_{1/2}$.

Les coordonnées du point d'équivalence E sont déterminées par la méthode des tangentes :

$E\begin{cases} V_{aE} \\ pH_E < 7 \end{cases}$ ***caractéristiqued'unmilieuacide.***

A l'équivalence : $C_aV_{aE} = C_bV_b$.

$pH = pka + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

Or, à la demi-équivalence : $[NH_3] = [NH_4^+]$

D'où : pH = pka.

Les coordonnées du point de demi- équivalence $E_{1/2}$ sont telles que :

$$E_{1/2}\begin{cases} Va_{\frac{1}{2}} = \frac{Va_E}{2} \\ pH_{\frac{1}{2}} = \text{pka du couple } NH_4^+/NH_3. \end{cases}$$

Activité 3 : Réaction entre un acide faible et une base forte :

3-1 Equation-bilan :

Exemple : Réaction entre les solutions d'acide éthanoïque (CH_3COOH) et d'hydroxyde de sodium (NaOH).

$(CH_3COO^- + H_3O^+) + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (CH_3COO^- + Na^+) + 2H_2O$

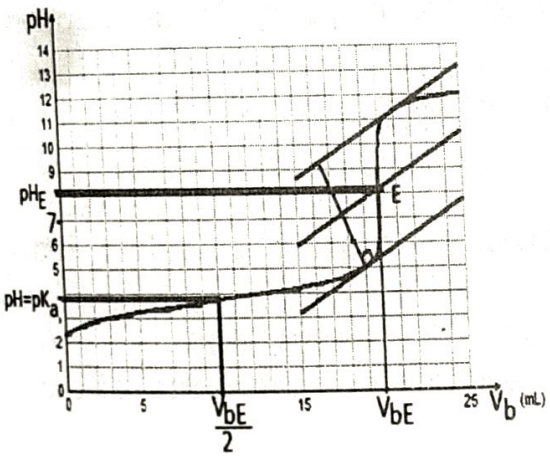
Les ions Na^+ sont des ions spectateurs. L'équation bilan peut s'écrire alors :

$(CH_3COO^- + H_3O^+) + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + 2H_2O$

Ou encore : $CH_3COO\text{-}H + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$

Couples : $CH_3COO\text{-}H/CH_3COO^-$ et H_2O/OH^-.

3-2 Allure de la courbe de dosage pH = f(V_b) :



La courbe présente quatre parties caractéristiques, dont deux points d'inflexions : le point d'équivalence E et le point de demi-équivalence $E_{1/2}$.

Les coordonnées du point d'équivalence E sont déterminées par la méthode des tangentes :

$$E\begin{cases} V_{bE} \\ pH_E > 7 \textit{ caractéristique d'un milieu basique.} \end{cases}$$

A l'équivalence : $C_aV_a = C_bV_{bE}$.

Les coordonnées du point de demi-équivalence $E_{1/2}$ sont telles que :

$$E_{1/2}\begin{cases} Vb_{\frac{1}{2}} = \frac{Vb_E}{2} \\ pH_{\frac{1}{2}} = \text{pka du couple } CH_3COOH/CH_3COO^-. \end{cases}$$

$pH = pka + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

Or, à la demi-équivalence : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \Rightarrow pH = pka.$

Activité 4 : Solutions Tampons

4-1- Définition et propriétés :

Définition :

Une solution tampon est un mélange équimolaire d'un acide (faible en général) et de sa base conjuguée. Son pH est égal au pka du couple acide/base correspondant.

Un mélange acido-basique à la demi-équivalence a les propriétés d'une solution tampon.

Propriétés :

- Le pH d'une solution tampon est peu sensible à un ajoùt modéré d'une solution acide, basique, ou lors d'une dilution ;
- Le pH d'une solution tampon est égal au pKa du couple associé ;
- Un mélange acido-basique à la demi-équivalence a les propriétés d'une solution tampon ;
- Le pouvoir tampon d'une solution est maximum lorsque le mélange contient les deux formes acide et basique d'un même couple en quantités égales.

4-2- Préparation et exemples :

Préparation : On obtient une solution tampon :

- En faisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- En dosant un acide faible par une base forte jusqu'à la demi-équivalence.
- En dosant une base faible par un acide fort jusqu'à la demi-équivalence.

Exemples :

- De nombreux milieux naturels sont tamponnés : le sang, la salive, les sucs gastriques, le lait...
- De nombreux produits pharmaceutiques ou cosmétiques sont tamponnés : Leur action est rendue soit optimale, soit sans effets secondaires néfaste.
- De nombreuses eaux minérales sont tamponnées à un pH voisin de 7 par le couple bicarbonate.

4-3- Importances : De nombreuses réactions nécessitent des milieux tamponnés :(réaction biologique, d'analyse et de synthèse en laboratoire ou dans l'industrie).

