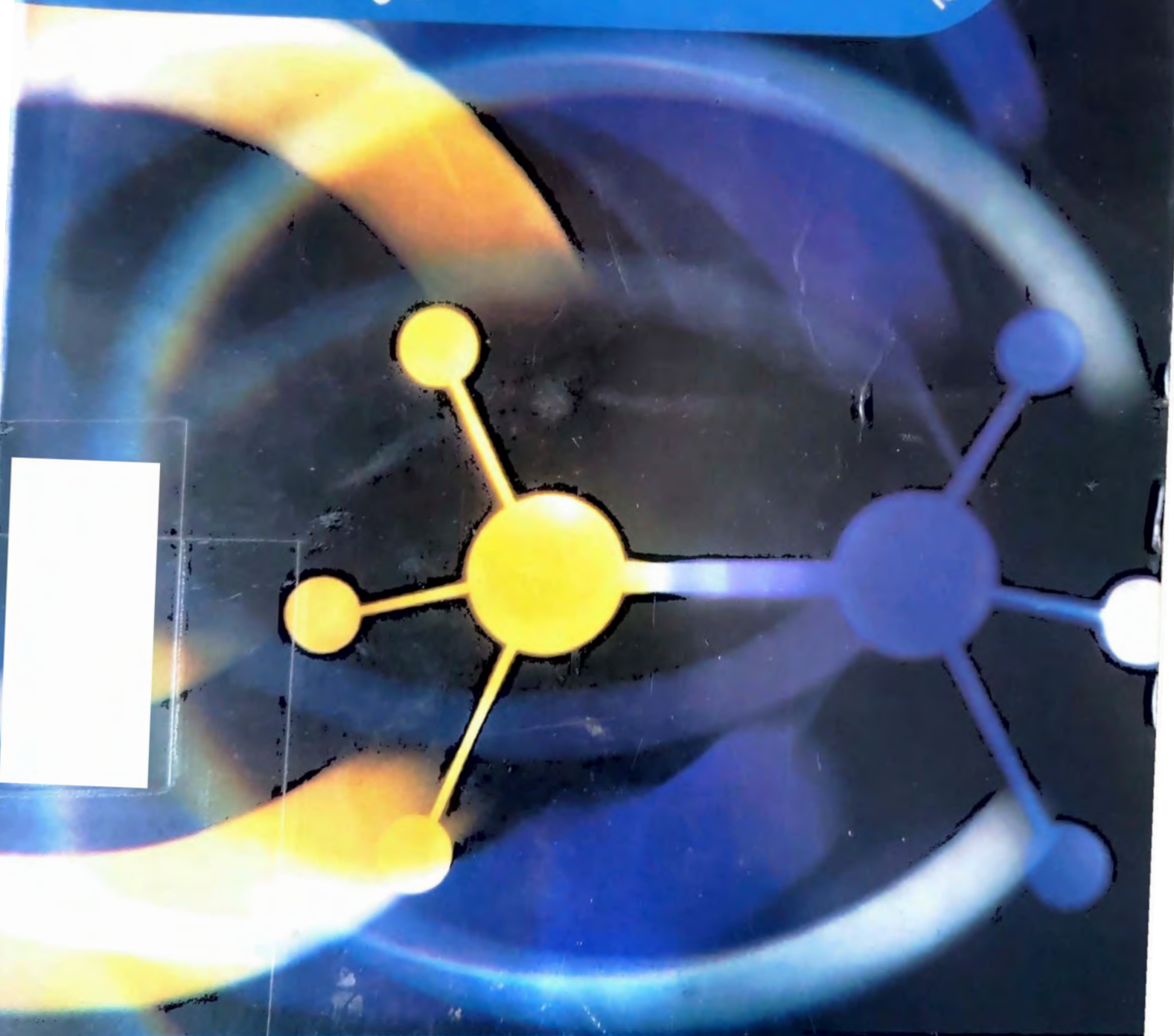
www.biblio-sciences.org

chimie

collection eurin-gié

Terminales C et E



HACHETTE
Lycées

nouvelle édition 89

www.biblio-sciences.org

chimie

collection eurin-gié

Terminales C et E

A. DURUPTHY
Lycée Thiers
(Marseille)

O. DURUPTHY
Lycée Cézanne
(Aix-en-Provence)

A. JAUBERT
Lycée Thiers
(Marseille)

HACHETTE
Lycées

www.biblio-sciences.org

Programme de Chimie

(applicable à la rentrée 1989)

A. Chimie organique

I — Les alcools

1° Existence des trois classes d'alcools, nomenclature.
2° Préparation par hydratation d'un alcène. Obtention de l'éthanol par fermentation.
3° Quelques propriétés des alcools :
— réaction avec le sodium ;
— déshydratation de l'éthanol ;
— oxydation des alcools primaires et secondaires ; groupe carbonyle C = O des aldéhydes et des cétones ; caractère réducteur des aldéhydes ; passage aux acides.
4° Un exemple de polyalcool : le glycol ; formule, principe de sa préparation, utilisations.

II — Les acides carboxyliques

1° Formule des acides carboxyliques, exemples.
2° Réactions d'estérification et d'hydrolyse. Saponification des esters.
3° Passage aux fonctions dérivées : anhydride d'acide et chlorure d'acyle. Intérêt en ce qui concerne la synthèse des esters.
4° Passage aux amides.

III — Polymères synthétiques

1° Réactions de polymérisation ; formule des polymères suivants : polyéthylène, polychlorure de vinyle, polystyrène, nylon 6-6, polyéthylène téréphtalate.
2° Obtention d'un monomère, le chlorure de vinyle.

B. Chimie générale

I — Acides et bases en solution aqueuse

1° L'eau, solvant ionisant ; produit ionique.
2° Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium ; pH de ces solutions.
3° Définition des couples acide-base, exemples. Définition de la constante K_A ; applications : classification des couples acide-base, domaines de prédominance de la forme acide et de la forme basique. Cas particulier des acides forts et des bases fortes.
4° Réactions acide-base dans les cas suivants :
— acide faible - base forte ;
— acide fort - base faible ;
— acide fort - base forte.
5° Application au dosage par pH-métrie.

II — Cinétique chimique

1° Définition de la vitesse de formation d'un corps.
2° Étude qualitative de l'influence des concentrations et de la température.
3° Catalyse : définition et exemples.
4° Un exemple de mécanisme réactionnel : les réactions en chaîne, rôle des radiations.

ISBN 2.01.014726.X

© *Hachette 1989*, 79, boulevard Saint-Germain, F 75006 Paris.

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustrations, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article 40).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

www.biblio-sciences.org

Préface

Cet ouvrage, conforme aux nouveaux programmes de Terminales C et E, est divisé en trois parties :

- *La première partie, consacrée à la* **chimie organique,** *s'intéresse tout d'abord aux composés oxygénés ; elle complète, en les approfondissant, les notions étudiées en classe de Première sur les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et leurs dérivés. Elle se termine par la présentation de quelques polymères synthétiques obtenus, soit par polymérisation, soit par polycondensation.*
Une part importante de l'exposé a été consacrée aux expériences, aux applications pratiques et à l'aspect industriel des composés étudiés.

- *La deuxième partie de l'ouvrage étudie les* **réactions acido-basiques** *en solution aqueuse. Les principales notions à connaître sont présentées à partir d'expériences simples, facilement réalisables en séance de travaux pratiques.*
Afin d'alléger l'exposé et de faciliter la compréhension des phénomènes observés, nous avons utilisé la notion de réaction prépondérante. *Cette notion, qui permet une étude plus chimique et moins mathématique des réactions acido-basiques, est générale et privilégie la démarche scientifique.*
Dans tous les chapitres, l'intérêt pratique des réactions acido-basiques est mis en évidence ; le dernier chapitre, consacré aux dosages et aux solutions tampons, donne de très nombreux exemples d'applications des réactions étudiées.

- *La dernière partie est consacrée à la* **cinétique chimique,** *c'est-à-dire à l'étude du rôle du temps en chimie. Les expériences réalisées mettent en évidence les facteurs cinétiques : température, concentration et catalyseur. Un exemple de réaction photochimique permet de présenter un mécanisme réactionnel : la réaction en chaîne.*

Tous les chapitres sont construits sur le même plan :

- *Un* **cours,** *illustré de nombreux documents (schémas, photographies, diagrammes...), expose de façon claire (résultats importants et mots clés nettement mis en évidence...) les différents points du programme. Des* **applications** *corrigées rendent plus concrètes les notions présentées.*

- *Des* **fiches expérimentales** *présentent de nombreuses expériences, toutes réalisables au lycée.*

- *Une série de questions permettant à l'élève de* **faire le point** *sur ses connaissances précède des* **exercices** *nombreux et variés par la forme, le contenu et la difficulté* (voir « *Contrôle des connaissances et des capacités ; conseils aux élèves* », p. 4).

- *Une rubrique* **Prébac** *présente une sélection de sujets posés ces dernières années au baccalauréat, aidant ainsi les élèves à préparer, dès le début de l'année, leur examen.*
Dans cette rubrique, les **études de protocoles opératoires** *proposées permettront aux élèves de tester leurs aptitudes et connaissances expérimentales. Ils pourront ainsi se familiariser avec une nouvelle forme d'exercices prévue à l'épreuve du baccalauréat. En outre, la plupart des manipulations présentées dans ces protocoles peuvent être réalisées en séance de travaux pratiques.*

- *Enfin, des* **documents** *et* **fiches techniques** *complètent de nombreux chapitres.*

En écrivant ce livre, nous avons souhaité réaliser un ouvrage agréable, clair et attrayant qui, nous l'espérons, permettra à de très nombreux élèves de préparer avec succès le baccalauréat et saura susciter chez nombre d'entre eux des vocations de chimistes.
Nous serions heureux d'avoir atteint ce double objectif.
Nous accueillerons volontiers toutes les suggestions, remarques et critiques de la part de nos collègues. Par avance nous les en remercions.

Les auteurs.

www.biblio-sciences.org

Contrôle des connaissances et des capacités

Conseils aux élèves

Afin de vous permettre de vérifier l'acquisition et la compréhension des notions et des résultats essentiels exposés dans le cours, chaque chapitre se termine par un ensemble de questions et d'exercices.

• *Les questions de la rubrique* **faire le point** *vous permettront de tester rapidement vos connaissances en mettant en évidence, le cas échéant, les notions à approfondir.*

• *Les* **exercices** *proposés sont nombreux et variés. Les plus difficiles d'entre eux sont repérés par une ou deux étoiles suivant leur degré de difficulté. Leur résolution nécessite toujours une bonne connaissance du cours et demande parfois d'aller chercher en fin d'ouvrage des masses molaires atomiques ou des valeurs de potentiels rédox standard (p.*286*). Ils ont été conçus de telle sorte qu'à l'issue de chaque leçon vous puissiez tester vos connaissances scientifiques et vos connaissances de savoir-faire en utilisant au mieux les outils et moyens dont vous disposez. Certains exercices proposent une étude préalable de faits expérimentaux qu'il faut analyser et relier à des connaissances acquises antérieurement. Leur recherche suppose une démarche scientifique, c'est-à-dire le choix ou l'élaboration d'un modèle, l'organisation des étapes de calcul et l'étude critique du résultat obtenu. Tous les exercices possèdent un titre et un code indicatif afin de vous permettre de repérer facilement les capacités à mettre en œuvre pour les résoudre (voir* texte officiel *ci-dessous). Les réponses aux exercices qui sont suivis de la mention* **corrigé** *figurent en fin d'ouvrage* (pp. 279 *à* 284).

• *Les* **bancs d'essais** *et* **études de protocoles opératoires** *figurant dans les rubriques* **Prébac,** *en relation avec les chapitres précédant ces rubriques, ont pour but de vous familiariser avec les divers exercices posés au baccalauréat. Des conseils de résolution, en marge des sujets proposés, doivent vous aider à les résoudre. Signalons, enfin, que la plupart des bancs d'essais et toutes les études de protocoles opératoires sont corrigés en fin d'ouvrage* (pp. 284 *et* 286).

Bon courage.

Évaluation des capacités en sciences physiques

A. *Posséder des connaissances spécifiques aux sciences physiques*

1. *Des connaissances scientifiques*

a) vocabulaire, symboles, unités

b) ordres de grandeur

c) définitions, lois, modèles

2. *Des connaissances de savoir-faire*

a) dans le domaine expérimental

b) dans le domaine théorique

B. *Utiliser des connaissances et des savoir-faire non spécifiques aux sciences physiques*

1. *Accéder aux connaissances au moyen de différentes sources*

2. *Utiliser la langue française*

3. *Utiliser des outils mathématiques*

4. *Utiliser d'autres outils et moyens d'expression*

C. *Pratiquer une démarche scientifique*

Notamment : observer et analyser, choisir ou élaborer un modèle physique, organiser les étapes de la résolution, porter un jugement critique

1. *Dans une situation voisine d'une situation connue*

a) dans le domaine expérimental

b) dans le domaine théorique

2. *Dans une situation inconnue*

a) dans le domaine expérimental

b) dans le domaine théorique

Texte paru au *Bulletin Officiel* de l'Éducation Nationale, Spécial N° 3 du 9 juillet 1987.

www.biblio-sciences.org

1



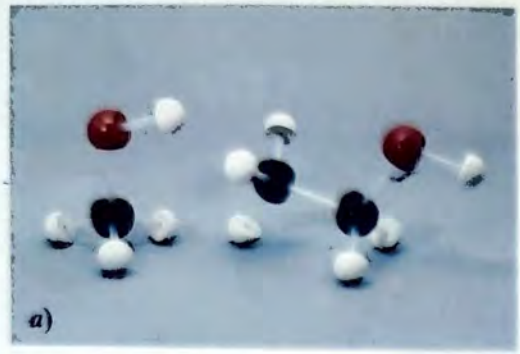
Scène de cueillette du raisin peinte sur une amphore grecque (de Rhodes) datant du VII^e s. av. J.-C.