- Le tampon bicarbonate fait intervenir le Couple H_2CO_3/HCO_3^- dont le pKa vaut 6,1 à 37°C et 6,4 à 25°C. Il intervient dans la régulation du pH sanguin (voisin de 7,4).
- Le tampon phosphate fait intervenir le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ dont le pKa vaut 7,2 est le principal tampon intracellulaire.
- Les solutions tampons sont utilisées lorsqu'on veut travailler à pH constant.
- Utilisation des solutions tampons en chimie pour l'étalonnage des pH-mètres.
- La plupart des réactions biochimiques importantes se produisent dans un domaine de pH peu étendu. C'est pourquoi la plupart des

milieux naturels sont tamponnés pour mieux résister aux agressions chimiques de la part d'acides ou de bases.

- EXERCICES DE REMEDIATION ET DE RENFORCEMENT -

Exercice 1:

On dispose de 2 solutions acides S_1 et S_2, l'une d'acide benzoïque C_6H_5COOH, l'autre d'acide chlorhydrique. Elles sont contenues dans des flacons ne portant aucune indication concernant leur nature. Pour les identifier on fait à 25 °C les expériences suivantes :

Première expérience :

On mesure le pH : Pour S_1 : pH = 2,1 ; et pour S_2 : pH = 3,0.

Deuxième expérience :

On dose V_A = 20,0 cm^3 de chaque solution acide par une solution de soude de concentration $C_B = 2.10^{-2}$ $mol.l^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsque le volume de soude versé est V_B = 8,0 cm^3 pour S_1 et V_B' = 51,0 cm^3 pour S_2.

1)

a. Calcule les concentrations molaires en acide avant dissociation de S_1 et S_2 et identifie les solutions tout en justifiant la réponse.

b. Quelle est la base conjuguée de l'acide benzoïque. Calcule le pka du couple.

2) Quel volume de soude de la solution précédente faut- il ajouter à 10cm^3 de solution d'acide benzoïque pour obtenir une solution de pH égal au pka ?

Solution 1 :

T=25°C, On dispose de 2 solutions, l'une d'acide benzoïque C_6H_5COOH, l'autre d'acide chlorhydrique.

Expérience 1 : (S_1, pH_1=2,1) , (S_2, pH_2=3,0) ;

Expérience 2 : Dosage d'un volume Va de S_1 puis S_2 par : $S_1\begin{cases} C_b = 2.10^{-2} molL^{-1} \\ V_b = 8,0 cm^3 \end{cases}$, $S_2\begin{cases} C_b = 2.10^{-2} molL^{-1} \\ V_b' = 51,0 cm^3 \end{cases}$.

1)

a. Calcul des concentrations initiales :

A l'équivalence $C_aV_a=C_bV_b \Rightarrow Ca=\frac{C_bV_b}{V_a}$;

* Pour S_1 : $C_{a1}=\frac{2.10^{-2}.8}{20} \Rightarrow C_{a1}=8.10^{-3} molL^{-1}$;
* Pour S_2 : $C_{a2}=\frac{2.10^{-2}.51}{20} \Rightarrow C_{a2}=51.10^{-3} molL^{-1}$;
* Identifions les solutions S_1 et S_2 :
  - Pour S_1 : pH= $-\log 8.10^{-3}$=2,1. On retrouve le pH mesuré (pH_1=2,1). S_1 est donc un acide fort.

- Pour S_2 : pH=-log51.10^{-3}=1,3. Ce pH est différent de celui mesuré (pH_2=3,0). S_2 est donc un acide faible.

S_1 est la solution d'acide chlorhydrique et S_2 est d'acide benzoïque.

b.

* **La** base conjuguée de C_6H_5COOH est : $C_6H_5COO^-$;

* Calculons le pKa du couple $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$:

$\mathbf{pKa = -logKa = -log\frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}}$;

- $[H_3O^+] = 10^{-pH2}=10^{-3}molL^{-1}$;
- $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}=\frac{10^{-14}}{10^{-3}}\Rightarrow[OH^-] = 10^{-11}molL^{-1}$
- D'après l'électroneutralité : $[C_6H_5COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$; Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc : $[C_6H_5COO^-] \approx [H_3O^+]=10^{-3}molL^{-1}$;
- D'après la conservation de la matière : $[C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = C_{a2}$;

D'où:$[C_6H_5COOH] = C_{a2} - [C_6H_5COO^-]$= 51.10-3 – 10-3= 50.10-3 mol.l-1.

La valeur du pKa est donc : $pKa = 4,7$.

2) On donne $V(S_2)$=10cm³ ;

Calculons le volume de soude nécessaire pour que pH= pKa :

Il s'agit de préparer une solution tampon à partir d'une solution d'acide faible et d'une autre de base forte. Il faut donc les mélanger jusqu'à la demi-équivalence.

Le volume de base à utiliser est tel que $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$ (1), V_{bE} étant le volume à l'équivalence.

Par ailleurs à l'équivalence $C_bV_{bE}=C_aV_a$ (2).

Des équations (1) et (2) on en déduit que : $V_b = \frac{C_aV_a}{2C_b}$.

AN : $C_{a2}=51.10^{-3}molL^{-1}$, V_a=10cm³, $C_b = 2.10^{-2}molL^{-1}$.

D'où : V_b=12,75cm³.

Exercice 2 :

On dispose d'une solution S_1 d'hydroxyde de sodium de concentration C_1 = 0,10mol.l-1 et d'une solution S_2 de chlorure d'éthylammonium $C_2H_5NH_3Cl$ de concentration :

C_2 = 5,0.10-1mol.l-1.

Le pk_a du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$ est 10,7.

1) Quel est le pH de la solution S_1 ?

2) Le pH de la solution S_2 est 6,0. Des deux espèces du couple, quelle est celle qui est prédominante (majoritaire) ?

3) On mélange V_1 = 75cm³ de S_1 avec V_2 = 100cm³ de S_2. La mesure du pH donne : 12,2.

a. Calcule la quantité d'ions OH^- qui reste après réaction.

b. Retrouve la valeur du pH de la solution obtenue.

Solution 2 :

$S_1\begin{cases} NaOH \\ C_1 = 0,10 molL^{-1} \end{cases}$, $S_2\begin{cases} C_2H_5NH_3Cl \\ C_2 = 0.50 molL^{-1}, pKa = 10,7 \end{cases}$;

1) Calcul du pH de la solution S_1 :
NaOH est une base forte donc : pH= pKe – logC_1 ;
AN: $C_1 = 0,10 molL^{-1}$, pKe=14 d'où: pH = 13.

2) On donne: S_2 (pH_2=6);
Identifions l'espèce prédominante :
$\begin{cases} pH_2 = 6 \\ pKa = 10,7 \end{cases}$, puisque $pH < pKa$ alors la forme acide du couple prédomine. Il s'agit de l'ion éthylamonium : $C_2H_5NH_3^+$.

3) On mélange : $S_1\begin{cases} V_1 = 75cm^3 \\ C_1 = 0,1 molL^{-1} \end{cases}$, $S_2\begin{cases} V_2 = 100cm^3 \\ C_2 = 0,05 molL^{-1} \end{cases}$ on obtient pH=12,2 ;

a. Calcul de la quantité restante d'ion OH^- :

* Equation de la réaction: $C_2H_5NH_3^+ + OH^- \rightarrow C_2H_5NH_2 + H_2O$.
Cette réaction est totale, elle se fait mole à mole jusqu'à ce que le réactif en défaut s'épuise.
* Calculons les quantités initiales de chaque réactif :
Pour la soude : $n_i(OH^-) = C_1V_1 = 7,5.10^{-3} molL^{-1}$.
Pour l'ion éthylammonium : $n_i = C_2V_2 = 5.10^{-3} molL^{-1}$. (C'est le réactif en défaut).
* Les ions OH^- restant : $n_r(OH^-) = C_1V_1 - C_2V_2$.
AN : $n_r(OH^-) = 2,5.10^{-3} mol$.

b. Retrouvons la valeur du pH:
pH= pKe – log$[OH^-]$, avec pKe=14 et
$[OH^-] = \frac{n_r(OH^-)}{V_T} = \frac{2,5.10^{-3}}{0,175} = 1,43.10^{-2} molL^{-1}$; pH=12,15≈ 12,2 .

Exercice 3 :
On mesure le pH d'une solution d'éthylamine à 10^{-2} mol.l^{-1} : on trouve pH = 11,3. On ajoute alors 450 ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le pH : on trouve pH = 10,8.

1) Ecris l'équation d'ionisation de l'éthylamine.
2) Calcule, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.
3) Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'amine ionisée ?
En déduis l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'éthylamine.

Solution 3 :

1) Données : $S(C_2H_2NH_2)\begin{cases} C_1 = 10^{-2} molL^{-1} \\ pH_1 = 11,3 \end{cases}$, $S'(C_2H_2NH_2)\begin{cases} V_{eau} = 450mL \\ pH_2 = 10,8 \end{cases}$

L'équation d'ionisation de l'éthylamine :
La réaction est limitée, elle aboutit à un équilibre chimique :

$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$;

2) Calcul des concentrations :

* Calcul des concentrations des espèces de la solution S :

- Inventaire des espèces : $C_2H_2NH_2$, $C_2H_5NH_3^+$, H_3O^+, OH^- ;
- $[H_3O^+] = 10^{-pH_1} = 10^{-11,3} \Rightarrow [H_3O^+] = 5.10^{-12} molL^{-1}$;
- $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{5.10^{-12}} \Rightarrow [OH^-] = 2.10^{-3} molL^{-1}$
- D'après l'électroneutralité : $[C_2H_5NH_3^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$;
  Les ions oxonium sont ultra-minoritaires, donc :
  $[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] = 2.10^{-3} molL^{-1}$;
- D'après la conservation de la matière :
  $[C_2H_5NH_2] + [C_2H_5NH_3^+] = C_1$;
  D'où $[C_2H_5NH_2] = C_1 - [C_2H_5NH_3^+] = 10^{-2} - 2.10^{-3} = 8.10^{-3} molL^{-1}$;

* Calcul des concentrations des espèces de la solution S' :