Chimie organique

ALCOOLS ET POLYALCOOLS

De tout temps les hommes ont su, en faisant fermenter des jus sucrés, préparer des boissons alcoolisées : hydromel, vin de palme, vin, cidre, bière. Puis ils ont appris à en extraire, par distillation, une substance que les médecins arabes nommèrent au Moyen Âge « al kohol », *c'est-à-dire « le subtil », et qui n'était autre que l'éthanol. Le terme* alcool *fut par la suite étendu à tous les composés présentant des propriétés analogues à celles de l'éthanol.*

www.biblio-sciences.org

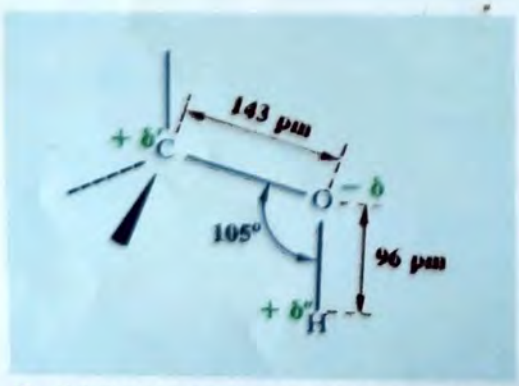


a)



b)

1. *a) Modèles moléculaires éclatés du méthanol et de l'éthanol.*
b) Modèles moléculaires compacts du propanol-1 et du propanol-2.



2. *Polarisation des liaisons et structure géométrique de l'ensemble* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ *commun à tous les alcools.*

1 Généralités sur les alcools

1.1 *Définition ; groupe caractéristique*

En classe de Première, nous avons rencontré plusieurs exemples **d'alcools** (*doc.* 1). Les alcools sont caractérisés par la présence d'un groupe hydroxyle —OH lié à un atome de carbone tétragonal.

Exemples : — le méthanol CH_3OH ; l'éthanol CH_3CH_2OH ;
— le propanol-1 $CH_3CH_2CH_2OH$; le propanol-2 $CH_3CHOHCH_3$.

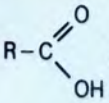
• Le groupe hydroxyle —OH est le **groupe caractéristique** des alcools ; l'atome de carbone qui porte ce groupe est appelé **carbone fonctionnel.** Les molécules de tous les alcools contiennent donc l'ensemble $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$, dont la structure est représentée dans le *document* 2.

• D'un point de vue formel, on peut considérer qu'un alcool est obtenu en remplaçant dans un hydrocarbure, noté R—H , un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone tétragonal par un groupe hydroxyle.
D'où la notation générale des alcools : R—OH.

Si l'hydrocarbure considéré est un alcane de formule brute C_nH_{2n+2}, la formule globale des **alcools saturés** correspondants sera $C_nH_{2n+1}OH$.

Cette formule ne convient plus lorsque la chaîne carbonée de l'alcool contient des cycles ou des insaturations : c'est le cas, par exemple, du phénylméthanol  ou du géraniol (*doc.* 3).

Remarque
Le groupe hydroxyle apparaît dans d'autres types de composés organiques, qui ne sont pas des alcools, tels que :

les acides carboxyliques  , les énols ou le phénol .

Notons que dans ces cas l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle est trigonal.

1.2 *Nomenclature*

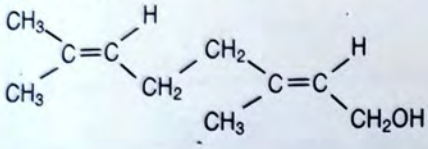
Rappelons la règle énoncée en classe de Première : le nom d'un alcool s'obtient en remplaçant le -e final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison -ol suivie d'un indice indiquant la position du carbone fonctionnel **dans la chaîne carbonée principale.** La numérotation de cette chaîne principale — la plus longue passant par le carbone fonctionnel — doit donner à celui-ci le plus petit indice possible. Cette numérotation permet aussi de préciser la position des éventuelles ramifications alkyle.

Exemples : — le butanol-1 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$;
— le butanol-2 $CH_3CHOHCH_2CH_3$;
— le méthyl-2 propanol-1 $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2OH$;
— le méthyl-2 propanol-2 $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{|}}}{C}-OH$.

www.biblio-sciences.org



3. *De l'essence de géranium, on extrait le géraniol :*





4. *Modèles moléculaires compacts des alcools isomères de formule brute* C_4H_9OH .

Ces alcools ont même formule brute C_4H_9OH ; ils sont isomères (*doc.* 4).

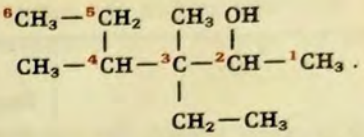
Remarque

Pour certains alcools courants, on utilise encore la nomenclature dite *radico-fonctionnelle* : le mot **alcool** est **suivi de l'adjectif formé à partir du nom du radical alkyle** correspondant. Par exemple, l'alcool éthylique CH_3CH_2OH .

APPLICATION

Nomenclature

Nommer l'alcool de formule :



La chaîne carbonée la plus longue passant par le carbone fonctionnel comporte six atomes ; le groupe —OH est porté par le carbone 2 et il y a des ramifications sur les atomes de carbone 3 et 4. Ces ramifications sont citées dans l'ordre alphabétique, les préfixes multiplicatifs di-, tri-... n'étant pas pris en compte.
Cet alcool est donc l'éthyl-3 diméthyl-3, 4 hexanol-2.

1.3 *Les différentes classes d'alcool*

En observant les formules des divers alcools déjà présentés, nous remarquons que le nombre de groupes alkyle portés par le carbone fonctionnel peut varier de 0 à 3 ; ainsi, il est de 0 pour le méthanol, 1 pour l'éthanol, 2 pour le propanol-2 et 3 pour le méthyl-2 propanol-2.

On définit **la classe d'un alcool en fonction du** nombre de groupes alkyle, ou éventuellement du nombre de chaînes carbonées insaturées, **portés par le carbone fonctionnel :**

Un alcool est dit :

- **primaire, si le carbone fonctionnel est lié à un (ou zéro) atome de carbone ;**
- **secondaire, si le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone ;**
- **tertiaire, si le carbone fonctionnel est lié à trois atomes de carbone.**

Les formules générales des alcools sont :

- $R-CH_2-OH$ ou CH_3OH **pour les alcools primaires ;**
- $R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-OH$ **pour les alcools secondaires ;**
- $R-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}-OH$ **pour les alcools tertiaires.**

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Classes d'alcools

Écrire la formule développée de tous les alcools isomères de formule brute C_4H_9OH *; les nommer. Préciser la classe de chacun d'eux.*

La formule brute de ces alcools étant du type $C_nH_{2n+1}OH$, il s'agit d'alcools à chaînes carbonées saturées.

- Si les quatre atomes de carbone forment une chaîne droite, on obtient, suivant la place du groupe hydroxyle :

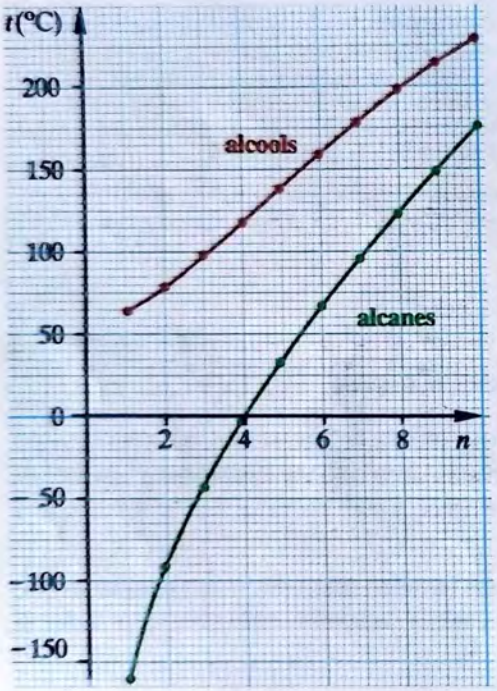
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$: butan**ol-1** (alcool **primaire**) ;

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$: butan**ol-2** (alcool **secondaire**).

- Si les atomes de carbone forment une chaîne ramifiée, on obtient :

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$: méth**yl-2** propan**ol-1** (alcool **primaire**) ;

$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$: méth**yl-2** propan**ol-2** (alcool **tertiaire**).



5. *Températures d'ébullition sous la pression atmosphérique des alcanes linéaires* C_nH_{2n+2} *et des alcools primaires correspondants* $C_nH_{2n+1}OH$ *en fonction du nombre n d'atomes de carbone.*

Nous verrons, lors de l'étude de l'oxydation des alcools (voir *chapitre* 2), que la réactivité des alcools varie selon leur classe.

1.4 *Quelques propriétés physiques des alcools*

Les alcools ont des propriétés physiques assez différentes de celles des alcanes de même squelette carboné, surtout les plus petits d'entre eux. Les alcools sont nettement **moins volatils** (*doc.* 5) et beaucoup **plus solubles dans l'eau que les alcanes correspondants.** Ces propriétés sont dues au caractère polaire de la liaison O—H et à la présence de doublets d'électrons non liants sur l'atome d'oxygène. Il peut en effet s'établir, entre molécules d'alcool (*doc.* 6*a*) ou entre molécules d'alcool et molécules d'eau (*doc.* 6*b*), des interactions attractives appelées **liaisons hydrogène.**

Ces liaisons, bien que faibles, augmentent la cohésion des alcools liquides, ce qui rend leur vaporisation plus difficile ; elles favorisent aussi la dissolution des alcools dans l'eau, du moins celle des alcools à chaîne carbonée peu importante. Notons enfin que les alcools sont de **bons solvants,** souvent utilisés à ce titre en pharmacie et en cosmétologie.

2 Préparation des alcools

2.1 *Hydratation d'un alcène*

Nous avons vu en classe de Première, lors de l'étude des alcènes, que l'addition d'eau sur la double liaison C=C conduit à un alcool, suivant la réaction d'équation-bilan :

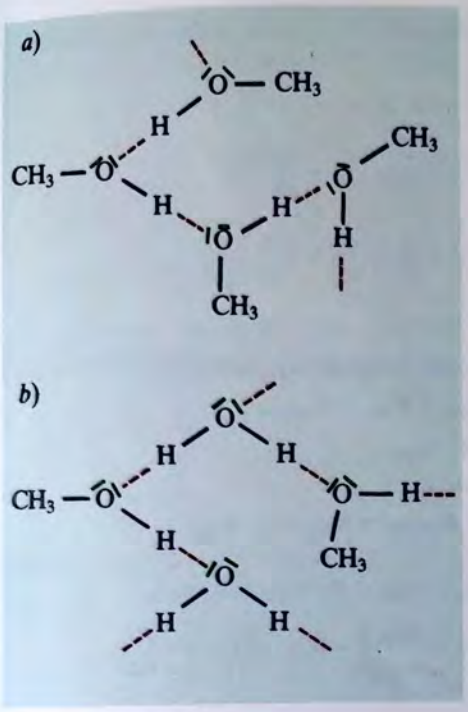
$$C_nH_{2n} + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH\,,$$

soit, plus localement, au niveau de la double liaison :

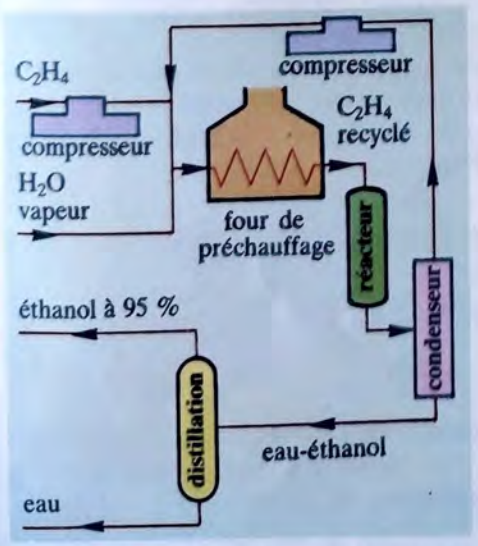
$$\diagdown C=C\diagup + H-OH \longrightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH\,.$$

Cette réaction se fait généralement en présence d'un catalyseur à base d'acide phosphorique H_3PO_4 ou d'acide sulfurique H_2SO_4.

www.biblio-sciences.org



6. *Liaisons hydrogène.*
a) Les liaisons hydrogène entre molécules d'alcool sont responsables des températures d'ébullition élevées des alcools.
b) Les liaisons hydrogène entre molécules d'alcool et molécules d'eau sont responsables de la solubilité des alcools dans l'eau.



7. *Schéma simplifié d'une installation de production industrielle d'éthanol à partir d'éthylène.*

• *Obtention industrielle de l'éthanol*

Rappelons les conditions industrielles déjà vues en classe de Première :
Un mélange gazeux composé en volume d'environ 60 % d'éthylène et 40 % de vapeur d'eau circule, à 300 °C environ et sous une pression de l'ordre de 70 bars, sur un **catalyseur** à base d'**acide phosphorique** déposé sur un support de silice. La réaction d'équation :

$$CH_2=CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH\ ,$$

n'a, dans ces conditions, qu'un rendement de 4 %. Il faut donc, après l'avoir séparé du mélange sortant du réacteur, **recycler l'éthylène** qui n'a pas réagi (*doc.* 7). Cette séparation se fait par refroidissement du mélange, ce qui provoque la condensation de l'éthanol et de l'eau. Le mélange eau-éthanol ainsi obtenu est ensuite **distillé.** L'éthanol recueilli au sommet de la tour de distillation contient encore 5 % d'eau en volume, car un phénomène dit ***d'azéotropie*** interdit la séparation totale des constituants de ce mélange par simple distillation.

Remarque
L'obtention d'éthanol *absolu*, c'est-à-dire d'éthanol totalement exempt d'eau, nécessite des distillations plus complexes, en présence de benzène.

APPLICATION

Synthèse industrielle de l'éthanol

Dans une unité de synthèse industrielle d'éthanol à partir d'éthylène, on fait passer, sous 70 bars et à 300 °C, un mélange gazeux dont la composition molaire est 62 % d'éthylène et 38 % de vapeur d'eau. Sachant que, lors du passage sur le catalyseur, le rendement molaire ρ de la conversion de l'éthylène en éthanol est de 4 %, calculer :

1° la masse d'éthanol obtenu pour une tonne de mélange gazeux traversant le réacteur ;

2° le volume de gaz entrant dans le réacteur et en sortant, toujours pour une tonne de mélange et en supposant les gaz parfaits ;

3° la masse de gaz recyclé après condensation de l'eau et de l'éthanol.

1° La réaction mise en jeu a pour équation-bilan :

$$CH_2=CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2OH\ .$$

La quantité d'éthanol formée représente 4 % de la quantité d'éthylène passant sur le catalyseur.
Déterminons la composition molaire d'une tonne de mélange entrant dans le réacteur :

$$n_{C_2H_4} \cdot M_{C_2H_4} + n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} = m_{totale}\ .$$

Or le mélange initial est tel que :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{C_2H_4}} = \frac{38}{62}\ ,$$

avec $M_{C_2H_4} = 28\ g \cdot mol^{-1}$ et $M_{H_2O} = 18\ g \cdot mol^{-1}$.

Il vient : $$n_{C_2H_4}\left(28 + \frac{38}{62} \times 18\right) = 10^6\ g\ .$$

d'où : $$n_{C_2H_4} = 25{,}6 \cdot 10^3\ mol\ .$$

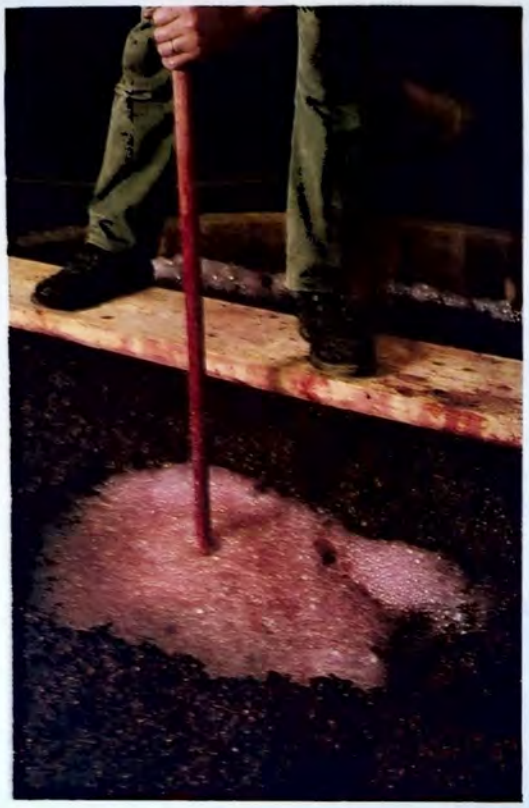
La masse d'éthanol obtenue est donc :

$$m_{C_2H_5OH} = \rho \cdot n_{C_2H_4} \cdot M_{C_2H_5OH}\ ,$$

soit : $$m_{C_2H_5OH} = 0{,}04 \times 25{,}6 \cdot 10^3 \times 46\ g\ ,$$

c'est-à-dire : $$m_{C_2H_5OH} \approx 47\ kg\ .$$

www.biblio-sciences.org



8. *La fermentation alcoolique provoque la formation d'une mousse abondante composée de bulles remplies de dioxyde de carbone.*



9. *L'ébullioscope permet, en mesurant la température d'ébullition d'un vin, d'en déterminer le degré alcoolique.*

On appelle** degré alcoolique **d'une boisson alcoolisée, le volume (exprimé en cm^3) d'éthanol pur présent dans 100 cm^3 de la boisson considérée.

2° Soit V_e le volume de gaz entrant et V_s le volume de gaz sortant pour une tonne de mélange.

$$V_e = n_{tot} \cdot \frac{RT}{P} = (n_{C_2H_4} + n_{H_2O}) \cdot \frac{RT}{P},$$

$$= n_{C_2H_4} \cdot \left(1 + \frac{38}{62}\right) \frac{RT}{P}.$$

D'où : $$V_e = 25{,}6 \cdot 10^3 \times \left(1 + \frac{38}{62}\right) \times \frac{8{,}31 \times 573}{70 \cdot 10^5}.$$

$$\mathbf{V_e \approx 28{,}1\ m^3}.$$

Calculons N_s, la quantité totale de gaz sortant du réacteur :

$$N_s = n'_{C_2H_4} + n'_{H_2O} + n'_{C_2H_5OH},$$

avec : $$n'_{C_2H_4} = (1 - \varrho) \cdot n_{C_2H_4},$$

$$n'_{C_2H_5OH} = \varrho \cdot n_{C_2H_4},$$

$$n'_{H_2O} = n_{H_2O} - n'_{C_2H_5OH} = n_{H_2O} - \varrho \cdot n_{C_2H_4}.$$

Donc : $$N_s = (1 - \varrho) \cdot n_{C_2H_4} + n_{H_2O} - \varrho \cdot n_{C_2H_4} + \varrho \cdot n_{C_2H_4},$$

$$N_s = n_{C_2H_4} \cdot \left(1 - \varrho + \frac{n_{H_2O}}{n_{C_2H_4}}\right) = n_{C_2H_4} \cdot \left(1 - \varrho + \frac{38}{62}\right),$$

$$N_s \approx 1{,}57\ n_{C_2H_4},$$

d'où : $$V_s = N_s \cdot \frac{RT}{P} = 1{,}57 \times 25{,}6 \cdot 10^3 \times \frac{8{,}31 \times 573}{70 \cdot 10^5},$$

$$\mathbf{V_s \approx 27{,}4\ m^3}.$$

3° L'éthanol et l'eau étant condensés, seul l'éthylène est recyclé, d'où :

$$m_{recyclée} = (1 - \varrho) \cdot n_{C_2H_4} \cdot M_{C_2H_4},$$

$$\mathbf{m_{recyclée} \approx 690\ kg}.$$

- ***Obtention d'autres alcools***

Rappelons la règle, étudiée en classe de Première, qui précise le sens de l'addition d'un composé dissymétrique de type H—A sur un alcène lui aussi dissymétrique :

> **L'addition d'un composé H—A sur la double liaison d'un alcène non symétrique conduit de façon préférentielle à la fixation du groupe A sur l'atome de carbone le plus substitué, l'atome d'hydrogène se fixant sur l'atome de carbone le plus hydrogéné.**

Appliquons cette règle à l'addition d'eau H—OH sur l'alcène $R-CH=CH_2$; il vient :

$$R-CH=CH_2 + H-OH \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

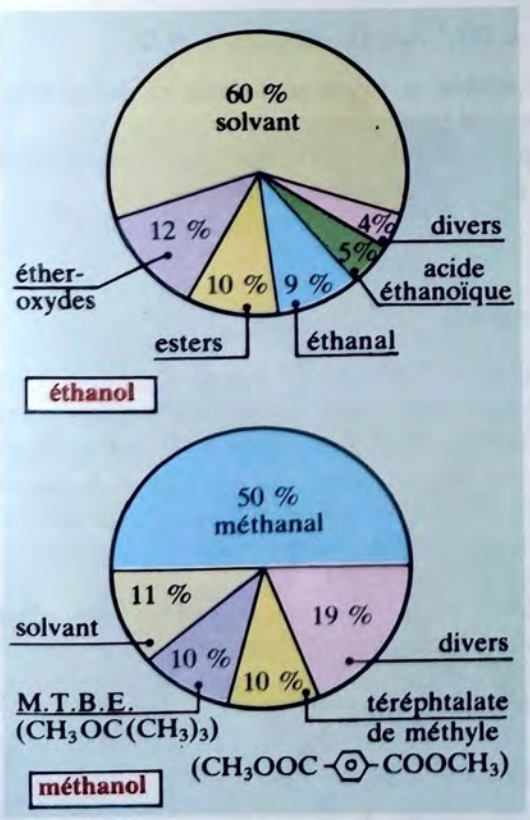
L'alcool obtenu est secondaire (l'alcool primaire $R-CH_2-CH_2OH$ qui résulterait d'une addition en sens inverse n'est obtenu qu'à l'état de traces lors de la réaction). Ce résultat peut être généralisé :

> **L'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit préférentiellement à l'alcool de la classe la plus élevée.**

www.biblio-sciences.org

alcool	tonnage
éthanol	3 400 000
méthanol	2 500 000
propanol-2	475 000
butanol-1	350 000
méthyl-2 propanol-1	280 000
butanol-2	255 000
méthyl-2 propanol-2	140 000

10. *Productions européennes des principaux alcools en 1981 (en tonnes).*



11. *Principales utilisations de l'éthanol et du méthanol.*

Industriellement, l'hydratation d'un alcène permet ainsi de préparer facilement les alcools secondaires et tertiaires à partir des alcènes de même squelette carboné :

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{propanol-2}}{CH_3-CHOH-CH_3}$$

ou
$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O \\ CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \end{array}\right\} \longrightarrow \underset{\text{butanol-2}}{CH_3-CH_2-CHOH-CH_3}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad C=CH_2 \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{array} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{méthyl-2 propanol-2}}{\begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-C-OH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}}$$

L'obtention d'un alcool primaire (excepté l'éthanol) ne peut donc pas se faire par hydratation d'un alcène : elle fait appel à des procédés très différents.

2.2 *Obtention de l'éthanol par fermentation*

La fermentation alcoolique des jus sucrés est connue depuis la plus haute antiquité.

Lors de cette réaction, **catalysée par des enzymes,** les **sucres fermentescibles sont transformés en éthanol et dioxyde de carbone** (*doc.* 8). Ainsi, le glucose $C_6H_{12}O_6$ réagit suivant la réaction d'équation-bilan :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,CH_3CH_2OH\,.$$

Notons que cette transformation s'arrête d'elle-même quand le degré alcoolique du mélange atteint environ 16° (*doc.* 9). En effet, au-delà d'une telle teneur en alcool, les levures, champignons qui produisent les enzymes, sont détruites et, faute de catalyse, la réaction devient infiniment lente. Une distillation fractionnée permet, là encore, d'obtenir de l'éthanol à 95° .

En France, la fermentation des jus sucrés provenant de fruits, de betteraves, de canne à sucre... fournit jusqu'à 70 % de l'éthanol utilisé ($3{,}7 \cdot 10^5$ tonnes en 1985).

2.3 *Importance industrielle des alcools*

Afin de préciser l'importance industrielle des alcools les plus courants, comparons les chiffres de production européenne en 1981 (*doc.* 10) et citons les principales utilisations des deux plus importants d'entre eux : l'éthanol et le méthanol (*doc.* 11).

Signalons que la synthèse du méthanol s'effectue selon la réaction d'équation :

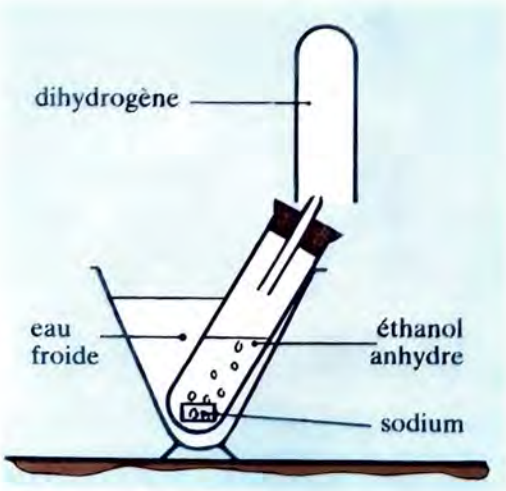
$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH\,,$$

en présence de catalyseurs à base d'oxyde de zinc ZnO, à 350 °C et sous une pression de 300 bars.

www.biblio-sciences.org



12. *L'éther pharmaceutique est de l'éthoxyéthane, ou oxyde de diéthyle.*



13. *Action du sodium sur l'éthanol.*

3 Quelques réactions des alcools

3.1 *Déshydratations de l'éthanol*

• *Déshydratation en alcène*

Nous venons de voir que l'hydratation d'un alcène conduit à un alcool ; inversement, **la déshydratation d'un alcool conduit à un alcène.**

Dans l'expérience décrite dans la *fiche expérimentale, p.* 15, des vapeurs d'éthanol passent sur de l'*alumine* portée à 350 °C environ. Le gaz recueilli est caractérisé par la décoloration d'une solution de dibrome dans CCl_4.