- Inventaire des espèces : $C_2H_2NH_2$, $C_2H_5NH_3^+$, H_3O^+, OH^- ;
- $[H_3O^+] = 10^{-pH_2} = 10^{-10,8} \Rightarrow [H_3O^+] = 1,58.10^{-11} molL^{-1}$;
- $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,58.10^{-11}} \Rightarrow [OH^-] = 6,33.10^{-4} molL^{-1}$;
- D'après l'électroneutralité : $[C_2H_5NH_3^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$;
  Les ions oxonium sont ultra-minoritaires, donc :
  $[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] = 6,33.10^{-4} molL^{-1}$;
- $K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} \Rightarrow [C_2H_5NH_2] = \frac{K_a.[C_2H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]}$;
  Calculons la constante d'acidité du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$ à partir des concentrations dans la solution S :
  $K_a = \frac{5.10^{-12}.8.10^{-3}}{2.10^{-3}} = 2.10^{-11}$.
  Donc : $[C_2H_5NH_2] = \frac{2.10^{-11}.6,33.10^{-4}}{1,58.10^{-11}} \Rightarrow [C_2H_5NH_2] = 8.10^{-4} molL^{-1}$;
  Remarque : Nous n'avons pas utilisé la conservation de la matière pour calculer la concentration de l'éthylamine, parce que la nouvelle concentration initiale (C_1') devait être calculée à partir du nouveau volume totale de s' que nous ne connaissons pas.

3) La quantité d'amine ionisée dans les deux cas :

* Dans la solution S :

$\alpha = \frac{[C_2H_5NH_3^+]}{C_1} = \frac{2.10^{-3}}{10^{-2}} \Rightarrow$ α= 0,2 soit 20% d'amine ionisée.

* Dans la solution S' :

$\alpha = \frac{[C_2H_5NH_3^+]}{C_1'} = \frac{[C_2H_5NH_3^+]}{[C_2H_5NH_3^+]+[C_2H_5NH_2]} = \frac{6,33.10^{-4}}{6,33.10^{-4}+8.10^{-4}} \Rightarrow$ α=0,44 soit 44% d'amine ionisée.

* Effet de la dilution sur l'équilibre :
La dilution favorise la dissociation de l'amine.

Exercice 4 :

On dispose d'une solution A d'acide éthanoïque décimolaire et d'une solution B d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-3}mol/L.

1) Le pH de A est 2,9. En déduis les concentrations des différentes espèces chimiques. On mélange 50cm³ de A et 50cm³ de B. Le pH du mélange vaut 3,0.
   Calcule les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans le mélange.
2) A un volume V de la solution A, on ajoute le même volume V d'eau. Le pH du mélange obtenu vaut 3,05. Calcule la concentration des espèces présentes dans la solution.

Solution 4 :

$$A\begin{cases} CH_3COOH \\ C_A = 0,1 molL^{-1} \\ pH_A = 2,9 \end{cases} ; B\begin{cases} HCl \\ C_B = 10^{-3} molL^{-1} \end{cases} ;$$

1) Calcul des concentrations des différentes espèces :
   * Dans la solution A :
   - Equation de dissociation :
     $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$;
     $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$;
   - Inventaire des espèces : CH_3COOH, CH_3COO^-, H_3O^+, OH^- ;
   - $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,9} \Rightarrow [H_3O^+] = 1,26.10^{-3} molL^{-1}$;
   - $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,26.10^{-3}} \Rightarrow [OH^-] = 7,93.10^{-12} molL^{-1}$
   - D'après l'électroneutralité : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;
     Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc :
     $[C_6H_5COO^-] \approx [H_3O^+] = 1,26.10^{-3} molL^{-1}$;
   - D'après la conservation de la matière :
     $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_A$
     $\Rightarrow [CH_3COOH] = C_A - [CH_3COO^-] = 0,1 - 1,26.10^{-3} = 9,87.10^{-2}$ mol.l^{-1}.
   * Dans la solution B :
   - Equation de dissociation :
     $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$; $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$;
   - L'acide chlorhydrique est un acide fort .
     Donc $[H_3O^+] = [HCl] = C_B = 10^{-3}$ mol.l^{-1}.
   - $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-11} molL^{-1}$
   - D'après l'électroneutralité : $[OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+]$;
     Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc :
     $[Cl^-] \approx [H_3O^+] = 10^{-3} molL^{-1}$;

2)
   - On mélange : V_A=50 cm³ et V_B=50cm³, pH=3,0 ;
     Calcul des concentrations des différentes espèces :

* Equation de la réaction :
$CH_3COO^- + (H_3O^+, Cl^-) \rightarrow CH_3COOH + H_2O + Cl^-$;
* Inventaire des espèces : $H_3O^+, Cl^-, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^-$;
* $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3} molL^{-1}$;
* $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-11} molL^{-1}$;
* Les ions Cl^- étant indifférents, leur quantité est conservée pendant le mélange :
Cette conservation se traduit par : $n_i(Cl^-) = n_f(Cl^-)$
$\Rightarrow [Cl^-]_i V_i = [Cl^-]_f V_f$
$\Rightarrow [Cl^-]_f = \frac{[Cl^-]_i V_i}{V_f} = \frac{C_B V_B}{V_T}$;
AN : $C_B = 10^{-3} molL^{-1}$, V_B=50cm³, V_T= 100cm³;
d'où :$[Cl^-] = 5.10^{-4} molL^{-1}$;