Ce gaz est de l'éthylène obtenu par déshydratation d'éthanol suivant la réaction d'équation-bilan :

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[350\ °C]{Al_2O_3} CH_2=CH_2 + H_2O\ .$$

Remarque

Cette réaction ne présente aucun intérêt industriel, mais c'est à cause d'elle que la réaction inverse de formation de l'éthanol par hydratation de l'éthylène a un aussi mauvais rendement. Il s'établit en effet un équilibre chimique, que nous traduisons par l'équation :

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH\ .$$

• *Déshydratation en éther-oxyde*

Une déshydratation moins poussée que la précédente est possible. Dans des conditions expérimentales plus douces, on peut en effet, partant de deux molécules d'éthanol, n'éliminer qu'une molécule d'eau au lieu de deux. Cette déshydratation s'écrit donc :

$$2\ CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O\ .$$

L'éther-oxyde obtenu est l'éthoxyéthane, ou oxyde de diéthyle, ou diéthyl éther, plus connu sous son nom commercial pharmaceutique d'*éther* (*doc.* 12).

Cette réaction se fait par chauffage modéré vers 140 °C de l'*éthanol* **en présence d'acide sulfurique concentré, ou à 200 °C sur de l'alumine.**

3.2 *Réaction avec le sodium*

Dans un tube à essais *sec*, introduisons quelques cm^3 d'éthanol pur *(absolu)* et ajoutons un *petit* morceau de sodium fraîchement coupé. Une réaction assez vive, avec un fort dégagement gazeux, provoque un rapide échauffement du mélange. Afin d'éviter l'ébullition de l'éthanol, refroidissons le tube en le plaçant dans un bain d'eau froide (*doc.* 13). Recueillons, par déplacement, le gaz produit. Présenté à la flamme, il brûle avec un petit claquement : c'est du dihydrogène. La réaction ne cesse que lorsque tout le sodium a réagi.

Lors de cette réaction, le métal sodium est oxydé en ions sodium Na^+ cependant que l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle de l'alcool est réduit, puisqu'il passe du degré d'oxydation +I dans l'alcool au degré 0 dans le dihydrogène.

L'équation-bilan de cette **oxydoréduction** s'écrit :

$$\underset{+I}{CH_3CH_2OH} + \underset{0}{Na} \longrightarrow \underbrace{\underset{+I}{CH_3CH_2O^-}}_{\text{éthanolate de sodium}} + Na^+ + \frac{1}{2}\underset{0}{H_2}\ .$$

www.biblio-sciences.org



14. *L'éthanolate de sodium est une base.*

L'éthanolate de sodium reste en solution dans l'éthanol, puis forme un précipité blanc lorsque l'éthanol n'est plus qu'en faible quantité.

L'ion éthanolate $CH_3CH_2O^-$ est, comme nous le verrons dans le *chapitre* 7, une base forte. Mettons en évidence son caractère basique en versant quelques gouttes du mélange précédemment obtenu dans de l'eau contenant de la phénolphtaléine ; l'indicateur coloré vire au rose : le milieu est devenu basique (*doc.* 14).

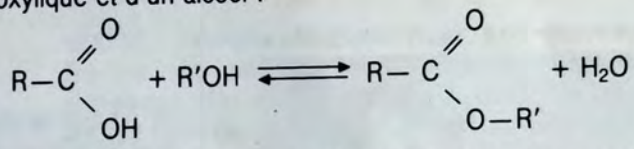
La réaction d'oxydoréduction étudiée ici avec l'éthanol se produit de la même façon avec tous les alcools :

$$ROH + Na \longrightarrow \underbrace{RO^- + Na^+}_{\text{alcoolate de sodium}} + \frac{1}{2} H_2 .$$

3.3 *Autres réactions des alcools*

- ***Réactions d'estérification***

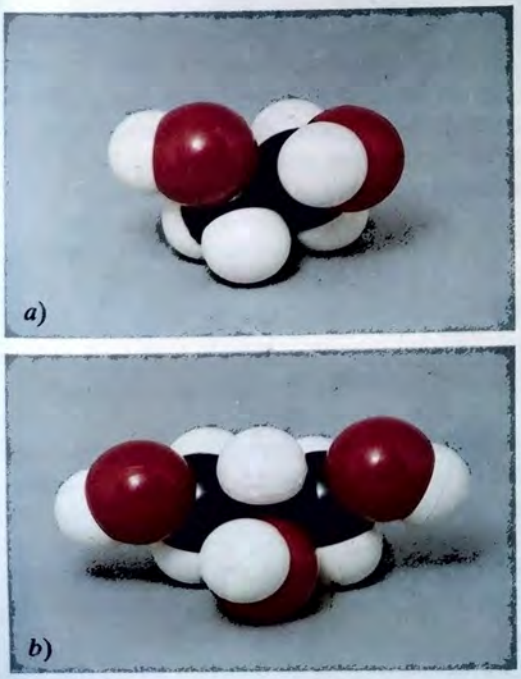
Rappelons l'équation générale de la réaction de formation d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool :



L'étude générale de cet équilibre d'estérification-hydrolyse sera faite dans le *chapitre* 3, où nous mentionnerons également d'autres réactions d'estérification des alcools.

- ***Réactions d'oxydation***

En classe de Première, nous avons étudié en détail l'oxydation de l'éthanol en éthanal, puis en acide éthanoïque. Dans le prochain chapitre, nous étendrons cette étude à tous les alcools ; nous ferons ainsi apparaître des comportements différents suivant les classes d'alcool.



15. a) *Modèle moléculaire compact du glycol.*
b) *Modèle moléculaire compact du glycérol.*

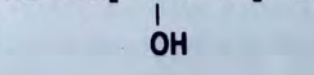
4 Un exemple de polyalcool : le glycol

4.1 *Définition*

Un *polyalcool* est un composé organique comportant plusieurs groupes caractéristiques hydroxyle portés par des atomes de carbone tétragonaux distincts.

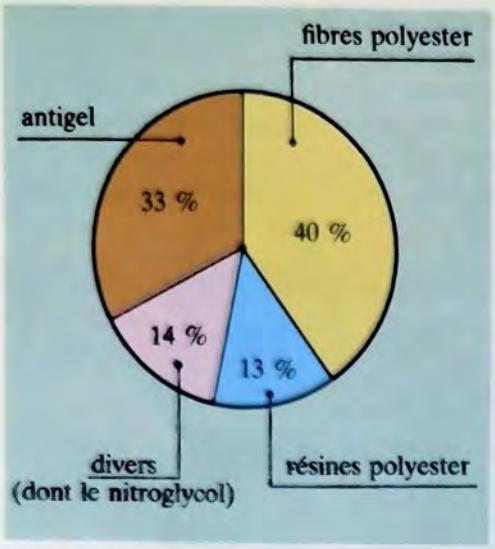
Le plus simple des diols est l'éthanediol-1,2, de formule $HO-CH_2-CH_2-OH$, plus connu dans le commerce sous le nom de *glycol* ou d'*éthylène glycol* (*doc.* 15*a*).

Le plus simple des triols est le propanetriol-1,2,3, de formule :



, encore nommé *glycérol* ou *glycérine* (*doc.* 15*b*).

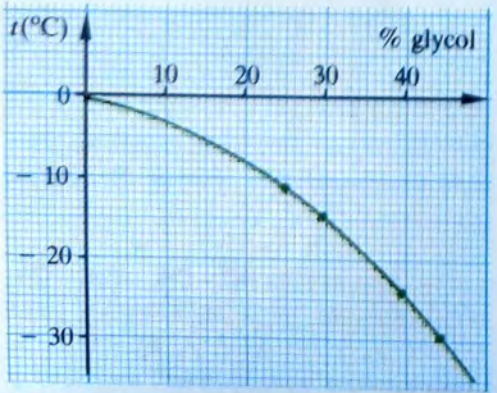
www.biblio-sciences.org



16. *Principales utilisations du glycol en Europe.*



17. *L'étiquette des bouteilles d'antigel précise les proportions dans lesquelles il faut mélanger l'eau et le glycol selon la température minimale prévue.*



18. *Température de début de solidification des mélanges eau-glycol en fonction du pourcentage volumique de glycol.*

4.2 *Préparation du glycol*

La synthèse de l'éthanediol-1,2 se fait en deux étapes à partir de l'éthylène.

- ***Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène***

En présence d'un catalyseur à base d'argent déposé sur de l'alumine, l'éthylène est oxydé par le dioxygène en oxyde d'éthylène ou époxyéthane suivant la réaction :

$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} H_2C\!-\!CH_2 \quad (O)$$

Réalisée sous 10 à 30 bars et à 270 °C environ, cette transformation n'a qu'un rendement de 70 %, car il est impossible d'éviter des réactions parasites.
Soulignons **l'importance du choix du catalyseur,** en rappelant que le même mélange d'éthylène et de dioxygène conduit, en présence de catalyseur au chlorure de palladium(II) $PdCl_2$ et au chlorure de cuivre(II) $CuCl_2$ à l'éthanal, suivant la réaction étudiée en classe de Première :

$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2,} CH_3-C(=O)-H$$

On dit que **le catalyseur a un rôle sélectif ;** cette notion de sélectivité d'un catalyseur sera développée dans le *chapitre* 14.

- ***Hydratation de l'oxyde d'éthylène en glycol***

L'oxyde d'éthylène réagit avec l'eau suivant la réaction :

$$H_2C\!-\!CH_2\ (O) + H_2O \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-OH .$$

Cette réaction est réalisée industriellement sous 15 bars, à des températures comprises entre 150°C et 200°C, en présence d'un excès d'eau et sans catalyseur. Une évaporation de l'eau de la solution aqueuse de glycol permet d'obtenir du glycol pur, avec un rendement global environ égal à 90 %. À température ordinaire, le glycol est un liquide visqueux incolore.
La production européenne de glycol était, en 1981, de 890 000 tonnes.

4.3 *Utilisations du glycol*

Les principales utilisations du glycol sont présentées dans le *document* 16.

- La première d'entre elles est la fabrication de **polyesters,** macromolécules utilisées comme fibres textiles, films et résines. Le plus courant des polyesters, le P.E.T (polyéthylène téréphtalate), sera étudié dans le *chapitre* 4.

- La seconde utilisation, fondée sur les propriétés physiques des mélanges eau-glycol, est celle de **liquide antigel** pour les circuits de refroidissement de moteurs et les capteurs solaires (*doc.* 17).
En effet, la température de début de solidification d'un mélange eau-glycol est toujours inférieure à 0°C ; elle varie avec la composition du mélange comme l'indique le *document* 18.

www.biblio-sciences.org



19. *Modèle moléculaire compact du nitroglycol.*

• Parmi les autres utilisations du glycol, citons la fabrication d'un **explosif, le nitroglycol** (*doc.* 19), par action de l'acide nitrique concentré sur le glycol, suivant la réaction d'équation :

$$HOCH_2CH_2OH + 2\ HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{nitroglycol}}{O_2NO-CH_2CH_2-ONO_2} + 2\ H_2O\ .$$

Le nitroglycol est un liquide très instable qui doit être incorporé à un support absorbant pour faciliter son utilisation. Sa **décomposition, explosive,** correspond à la réaction :

$$O_2NO-CH_2CH_2-ONO_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O + N_2\ .$$

Remarque

Une réaction analogue de l'acide nitrique sur le glycérol, propanetriol-1,2,3, conduit à la nitroglycérine, explosif bien connu.