- D'après l'électroneutralité : $[CH_3COO^-] + [Cl^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;
Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc :
$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] - [Cl^-] \Rightarrow [CH_3COO^-] \approx 3,7.10^{-4} molL^{-1}$;
- D'après la conservation de la matière :
$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C'_A$;
D'où $[CH_3COOH] = C'_A - [CH_3COO^-]$.
Pendant le mélange, le volume total a augmenté, donc il faut recalculer la concentration initiale C'_A à partie du volume total :
$C'_A = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$; V_A=50 cm³, V_B=50cm³, $C_A = 0,1 molL^{-1}$donc
$C'_A = 5.10^{-2} molL^{-1}$.
AN : $[CH_3COOH] = 5.10^{-2} molL^{-1} - 3,7.10^{-4} = 4,63.10^{-3} molL^{-1}$;

3) On mélange : V_A=V et V_{eau}=V ; pH=3,05 ;
Calcul des concentrations des espèces présentes dans le mélange:
* Inventaire des espèces : $H_3O^+, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^-$;
* $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,05} \Rightarrow [H_3O^+] = 8,91.10^{-4} molL^{-1}$;
* $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{8,91.10^{-4}} \Rightarrow [OH^-] = 1,12.10^{-11} molL^{-1}$;
* D'après l'électroneutralité : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;
Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc :
$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \Rightarrow [CH_3COO^-] \approx 8,91.10^{-4} molL^{-1}$;

- D'après la conservation de la matière :
$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C''_A$;
$\Rightarrow [CH_3COOH] = C''_A - [CH_3COO^-]$ avec $C''_A = \frac{C_A V}{V+V} = \frac{0,1}{2} = 5.10^{-2} moll^{-1}$.
Donc : $[CH_3COOH] = 4,91.10^{-2} molL^{-1}$.

Exercice 5 :

On dose un volume Va = 10cm³ d'une solution d'acide méthanoïque, de concentration Ca en y versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b = 0,10mol/L.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction entre les deux solutions.
   On donne : pka(HCO_2H/HCO^{2-})=3,7 ; pka(H_3O^+/H_2O)=0 ; pka(H_2O/OH^-)=14.
2) Le point équivalent a pu être déterminé expérimentalement soit E(V_{Be} = 10mL ; pH_e= 8,2).
   a. Détermine la concentration molaire Ca de la solution d'acide méthanoïque.
   b. En justifiant, précise si le mélange obtenu à l'équivalence est acide, basique ou neutre.
3) On indique les zones de virages des indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	phénolphtaléine	BBT	hélianthine
Zone de virage	8,1 -10,0	6,0 - 7,6	3,1 - 4,4

   a. Rappelle la signification de « zone de virage » d'un indicateur coloré.
   b. Indique, en justifiant, l'indicateur coloré le plus approprié pour repérer le point d'équivalence du dosage réalisé.
4)
   a. Evalue les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution initiale de l'acide éthanoïque de pH = 2,4.
   b. Quelle valeur du pka du couple de l'acide méthanoïque en déduis t- on ? Compare cette valeur calculée à elle qui est donnée à la question 1).
5) Précise le pH et la nature du mélange obtenu quand on a ajouté un volume Vb=5cm³ de la solution d'hydroxyde de sodium à la solution d'acide méthanoïque. Rappelle les propriétés de ce mélange.
   A partir de quelques points particuliers que l'on précisera ébauche la courbe pH = f(Vb).

Solution 5 :

$HCOOH\begin{cases} V_a = 10cm^3 \\ C_a = ? \end{cases}$, $NaOH\begin{cases} V_b = ? \\ C_b = 0,10molL^{-1} \end{cases}$;

1) Equation bilan de la réaction :
   $HCO_2H + OH^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O$.
2) A l'équivalence : E($V_{bE} = 10mL, pH_E = 8,2$).
   a. Calcul de la concentration C_a de l'acide méthanoïque :
      A l'équivalence, $C_aV_a = C_bV_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$;
      AN: $= 10cm^3$, $C_b = 0,10molL^{-1}$, $V_{bE} = 10mL$, d'où : $C_a = 0,1molL^{-1}$.
   b. Justification : D'après l'équation bilan, l'acide disparait pour donner la base conjuguée. A l'équivalence, la base conjuguée devient majoritaire, donc la solution obtenue est basique.

3)

a. Signification du terme « Zone de virage » :
C'est l'intervalle de pH dans lequel s'effectue le changement de couleur d'un indicateur coloré.

b. L'indicateur approprié pour ce repérage :
C'est la phénolphtaléine, parce que sa zone de virage (8,1 -10,0) contient le pH à l'équivalence.

4) pH(HCOOH) =2,4 ;

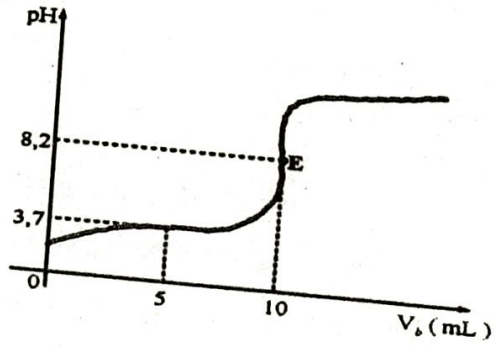
a. Calcul des concentrations des espèces chimiques dans la solution :

* Inventaire des espèces : $H_3O^+, HCOOH, HCOO^-, OH^-$;
* $= 10^{-pH} = 10^{-2,4} \Rightarrow [H_3O^+] = 3,98.10^{-3} molL^{-1}$;
* $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,98.10^{-3}} \Rightarrow [OH^-] = 2,51.10^{-12} molL^{-1}$;
* D'après l'électroneutralité : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;
Les ions hydroxydes sont ultra-minoritaires, donc :
$[HCOO^-] \approx [H_3O^+] \Rightarrow [HCOO^-] \approx 3,98.10^{-3} molL^{-1}$;
- D'après la conservation de la matière :
$[HCOOH] + [HCOO^-] = C_a \Rightarrow [HCOOH] = C_a - [HCOO^-]$.
AN : $[HCOOH] = 0,1 - 3,98.10^{-3} = 9,6.10^{-2} molL^{-1}$.

b. Calcul du pK_a du couple $HCOOH/HCOO^-$:
$pK_a = -logK_a = \frac{[H_3O^+].[HCOO^-]}{[HCOOH]}$. AN : $pK_a = 3,78$;
Comparaison : Faisons le rapport des deux pK_a : $\frac{3,78}{3,7} = 1,02$. Les deux valeurs sont sensiblement égales.

) $V_b = 5cm^3$;

* Précisons le pH du mélange:
D'après les données, le volume de base ajouté est tel que :
$V_b = \frac{1}{2}V_{bE}$. Cela correspond à la demi-équivalence, d'où :
pH = pK_a=3,7.
* La nature du mélange : Le mélange obtenu est tampon.
* Propriétés : Le pH est peu sensible à un ajout modéré d'une solution acide, basique, ou lors d'une dilution.
* La courbe pH=f(V_b) :



Exercice 6 :

1) On fabrique 100ml d'une solution d'acide chlorhydrique 0,05mol/L par dilution d'un volume V_1 de solution chlorhydrique de concentration molaire 1mol/L.
Détermine le volume V_1 et explique brièvement comment on réalise pratiquement cette opération ?

2) La solution d'acide chlorhydrique 0,05mol est ajoutée progressivement à 20mL d'une solution aqueuse de monoéthylamine ($C_2H_5NH_2$) dans le but de doser celle- ci. Un pH- mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de cette manipulation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci –après où Va représente le volume d'acide versé :

Va (mL)	0	5	10	15	20	25
pH	11,8	11,4	11,1	10,9	10,7	10,5

Va (mL)	30	35	36	38	40	43	45	50
pH	10,2	9,8	9,7	9,3	6,1	2,7	2,4	2,1

a. Ecris l'équation de la réaction de dosage.
b. Trace la courbe pH = f(Va). On prendra comme échelles : en abscisses : 1cm pour 4mL ;
Ordonnées : 1cm pour une unité de pH.
c. Détermine les coordonnées du point équivalent par une méthode que l'on précisera.
d. En déduis :
- la concentration molaire C_b de la solution de monoéthylamine ;
- le pka du couple associé à la monoéthylamine.

3) Calcule les concentrations molaires volumiques des espèces présentes dans le mélange lorsque le volume d'acide versé est de 30mL. Retrouve la valeur du pka à l'aide des valeurs trouvées.

4) On désire préparer une solution tampon.
a. Qu'est –ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés caractéristiques ?
b. Précise la manière d'obtenir 100mL d'une solution tampon à partir de la solution de monoéthylamine précédente et de la solution d'acide chlorhydrique 0,05mol.L^{-1}.

Solution 6 :

1) Solution initiale $\begin{cases} V_1 = ? \\ C_1 = 1molL^{-1} \end{cases}$, solution finale $\begin{cases} V_2 = V_{total} = 100mL \\ C_2 = 0,05molL^{-1} \end{cases}$;

* Détermination du volume V_1 :
Il s'agit d'une opération de dilution d'un acide fort, donc:
$C_1V_1=C_2V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{C_2.V_2}{C_1}$. AN : V_1= 5 mL.
* Réalisation pratique de cette opération:
- Matériels : Fiole jaugé de 100 mL, pipette graduée ;