Fiche expérimentale

Déshydratation de l'éthanol en éthylène

(voir cours, p. 12)

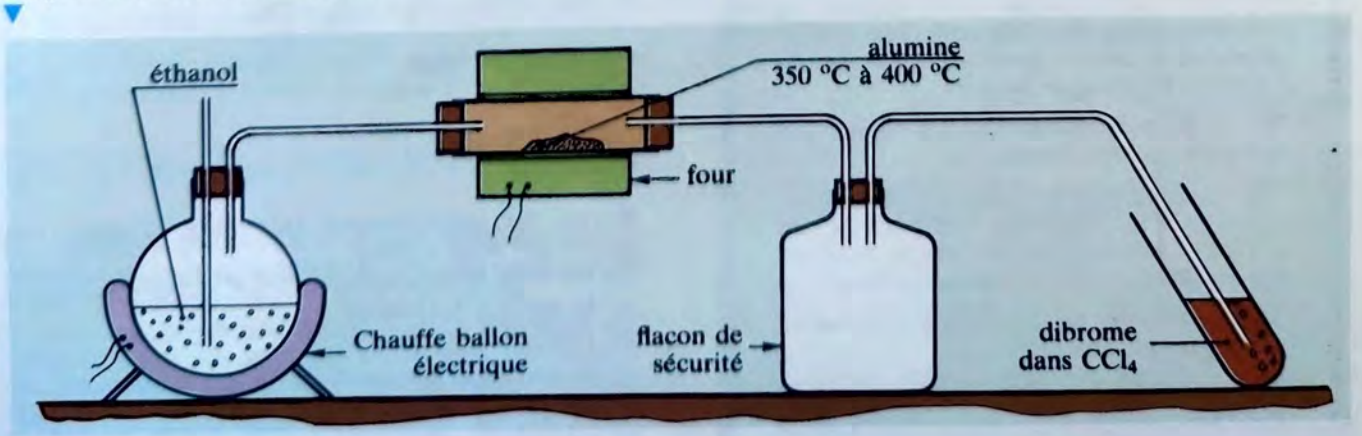
▪ Réalisons le montage indiqué par le *document* ci-dessous. À l'aide d'un chauffe-ballon électrique, portons à ébullition de l'éthanol et laissons les vapeurs d'alcool chasser tout l'air du système avant de brancher le four. Lorsque la température du catalyseur placé dans le four atteint 350°C à 400°C, faisons barboter le gaz sortant du flacon de sécurité dans une solution de dibrome dans du tétrachlorure de carbone. Assez rapidement, la coloration orangée de la solution disparaît.

▪ Ce test met en évidence la présence d'un alcène, ici l'**éthylène,** qui réagit avec le dibrome suivant la réaction d'addition :

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-Br\ .$$

Remarque : En début de chauffage du four ou lors de son refroidissement, le courant de vapeurs d'éthanol étant maintenu, on pourra éventuellement remarquer une *odeur d'éther* correspondant à la déshydratation, moins poussée, de l'éthanol en diéthyléther (voir *paragraphe* 3.1)

Déshydratation de l'éthanol en éthylène.



www.biblio-sciences.org

Faire le point

1. Quel est le groupe caractéristique des alcools ? Par quel type d'atome de carbone est-il porté ?

2. Le phénol est-il un alcool ? Le cyclohexanol est-il un alcool ?

3. Définir les trois classes d'alcools et donner deux exemples d'alcools de chaque classe.

4. Écrire la formule développée de tous les alcools de formule C_4H_9OH. Les nommer.

5. Citer deux propriétés physiques qui différencient bien les alcools des alcanes de même squelette carboné.

6. Comment obtient-on industriellement l'éthanol à partir de l'éthylène ?

7. Quelle est, en Europe, l'autre grande source d'éthanol ? Écrire l'équation-bilan de l'obtention de l'éthanol à partir du glucose.

8. Peut-on obtenir de l'éthanol pur à partir de la distillation fractionnée d'une solution aqueuse d'éthanol ?

9. Qu'obtient-on par hydratation d'un alcène ? Si l'alcène n'est pas symétrique, quel produit obtient-on majoritairement ? Donner un exemple.

10. Quels sont les deux composés organiques que l'on peut obtenir par déshydratation de l'éthanol ? Préciser les conditions opératoires de leur obtention.
Équilibrer les équations des réactions.

11. Suivant quel type de réaction le sodium réagit-il avec les alcools ? Équilibrer la réaction du sodium sur le propanol-1. Nommer le produit de cette réaction.

12. Un flacon contient de l'éthanol pur, un autre de l'éthanolate de sodium en solution dans de l'éthanol. Par quelle expérience simple peut-on identifier le contenu de chaque flacon ?

13. Définir un *polyalcool*. En donner un exemple et le nommer.

14. Quelles sont les deux étapes principales de la synthèse industrielle du glycol ? Dans la première étape, le choix du catalyseur est capital ; pourquoi ?

15. Quelle est la principale utilisation chimique du glycol ?

16. Citer deux autres utilisations du glycol.

EXERCICES

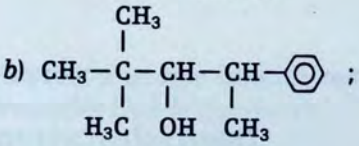
1 A — Formules.

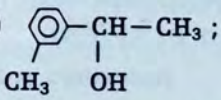
Écrire la formule développée des composés suivants : diméthyl-2,4 pentanol-1 ; diméthyl-4,4 hexanol-3 ; phényl-2 propanol-2 ; méthyl-4 phényl méthanol ; diméthyl-2,3 butanediol-2,3 ; cyclohexanediol-1,4.

2 A — Nomenclature.

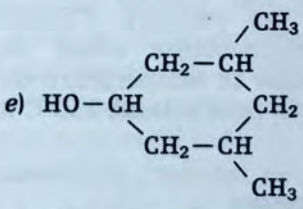
Nommer les composés suivants :

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

b)  ;

c)  ;

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

e)  ;

f) $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$.

Corrigé.

3 A — Formule brute.

Parmi les propositions suivantes, quelles sont celles qui sont vraies ?
La formule brute $C_6H_{14}O$ peut représenter :
a) le méthyl-2 hexanol-1 ;
b) l'hexanol-3 ;
c) le méthyl-3 pentanol-2 ;
d) le cyclohexanol ;
e) un étheroxyde ;
f) le diméthyl-3,3 butanol-1.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

4 A — Alcools en C_5.

Combien d'alcools répondent à la formule brute $C_5H_{11}OH$? Écrire leurs formules développées, les nommer et préciser leur classe.

5 A — Hydratation d'alcènes.

On effectue une addition d'eau, en présence d'acide sulfurique, sur les alcènes suivants : butène-1 ; butène-2 ; méthyl-3 pentène-2 ; styrène.

1° Quels sont les alcools pouvant se former ?

2° Quel est le produit obtenu majoritairement dans chaque cas ?

6 A C — Obtention des méthyl-3 pentanol-X. ★

1° Le méthyl-3 pentanol-3 peut être préparé à partir de trois alcènes isomères, que l'on hydrate. Écrire la formule développée de chacun de ces isomères et les nommer. Quel autre alcool obtient-on simultanément en faible proportion dans chaque cas ?

2° Le méthyl-3 pentanol-2 ne peut être obtenu de façon majoritaire, par hydratation, qu'à partir d'un seul alcène ; lequel ?

3° Le méthyl-3 pentanol-1 ne peut être obtenu avec un bon rendement par hydratation d'un alcène. Pourquoi ? *Corrigé.*

7 A B — Identification d'un alcool. ★

Un alcène présentant deux stéréoisomères *A* et *A'* conduit, par hydratation, à un seul composé oxygéné *B* renfermant 21,6 % (en masse) d'oxygène.

1° Déterminer la formule brute de *B*. Écrire toutes les formules développées correspondant à cette formule brute.

2° Une seule de ces formules répond aux diverses données de l'énoncé ; laquelle ? Justifier.

3° Nommer les stéréoisomères *A* et *A'*.

4° Quel autre alcène conduit, par hydratation, principalement au même composé *B* ? *Corrigé.*

8 A B — Synthèse du propanol-2. ★

La synthèse du propanol-2 par hydratation du propène selon le procédé *Veba* est très comparable à celle de l'éthanol à partir de l'éthylène.

Un mélange gazeux de propène et de vapeur d'eau à 180 °C, sous une pression de 40 bars, est envoyé sur un catalyseur à base d'acide phosphorique. Malgré un faible taux de conversion du propène, le rendement global de la synthèse est finalement de 97 %, grâce à un recyclage du réactif non transformé.

Écrire l'équation-bilan de la réaction de cette synthèse et calculer la masse de propène nécessaire à la préparation d'une tonne de propanol-2.

9 A B — Réaction avec le sodium. ★

5,4 g d'un alcool primaire aromatique, en solution dans du toluène, réagissent avec un excès de sodium. Le volume de dihydrogène dégagé, mesuré à 0 °C, sous 1,013 bar, est 0,56 ℓ.

Écrire l'équation générale de la réaction d'un alcool sur le sodium. Déterminer la masse molaire puis la formule brute de l'alcool utilisé. Préciser sa formule développée et son nom. *Corrigé.*

10 A — Déshydratations de l'éthanol. ★

La déshydratation, à 200 °C, en présence d'acide sulfurique concentré, de 1 mol d'éthanol a produit 0,8 mol d'un mélange gazeux anhydre ne contenant plus d'alcool.

Déterminer la nature des constituants du mélange et la composition molaire du mélange. Calculer la quantité d'eau qui a été éliminée. *Corrigé.*

11 A — Les bulles de champagne. ★

Quelle est la nature du gaz qui se dégage lorsque l'on ouvre une bouteille de champagne ou de mousseux ? D'où provient ce gaz ? Pourquoi n'observe-t-on pas le même dégagement lorsque l'on débouche une bouteille de vin ordinaire ?

12 A B — Fermentation alcoolique. ★

La fermentation alcoolique d'un sirop de glucose, à 300 g . ℓ^{-1} de glucose $C_6H_{12}O_6$, s'arrête lorsque le degré alcoolique du mélange atteint 16°.

Écrire l'équation de la réaction de transformation du glucose en éthanol et en dioxyde de carbone. Calculer, par litre de sirop, la quantité d'alcool formé et la quantité de glucose non transformé lorsque la fermentation cesse. On négligera la variation de volume du mélange pendant la fermentation.

Donnée :

Masse volumique de l'éthanol : 790 kg . m^{-3}.

Définition : On appelle *degré alcoolique* d'une solution, le volume (exprimé en cm^3) d'éthanol pur présent dans 100 cm^3 de la solution. *Corrigé.*

13 A B — Synthèse du glycol. ★★

La synthèse industrielle du glycol à partir de l'éthylène s'effectue en deux étapes :

— passage de l'éthylène à l'oxyde d'éthylène, à 270 °C, sous 12 bars et en présence d'un catalyseur à base d'argent, avec un rendement de 65 % ;

www.biblio-sciences.org

— hydratation de l'oxyde d'éthylène, sous 15 bars et à des températures évoluant de 150 à 200 °C, avec un rendement molaire en glycol de 89 % ; le reste de l'oxyde d'éthylène est transformé en diéthylèneglycol, de formule :

$$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH\ .$$

1° Écrire les équations-bilans des trois réactions mises en jeu.

2° Calculer, par tonne d'éthylène consommé, les masses de glycol et de diéthylèneglycol produites.

Corrigé.

14 A B C *Nitroglycérine : préparation et explosion.* ★★

La nitroglycérine, ou trinitrate de propanetriyle-1,2,3 , découverte par Sobrero en 1847, est un liquide très instable obtenu à partir du propanetriol-1,2,3, de la même façon que le nitroglycol est obtenu à partir de l'éthanediol-1,2. La nitroglycérine, incorporée à un support absorbant (gel de silice), constitue la dynamite, inventée par Nobel en 1866.

1° Écrire la formule développée de la nitroglycérine et l'équation de sa synthèse.

2° Calculer la masse de propanetriol-1,2,3 nécessaire pour préparer 1 kg de nitroglycérine.

3° La réaction de décomposition de la nitroglycérine, provoquée par le détonateur, fournit un mélange gazeux de CO_2 , H_2O , N_2 et O_2 . Équilibrer cette réaction.

4° Calculer la quantité de gaz produite par l'explosion d'un bâton de dynamite contenant 100 g de nitroglycérine.

5° Calculer l'ordre de grandeur de la pression maximale atteinte dans une cavité de 0,5 dm^3 , où la température juste après l'explosion est de l'ordre de 2 000 °C .

Corrigé.

15 A B C *Oxydation de l'éthylène. Glycol.* ★★

1° Quel est le produit obtenu en faisant réagir l'oxygène de l'air, à 170 °C, sur de l'éthylène en présence d'argent divisé ? Quelle précaution doit-on prendre pour éviter la destruction de l'éthylène par simple combustion ?

2° L'oxyde d'éthylène, traité par de la vapeur d'eau dans un autoclave, conduit au glycol. Écrire l'équation de la réaction et la formule développée du glycol.

3° Quel est le produit *A* obtenu par action d'un excès d'acide nitrique sur du glycol ? Écrire l'équation de la réaction.

4° Le composé *A* est un explosif. C'est un liquide (dans les conditions ordinaires), de densité 1,49 par rapport à l'eau. Écrire l'équation de sa décomposition.
Quelle est l'augmentation de volume du système, pour 1 mol de *A*, dans les conditions normales de température et de pression :

$$t = 0\ °C\ ,\quad P_0 = 101{,}3\ kPa\ ,\quad V_{mol} = 22{,}4\ \ell.$$

Quelle serait la pression finale exercée par le système, enfermé dans une cavité de volume égal à celui de l'ester liquide, en supposant la température finale de l'ordre de 1 000 °C ?

www.biblio-sciences.org

2



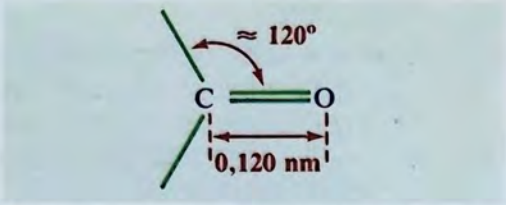
Ce miroir ancien a été argenté grâce à la réduction du complexe diammine argent (I) par le glucose.

Chimie organique

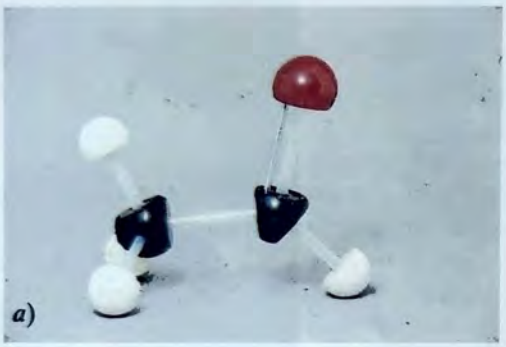
ALDÉHYDES ET CÉTONES. OXYDATION DES ALCOOLS

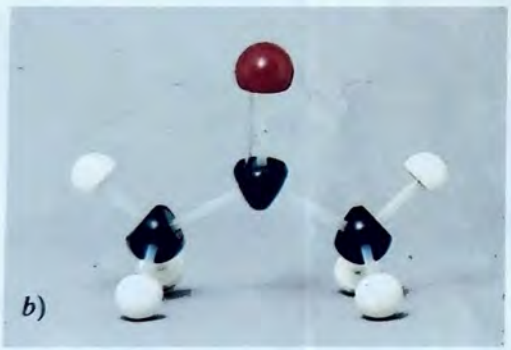
La réactivité des composés organiques est liée à leur structure.
L'étude des réactions d'oxydoréduction de quelques composés oxygénés va nous permettre d'illustrer la relation entre structure et réactivité, et de caractériser ces composés oxygénés.

www.biblio-sciences.org



1. *Structure géométrique du groupe carbonyle.*





2. *a) Modèle moléculaire éclaté de l'éthanal.*
b) Modèle moléculaire éclaté de la propanone.



3. *Le méta est obtenu par polymérisation de l'éthanal.*

1 Les composés carbonylés : aldéhydes et cétones

1.1 *Définitions ; groupe caractéristique*

Rappelons les définitions vues en classe de Première.

• Les aldéhydes et les cétones sont des composés oxygénés comportant le même groupe caractéristique $\rangle C=O$, appelé groupe *carbonyle*, d'où leur nom de *composés carbonylés*.

• L'atome de carbone de ce groupe, dit ***carbone fonctionnel,*** est **trigonal,** d'où la structure localement plane représentée dans le *document* 1.

• Si l'atome de carbone fonctionnel est également lié à un atome d'hydrogène, le composé carbonylé est ***un aldéhyde.***
Si, au contraire, l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone, le composé carbonylé est ***une cétone.***

On en déduit les formules générales simplifiées :

des aldéhydes : $R-C(=O)-H$; des cétones : $R-C(=O)-R'$.

Exemples :

l'éthanal (*doc.* 2*a*) : $CH_3-C(=O)-H$; la propanone (*doc.* 2*b*) : $CH_3-C(=O)-CH_3$.

1.2 *Nomenclature*

• ***Aldéhydes***

Le nom d'un aldéhyde s'obtient en remplaçant le -e final de la terminaison -ane de l'alcane de même squelette carboné par **la terminaison** -al. *La chaîne carbonée principale est toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel* ; il n'est donc pas nécessaire de préciser l'indice 1 de position du groupe caractéristique $-CHO$.

Exemples :

— le propanal : CH_3-CH_2-CHO ;

— le méthyl-2 butanal : $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}HO$.

Remarques

• Le plus petit des aldéhydes, le méthanal HCHO, plus connu sous le nom de *formol,* sert principalement à la fabrication de résines thermodurcissables (voir *chapitre* 4).

• L'éthanal, ou *acétaldéhyde,* peut se polymériser en donnant un solide blanc très inflammable (*doc.* 3).

• En série aromatique, l'aldéhyde C_6H_5-CHO se nomme *benzaldéhyde* ou *aldéhyde benzoïque,* et non pas phénylméthanal.

www.biblio-sciences.org



4. *La propanone (ou acétone) est un excellent solvant.*

• ***Cétones***

Le nom d'une cétone s'obtient en remplaçant le -e final de la terminaison -ane de l'alcane de même squelette carboné par **la terminaison -one suivie de l'indice de position du groupe caractéristique.** La chaîne carbonée principale, la plus longue passant par le carbone fonctionnel, est numérotée de façon à donner à ce carbone le plus petit indice possible.

Exemple :

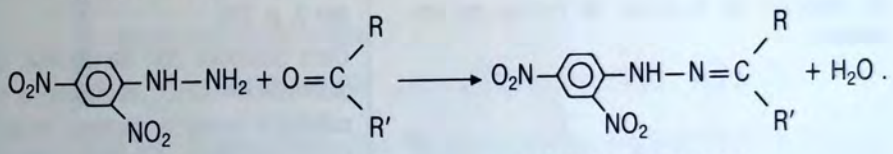
La pentan**one-2** $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$.

Remarque

La plus petite cétone, la propanone $CH_3-CO-CH_3$, plus connue sous le nom d'*acétone*, est très souvent utilisée comme solvant (*doc.* 4).

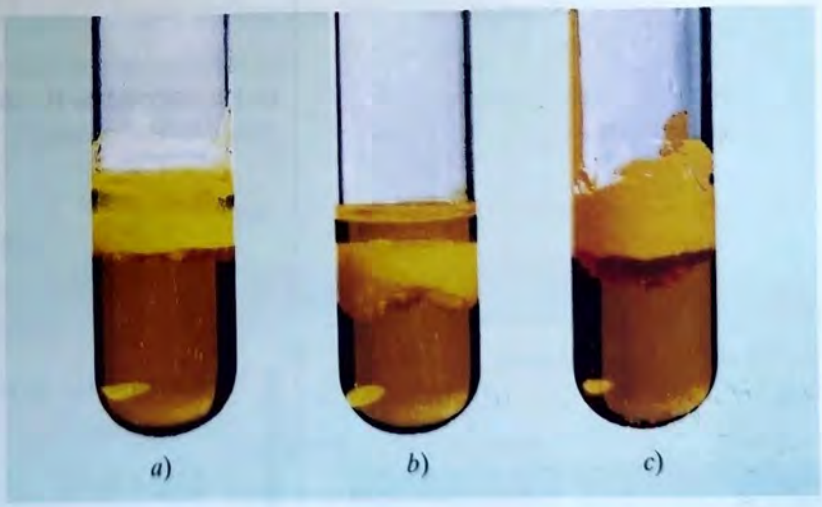
1.3 *Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones : test à la* D.N.P.H.

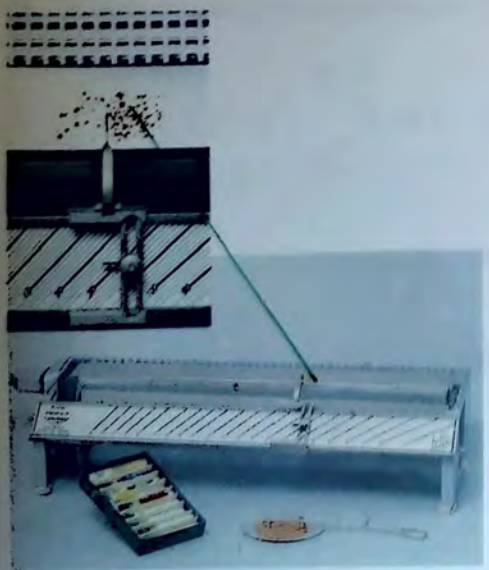
À quelques cm^3 d'une solution de **dinitro-2,4 phénylhydrazine**, souvent notée D.N.P.H., ajoutons quelques gouttes de composé carbonylé — aldéhyde ou cétone : un **précipité jaune orangé** se forme (voir *fiche expérimentale* 1, *p.*27). Il s'agit de **dinitro-2, 4 phénylhydrazone** (*doc.* 5), obtenue suivant la réaction globale de condensation :



précipité jaune orangé

5. *Les dinitro-2,4 phénylhydrazones a) de l'éthanal, b) de la propanone, c) du benzaldélyde.* ►





6. *Après filtration, purification et séchage, la température de fusion des dinitro-2,4 phénylhydrazones peut être déterminée à l'aide d'un* banc Kofler.

Remarque

Ce test peut être utilisé, non seulement pour mettre en évidence la présence d'un groupe carbonyle, mais aussi pour identifier la cétone ou l'aldéhyde qui a réagi. En effet, les dinitro-2, 4 phénylhydrazones sont des solides cristallisés dont la température de fusion peut être déterminée avec précision (*doc.* 6). Il existe des tables où ces températures sont répertoriées selon la nature du composé carbonylé initial, ce qui permet son identification.

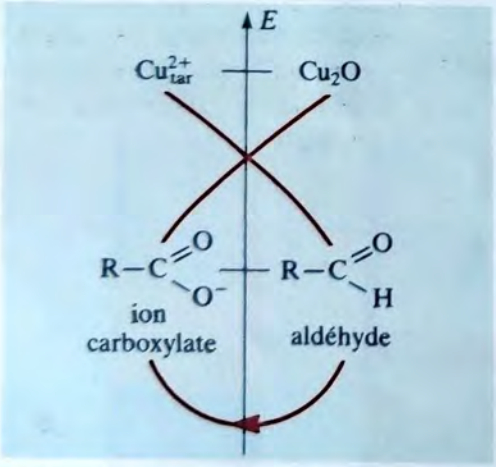
www.biblio-sciences.org



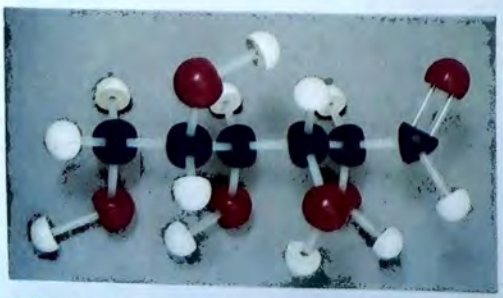
7. *Les aldéhydes font virer au rose le réactif de Schiff.*



8. *Réduction de la liqueur de Fehling par un aldéhyde.*



9. *Les aldéhydes peuvent réduire l'ion complexe* Cu^{2+}_{tar}.



10. *Modèle moléculaire éclaté du glucose.*

2 Caractère réducteur des aldéhydes

Rappelons tout d'abord le test utilisé en classe de Première pour déceler la présence d'éthanal.

À quelques cm^3 de **réactif de Schiff** glacé, ajoutons quelques gouttes d'éthanal : le réactif **vire au rose fuschia** (*doc.* 7). Ce test est valable pour tous les aldéhydes ; il permet de les distinguer des cétones qui ne font généralement pas virer le réactif de Schiff.

Malheureusement, ce test n'est pas toujours fiable, car le virage au rose peut être observé avec d'autres types de composés organiques que les aldéhydes, ou même par simple chauffage ; aussi lui préfère-t-on bien souvent l'un des tests suivants, basés sur le caractère réducteur des aldéhydes.

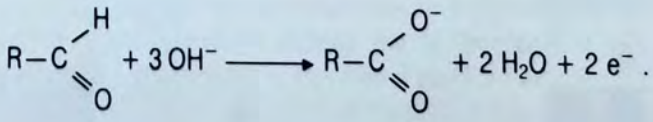
2.1 *Réduction de la liqueur de Fehling*

La liqueur de Fehling contient, en milieu basique, des ions cuivre (II), sous la forme d'**ions complexes** avec des ions tartrate que nous noterons Cu^{2+}_{tar} ; ces ions complexes confèrent à la solution sa teinte bleu roi (voir *fiche expérimentale* 2, *p.* 27).

Dans quelques cm^3 de **liqueur de Fehling**, introduisons environ 1 cm^3 d'un aldéhyde R—CHO , et chauffons doucement. Peu à peu, après passage par une coloration verdâtre, apparaît un **précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I)** Cu_2O (*doc.* 8). Il y a donc eu **réduction du cuivre (II) en cuivre (I)** selon la demi-équation rédox en milieu basique :

$$2\ Cu^{2+}_{tar} + 2\ OH^- + 2\ e^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O\ .$$

Le réducteur qui provoque cette réduction est l'aldéhyde ; **l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate R—CO_2^-** (forme basique de l'acide carboxylique RCOOH) suivant la demi-équation :



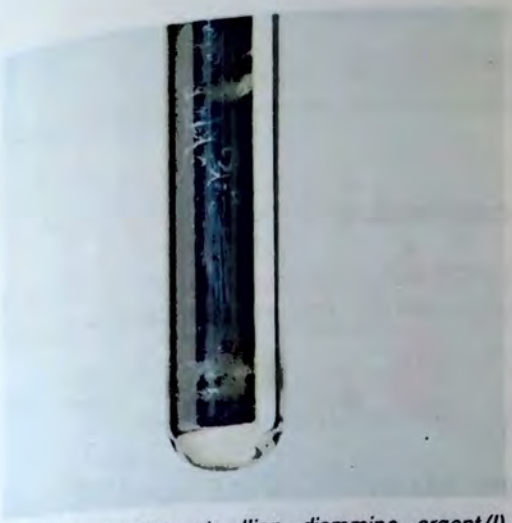
L'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction (*doc.* 9) est donc :



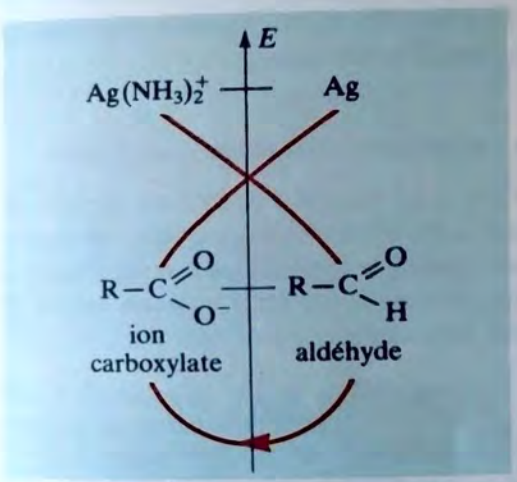
Remarque

Cette réaction, très sensible, est caractéristique de tous les aldéhydes ; elle est utilisée en biologie, par exemple pour la recherche et le **dosage des sucres réducteurs** présents dans les urines. Ces sucres, dont le plus important est le glucose (*doc.* 10), comportent en effet le groupe caractéristique —CHO .