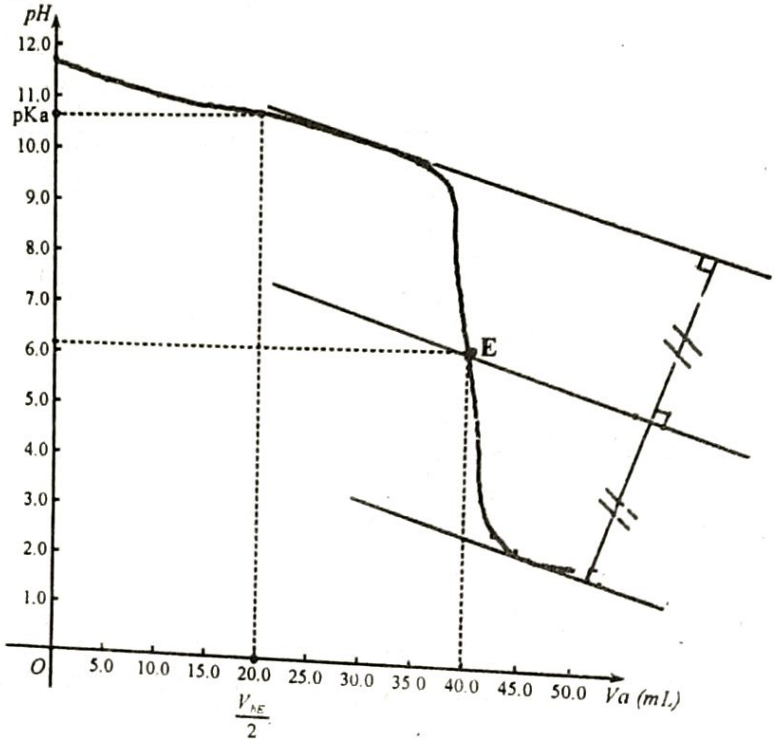
- Mode opératoire : On verse un peu d'eau dans la fiole, puis à l'aide de la pipette, on prélève, 5 mL de la solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. On complète ensuite le mélange jusqu'à 100 mL.

2) $C_a = 5.10^{-2} molL^{-1}$, V_b=20 mL ;

a. Equation de la réaction de dosage :

$C_2H_5NH_2 + H_3O^+ \rightarrow C_2H_5NH_3^+ + H_2O$;

b. Tracé de la courbe pH=f(V_a) :



c. Détermination des coordonnées du point équivalent E :

En utilisant la méthode des tangentes, on obtient :

E (V_{aE}=40 mL, pH_E=6,2).

d. Déductions :

* La concentration C_b de la solution de monoéthylamine :

A l'équivalence : $C_aV_{aE}=C_bV_b \Rightarrow C_b = \frac{C_aV_{aE}}{V_b}$.

AN : $C_a = 5.10^{-2} molL^{-1}$, V_b=20 mL, V_{aE}=40 mL,

D'où : $C_b = 10^{-1} molL^{-1}$.

* Le pKa du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$:

Le pK_a correspond au pH de la solution à la demi-équivalence.

D'après le graphe, on obtient : pK_a=10,7.

3) V_a= 30mL, V_b= 20mL ;

* Calcul des concentrations molaires volumiques des espèces :

- Inventaire des espèces : $H_3O^+, Cl^-, C_2H_5NH_2, C_2H_5NH_3^+, OH^-$;

D'après le tableau, pour un volume V_a= 30mL d'acide versé, le pH du mélange vaut : pH=10,2.

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,2} \Rightarrow [H_3O^+] = 6,3.10^{-11} molL^{-1}$;
- $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3.10^{-11}} \Rightarrow [OH^-] = 1,58.10^{-4} molL^{-1}$;

- Les ions Cl^- étant indifférents, leur quantité est conservée pendant le mélange :
Cette conservation se traduit par :
$n_i(Cl^-) = n_f(Cl^-) \Rightarrow [Cl^-]_i V_i = [Cl^-]_f V_f$
$\Rightarrow [Cl^-]_f = \frac{[Cl^-]_i V_i}{V_f} = \frac{C_a V_a}{V_T}$;
AN : $C_a = 5.10^{-2} molL^{-1}$, V_a=30mL, V_T=50mL.
D'où $[Cl^-] = 3.10^{-2} molL^{-1}$;
- D'après l'électroneutralité : $[C_2H_5NH_3^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$.
Les ions oxonium sont ultra-minoritaires, donc :
$[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] + [Cl^-] \Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] \approx 3,02.10^{-2} molL^{-1}$;
- D'après la conservation de la matière :
$[C_2H_5NH_2] + [C_2H_5NH_3^+] = C'_b$;
D'où $[C_2H_5NH_2] = C'_b - [C_2H_5NH_3^+]$.
Comme le volume du mélange a changé, il faut recalculer la concentration initiale C'_b de la nouvelle solution :
$C'_b = \frac{C_b V_b}{V_T}$; V_T=20+30=50 cm^3,
$C_b = 0,1 molL^{-1}$ donc $C'_b = 4.10^{-2} molL^{-1}$.
AN : $[C_2H_5NH_2] = 4.10^{-2} - 3.10^{-2} \Rightarrow [C_2H_5NH_2] = 10^{-2} molL^{-1}$;

* Retrouvons la valeur du pKa du couple:
$pK_a = -logK_a = -log \frac{[H_3O^+].[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]}$.
AN : $6,3.10^{-11} molL^{-1}$, $3,02.10^{-2} molL^{-1}$, $10^{-2} molL^{-1}$.
Donc : pK_a=10,7.

4) Préparation de solution tampon :

a.

* Définition d'une solution tampon :
C'est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions égale ou voisine.