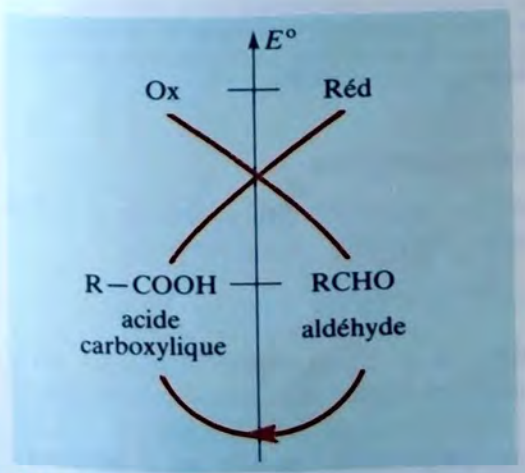
www.biblio-sciences.org



11. *La réduction de l'ion diammine argent(I) $Ag(NH_3)_2^+$ par un aldéhyde conduit à la formation d'un miroir d'argent métallique.*



12. *Les aldéhydes peuvent réduire l'ion complexe $Ag(NH_3)_2^+$.*



13. *Oxydation des aldéhydes.*

2.2 *Réduction du nitrate d'argent ammoniacal*

Le *nitrate d'argent ammoniacal*, encore appelé *réactif de Tollens*, contient l'ion complexe diammine argent (I) de formule $Ag(NH_3)_2^+$. L'obtention de cet ion complexe incolore est décrite dans la *fiche expérimentale* 3, *p.* 28.
À quelques cm^3 de solution contenant l'ion diammine argent(I), ajoutons 1 cm^3 d'aldéhyde ; plaçons le mélange au bain-marie pendant quelques minutes. Un dépôt métallique brillant se forme lentement sur les parois de verre, créant ainsi un miroir d'argent (*doc.* 11). **L'argent (I) a donc été réduit à l'état d'argent métallique** au degré d'oxydation 0, selon la demi-équation rédox :

$$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \longrightarrow Ag + 2\,NH_3 .$$

Le réducteur est encore l'**aldéhyde,** qui est, comme précédemment, **oxydé en ion carboxylate** (*doc.* 12).

L'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction est donc :

$$2\,Ag(NH_3)_2^+ + RCHO + 3\,OH^- \longrightarrow 2\,Ag + RCOO^- + 4\,NH_3 + 2\,H_2O .$$

2.3 *Conclusion*

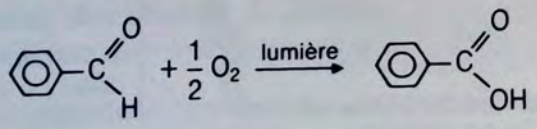
Les aldéhydes sont des réducteurs ; par action d'oxydants, ils sont oxydés en acides carboxyliques :

$$RCHO + 3\,H_2O \longrightarrow RCOOH + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- ,$$

ou en ions carboxylates :

$$RCHO + 3\,OH^- \longrightarrow RCOO^- + 2\,H_2O + 2\,e^- .$$

Outre les oxydants utilisés pour les deux réactions caractéristiques étudiées ci-dessus, tous les oxydants correspondant à des couples Ox/Réd de potentiel standard supérieur à celui du couple RCOOH/RCHO sont susceptibles d'oxyder les aldéhydes (*doc.* 13). Le dioxygène de l'air peut aussi, à la lumière, oxyder lentement certains aldéhydes tels que le benzaldéhyde :



benzaldéhyde — acide benzoïque

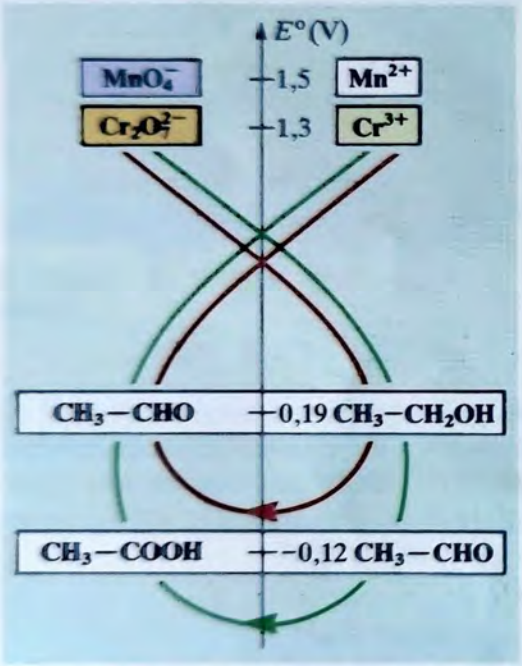
couples rédox	E°(V)
$HCHO / CH_3OH$	0,19
CH_3CHO / CH_3CH_2OH	0,19
$CH_3COCH_3 / CH_3CHOHCH_3$	– 0,20
$C_6H_5CHO / C_6H_5CH_2OH$	0,20
$HCOOH / HCHO$	0,06
CH_3COOH / CH_3CHO	– 0,12
$CH_3(CH_2)_2COOH / CH_3(CH_2)_2CHO$	– 0,13
C_6H_5COOH / C_6H_5CHO	– 0,10

14. *Potentiels standard de quelques couples rédox.*

www.biblio-sciences.org



15. *Utilisation de l'éthanol comme combustible.*



16. *Potentiels standard des couples rédox mis en jeu lors des oxydations de l'éthanol.*

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H_3O^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 21\,H_2O$$

$$MnO_4^- + 8\,H_3O^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12\,H_2O$$

3 Oxydation des alcools

3.1 *Oxydation totale : combustion*

Comme la plupart des composés organiques, les alcools brûlent ; ils subissent alors une **oxydation totale** suivant la réaction **très exothermique**, d'équation générale :

$$C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}\,O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O\,.$$

La combustion des alcools, excepté celle de l'éthanol et du méthanol — alcool à brûler et carburant (*doc.* 15) —, n'est généralement pas utilisée en raison des coûts de production élevés de ces alcools.

3.2 *Oxydations ménagées de l'éthanol*

En classe de Première, nous avons vu qu'il est possible d'oxyder l'éthanol sans détruire sa chaîne carbonée : il y a alors oxydation *ménagée*. Rappelons les conditions et les produits de ces oxydations ménagées.

• *Oxydation par le dioxygène : expérience de la lampe sans flamme*

Un mélange de dioxygène (de l'air) et de vapeurs d'éthanol, en présence de cuivre ou de platine préalablement porté au rouge, réagit suivant une réaction suffisamment **exothermique** pour maintenir le fil métallique à incandescence. Il se forme de l'éthanal et de l'acide éthanoïque (ou acide acétique) suivant les oxydations ménagées successives, d'équations :

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2O\,,$$

puis :

$$CH_3CHO + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{Cu} CH_3COOH\,.$$

Remarque

À la température ordinaire, l'oxydation de l'éthanol par le dioxygène de l'air est extrêmement lente ; elle peut être accélérée par catalyse d'une enzyme produite par un champignon, *Mycoderma aceti*, présent dans la « mère du vinaigre ». Lorsqu'un vin *a tourné au vinaigre*, c'est parce que l'éthanol qu'il contenait a été oxydé en acide acétique (ou acide éthanoïque).

• *Oxydation par déshydrogénation catalytique*

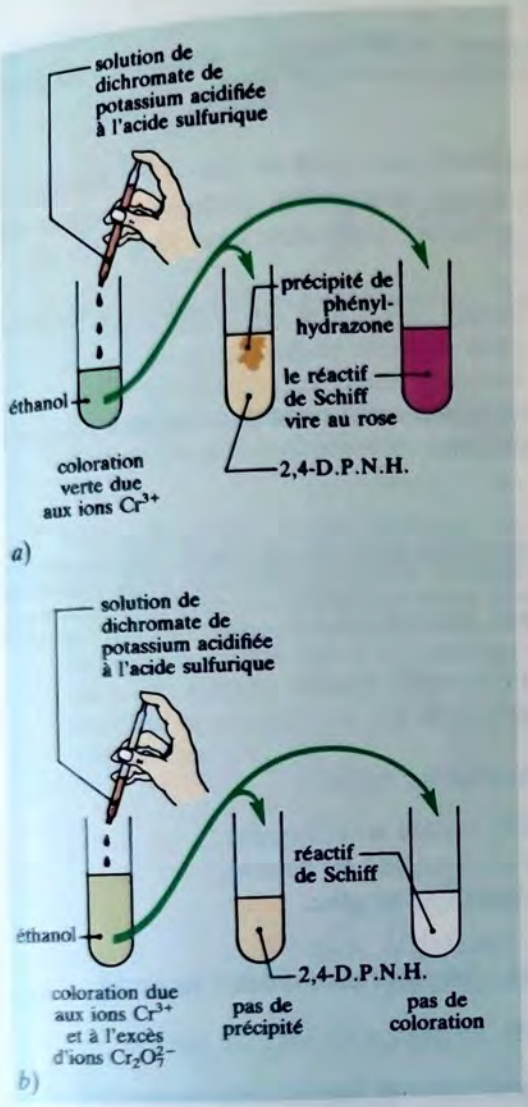
Rappelons qu'en l'absence d'air, des vapeurs d'éthanol passant sur du cuivre maintenu à 300 °C environ s'oxydent en éthanal suivant la réaction :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2\,.$$

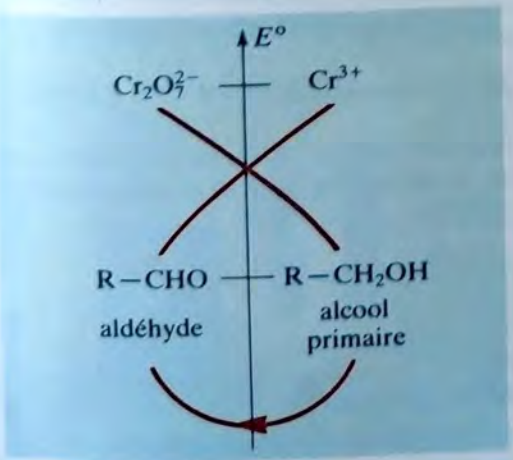
Dans cette réaction, c'est l'atome de carbone fonctionnel qui est oxydé cependant que deux des atomes d'hydrogène de l'alcool sont réduits en dihydrogène.

Cette réaction, **endothermique,** cesse si l'on ne maintient pas le catalyseur à une température suffisante.

www.biblio-sciences.org



17. *a) Oxydation de l'éthanol en éthanal par du dichromate de potassium en défaut.*
b) Oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque par du dichromate de potassium en excès.



18. *Oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes.*

- ***Oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide***

Le *document* 16 permet de comparer les valeurs des potentiels standard des couples CH_3CHO/CH_3CH_2OH et CH_3COOH/CH_3CHO et de ceux mettant en jeu les oxydants classiques que sont les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et permanganate MnO_4^- en milieu acide. Nous constatons que **ces oxydants peuvent oxyder l'éthanol en éthanal, puis en acide éthanoïque.**

Les équations-bilan de ces oxydations successives s'écrivent :

$$3\ CH_3CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H_3O^+ \longrightarrow 3\ CH_3CHO + 2\ Cr^{3+} + 15\ H_2O\ ,$$

puis :

$$3\ CH_3CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H_3O^+ \longrightarrow 3\ CH_3COOH + 2\ Cr^{3+} + 12\ H_2O\ ,$$

soit un bilan global d'équation :

$$3\ CH_3CH_2OH + 2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H_3O^+ \longrightarrow 3\ CH_3COOH + 4\ Cr^{3+} + 27\ H_2O\ .$$

Si l'on veut pouvoir mettre en évidence le passage par l'éthanal, il faut introduire **l'oxydant en défaut** par rapport à l'éthanol, compte tenu de la stœchiométrie de cette dernière équation-bilan (*doc.* 17*a*). Dans ce cas, les deux produits d'oxydation de l'éthanol que constituent l'éthanal et l'acide éthanoïque coexistent dans le mélange réactionnel.

Si **l'oxydant est en excès,** seul le résultat de l'oxydation la plus poussée est observable (*doc.* 17*b*). C'est cette réaction qui est mise en jeu dans les alcootests.