* Propriétés caractéristiques :
Son pH varie très peu lors :
- D'une dilution.
- D'un ajout d'acide ou de base.

b. Préparation de 100 mL de solution tampon par dosage :
On doit doser les 100mL de la solution de monoéthylamine jusqu'à la demi-équivalence.
On sait qu'à la demi-équivalence : $V_a = \frac{V_{aE}}{2}$ (1) et à l'équivalence :
$C_a.V_{aE} = C_b.V_b$ (2).
Les équations (1) et (2) permettent d'avoir : $V_a = \frac{C_b.V_b}{2C_a}$.
AN : V_b=100mL, C_a=0,05$molL^{-1}$, C_b=0,1$molL^{-1}$. Donc: V_a=100 mL.
Il faut mélanger 100mL de la solution de monoéthylamine à 100mL de la solution de chlorure d'acide.

- LES ENGRAIS -

SYNTHESE GENERALE :

Activité 1 : Définition – Utilités - Différents Types d'Engrais.

Définitions :

Les engrais sont des substances organiques ou minérales incorporées au sol pour en maintenir ou en accroître la fertilité.

1-2- Utilités des engrais :

L'utilisation des engrais a pour buts :

D'apporter au sol les éléments absents ou présents en trop faible quantité ;

De compenser les pertes en éléments nutritifs que subissent les sols pendant les cultures ;

Permettent d'augmenter le rendement des récoltes.

1-3- Les différents types d'engrais :

Il existe deux types d'engrais : les engrais organiques et les engrais minéraux.

1-3-1- Les engrais organiques :

Le compost :

C'est un mélange de divers résidus de matière organique d'origine animale ou végétale.

Exemples : feuilles mortes, mauvaises herbes, légumes pourries, etc.

Autres engrais organiques :

Ce sont des produits obtenus à partir des matières d'origines végétales ou animales par broyage, concassage, etc, ou attaque par de l'acide sulfurique : fumier, déchets végétaux, fientes, engrais verts.

1-3-2- Les engrais minéraux (N P K, urée) :

Les engrais minéraux sont des éléments d'origine minérale naturelle provenant de gisements (potasse, phosphate...) ou produits par l'industrie chimique.

Les principaux éléments fertilisants sont : l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K).

On distingue : les engrais simples constitués d'un seul élément nutritif (engrais azotés, phosphatés et potassiques) ; et les engrais composés contenant soit deux éléments nutritifs (engrais binaires) ou trois éléments (engrais ternaires).

Activité 2 : Fabrication, Rôle.

2-1- Engrais organique :

Le compost : Un engrais biologique facile à réaliser.

Le compost est fabriqué par la décomposition des déchets végétaux (feuilles d'arbre, épluches de légumes, de pain, les coquilles d'œufs, mauvaises herbes...).

Le fumier Biologique :

Le fumier nourrit la terre par un apport d'humus, dont le rôle est fondamental. Ce sont les déjections animales (fumier de chevaux, de mulets et d'ânes, de vaches et de bœufs, de porcs, de volailles, de lapin).

2-2- Engrais minéraux :

Ces engrais synthétiques sont issus de substances transformées chimiquement.

Les engrais azotés :

L'azote de l'atmosphère est la principale source de l'azote utilisé par les plantes. Ce gaz inerte représente 78% des gaz de l'atmosphère. Dans l'industrie des engrais, l'azote de l'atmosphère est fixé chimiquement pour former l'ammoniac.

L'ammoniac est ensuite combiné avec d'autres produits pour donner naissance à d'autres engrais azotés.

Les trois principaux engrais azotés :

- Le nitrate d'ammonium ou ammonitrate : NH_4NO_3
- Sulfate d'ammoniaque : $(NH_4)_2SO_4$
- Urée : $CO(NH_2)_2$.

Les engrais phosphatés

Les engrais phosphatés sont fabriqués à partir des roches phosphatées qui sont extraites de la terre puis traitées par l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique.

Les engrais potassiques :

Les engrais potassiques KNO_3, engrais binaires NK, sont obtenus par action de l'acide nitrique sur le chlorure de potassium KCl ou le NaCl

Activité 3 : Avantages et Inconvénients.

3-1- Les engrais Organiques (naturels) :

Ils permettent le bon développement d'une plante sans causer de dégât sur la plante, sur l'environnement et sur le sol.

Ils ont comme avantages :

* Un bon rendement agricole ;
* Un bon développement économique ;
* L'enrichissement du sol en sels minéraux ;

3-2- Les engrais minéraux :

L'utilisation des engrais minéraux (chimiques) présente des conséquences néfastes sur l'environnement, la santé, etc.

Les plantes qui grandissent à l'aide des engrais chimiques donnent des fruits qui pourrissent très vite. Les engrais chimiques augmentent la productivité, mais leur utilisation comporte un certain nombre de conséquences :

* Appauvrissement du patrimoine génétique ;
* Dégradation de l'environnement ;
* Appauvrissement du sol ;

* Risque de monoculture ;
* Nuisance à la santé (formation de substances cancérigènes, en empêchant le dioxygène de se fixer sur l'hémoglobine conduit ainsi à une anémie).

N.B : L'utilisation des engrais permet d'augmenter le rendement des récoltes, mais attention à leur utilisation abusive (surtout les engrais minéraux).

FICHE PDF ELABORE PAR ABDOUL-Hamid