- ***Conclusion***

Si l'oxydant est introduit *en défaut* dans l'éthanol, on obtient un *mélange* d'éthanal et d'acide éthanoïque.
Si l'oxydant est introduit *en excès*, l'éthanol est *complètement oxydé* en acide éthanoïque.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{oxydant}} CH_3CHO \xrightarrow{\text{oxydant}} CH_3COOH\ .$$

3.3 *Oxydation des alcools de formule C_4H_9OH : comparaison des trois classes d'alcool*

Quatre alcools correspondent à la formule C_4H_9OH (voir *application, p.* 8) :
— deux sont **primaires :** le butanol-1 et le méthyl-2 propanol-1 ;
— un est **secondaire :** le butanol-2 ;
— un est **tertiaire :** le méthyl-2 propanol-2.

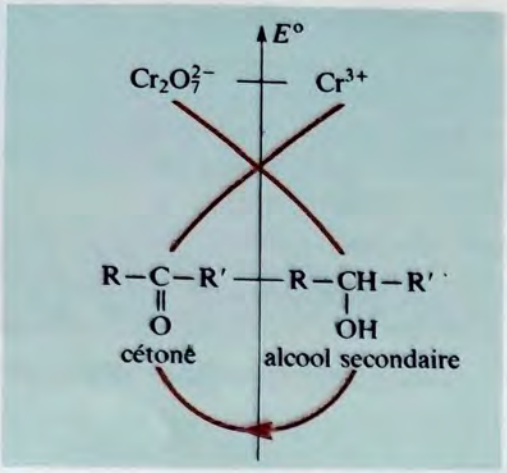
Voyons s'ils peuvent subir, comme l'éthanol, une oxydation ménagée. La *fiche expérimentale* 4, *p.* 28, décrit l'action d'une solution acide de dichromate de potassium sur ces alcools et l'identification des divers produits éventuellement obtenus.

- ***Première série d'expériences : l'oxydant est introduit en défaut***

De la première série d'expériences, on dégage les résultats suivants.
— L'alcool primaire, ici le butanol-1, est oxydé en aldéhyde : le butanal. De même, le méthyl-2 propanol-1 conduirait, dans les mêmes conditions, à un aldéhyde : le méthyl-2 propanal. Ces oxydations sont tout à fait analogues à celle de l'oxydation de l'éthanol en éthanal.
Pour les alcools primaires l'équation de la première oxydation ménagée s'écrit donc (*doc.* 18 et 14, *p.* 23) :

$$3\ RCH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H_3O^+ \longrightarrow 3\ RCHO + 2\ Cr^{3+} + 15\ H_2O\ .$$

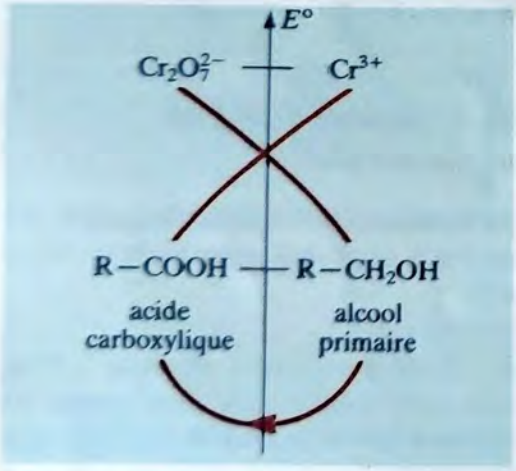
www.biblio-sciences.org



19. *Oxydation ménagée des alcools secondaires en cétones.*

oxydant en défaut

$RCH_2OH \longrightarrow RCHO$
$RCHOHR' \longrightarrow RCOR'$
$RR'R''COH \longrightarrow$ rien



20. *Oxydation ménagée des alcools primaires en acides carboxyliques.*

oxydant en excès

$RCH_2OH \longrightarrow RCOOH$
$RCHOHR' \longrightarrow RCOR'$
$RR'R''COH \longrightarrow$ rien

Remarque

L'analyse plus précise des mélanges obtenus montre qu'ils contiennent également des acides RCOOH, produits par l'oxydation d'une fraction des aldéhydes formés.

— **L'alcool secondaire**, ici le butanol-2, **est oxydé en cétone** : la butanone. Il en va de même pour tous les alcools secondaires. L'équation générale de l'oxydation ménagé d'un alcool secondaire s'écrit donc (*doc.* 19 et 14 *p.* 23) :

$$3\,R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}R' + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H_3O^+ \longrightarrow 3\,R{-}\underset{\underset{O}{||}}{C}{-}R' + 2\,Cr^{3+} + 15\,H_2O\,.$$

— **L'alcool tertiaire**, ici le méthyl-2 propanol-2, **n'est pas oxydable** ; il en est de même pour tous les alcools tertiaires.

Remarque

Si, lors d'expériences faites avec un alcool tertiaire, on observe une réaction, c'est parce que l'on a acidifié avec de l'acide sulfurique trop concentré : il y a alors déshydratation de l'alcool en alcène (voir *chapitre* 1, *p.* 12), puis oxydation de cet alcène avec rupture de sa chaîne carbonée au niveau de la double liaison C = C. Il ne s'agit donc absolument pas d'une oxydation ménagée de l'alcool tertiaire.

Résumons ces premiers résultats.

Par action d'un oxydant introduit en défaut :

— **les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes ;**
— **les alcools secondaires sont oxydés en cétones ;**
— **les alcools tertiaires ne sont pas oxydés.**

- ***Seconde série d'expériences : l'oxydant est introduit en excès***

De la seconde série d'expériences, on dégage les résultats suivants :

— **L'alcool primaire**, ici le butanol-1, **est oxydé en acide** butanoïque ; il en serait de même avec le méthyl-2 propanol-1, dont l'oxydation conduirait à l'acide méthyl-2 propanoïque. Ces réactions sont tout à fait analogues à l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque. Dans tous ces cas, on peut considérer que l'alcool primaire est dans un premier temps oxydé en aldéhyde mais que ce composé, lui-même très oxydable, obtenu en milieu encore oxydant, est à son tour oxydé en acide carboxylique ; le schéma de cette double oxydation s'écrit :

$$RCH_2OH \xrightarrow{\text{oxydant}} RCHO \xrightarrow{\text{oxydant}} RCOOH\,.$$

Son équation-bilan s'écrit alors (*doc.* 20) :

$$3\,RCH_2OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H_3O^+ \longrightarrow 3\,RCOOH + 4\,Cr^{3+} + 27\,H_2O\,.$$

— **L'alcool secondaire est oxydé en cétone**, mais, celle-ci n'étant pas oxydable par oxydation ménagée, la réaction ne peut se poursuivre malgré l'excès d'oxydant.

— **L'alcool tertiaire ne subit aucune oxydation.**

Résumons ces résultats.

Par action d'un oxydant introduit en excès :

— **les alcools primaires sont oxydés en acides carboxyliques ;**
— **les alcools secondaires ne sont oxydés qu'en cétones ;**
— **les alcools tertiaires ne sont pas oxydés.**

www.biblio-sciences.org

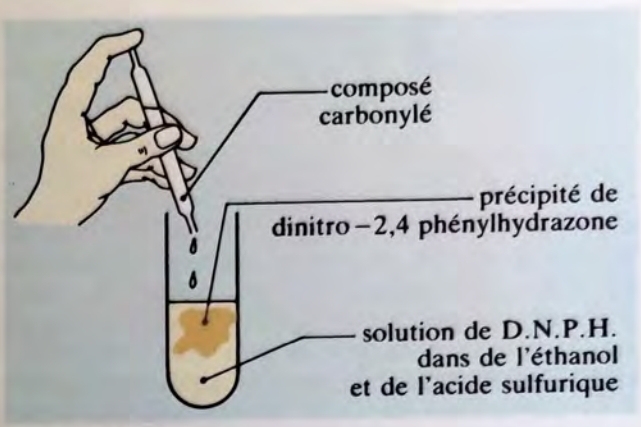
Fiches expérimentales

1 Test à la D.N.P.H.

(voir cours, p. 21)

■ Dans un tube à essais, introduisons 2 ou 3 cm^3 de solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine ; ajoutons quelques gouttes du composé carbonylé à tester (si celui-ci est solide, le dissoudre préalablement dans un peu d'éthanol).

Un **précipité jaune orangé de dinitro-2, 4 phénylhydrazone** apparaît (voir *document* ci-contre et *document* 5, *p.* 21). La teinte du précipité est plutôt jaune clair pour les composés carbonylés à chaînes alkyles saturées et plutôt rouge orangé pour ceux à chaînes aromatiques ou à chaînes carbonées insaturées.



Test à la D.N.P.H.

■ **Attention !** Si l'on procède dans l'ordre inverse, c'est-à-dire en versant la D.N.P.H. dans le composé carbonylé, le précipité risque de ne pas apparaître, car il est généralement soluble dans le composé carbonylé de départ.

2 Réduction de la liqueur de Fehling par les aldéhydes

(voir cours, p. 22)

■ Dans quelques cm^3 de solution de sulfate de cuivre (II), versons progressivement une solution basique contenant des ions tartrate $^-OOC-CHOH-CHOH-COO^-$; il se forme tout d'abord un précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_2$ qui se dissout ensuite dans un excès de solution de tartrate, en donnant une **solution limpide dont la couleur bleu roi** est due à l'ion complexe que nous noterons Cu^{2+}_{tar}. Cette solution est appelée ***liqueur de Fehling*** (*doc.* 1).



1. *Obtention de la liqueur de Fehling.*

■ À quelques cm^3 de liqueur de Fehling, ajoutons environ 1 cm^3 d'un aldéhyde, par exemple l'éthanal. Chauffons doucement à la flamme ; le mélange passe par une teinte verdâtre, puis un **précipité de couleur rouge brique** se forme : c'est de l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O (voir *document* 8, *p.* 22).

Remarques

• La coloration verdâtre correspond simplement à la superposition de la couleur bleue de la solution initiale à la coloration orangée du précipité qui est en train de se former.

• Lorsque l'aldéhyde utilisé est le méthanal, il peut éventuellement se former un **dépôt de cuivre métallique** brillant sur les parois du tube à essais : la réduction du cuivre (II) est alors poussée jusqu'au cuivre (0) (*doc.* 2).



2. *Miroir de cuivre.*

www.biblio-sciences.org

3 Réduction du nitrate d'argent ammoniacal par les aldéhydes

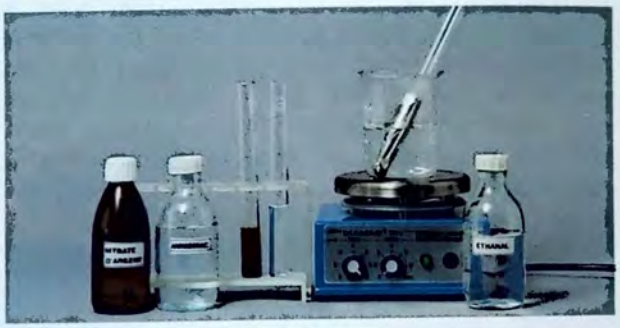
(voir cours, p. 23)

■ À quelques cm^3 d'une solution incolore de nitrate d'argent, ajoutons goutte à goutte une solution d'ammoniac ; il apparaît tout d'abord un précipité brun d'oxyde d'argent Ag_2O (*doc.* 1), puis, si l'on poursuit l'introduction d'ammoniac, le précipité se dissout grâce à la formation de l'ion complexe incolore $Ag(NH_3)_2^+$, l'ion diammine argent (I). Cette solution est appelée ***nitrate d'argent ammoniacal*** ou *réactif de Tollens*.

■ Dans un tube à essais parfaitement propre, introduisons quelques cm^3 de réactif de Tollens, puis environ 1 cm^3 d'éthanal. Agitons et plaçons le tube dans un bain-marie à 50 °C environ ; le mélange noircit progressivement, et un dépôt brillant se forme sur les parois du tube à essais : c'est de l'argent métallique (*doc.* 2).



1. *Obtention du complexe diammine argent (I).*



2. *Formation d'un miroir d'argent.*

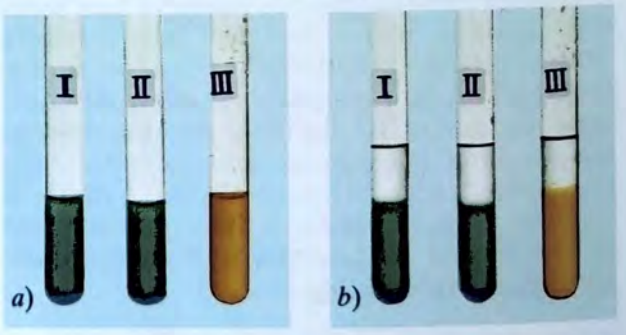
4 Oxydation ménagée des alcools

(voir cours, p. 25)

L'oxydant est introduit en défaut

■ Dans trois tubes à essais marqués I, II et III, introduisons respectivement 2 cm^3 de butanol-1 (alcool primaire), 2 cm^3 de butanol-2 (alcool secondaire) et 2 cm^3 de méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire), puis, dans chaque tube, ajoutons 5 cm^3 d'eau et 3 cm^3 d'une solution à 1 mol . ℓ^{-1} de dichromate de potassium acidifiée à l'acide sulfurique. Agitons bien et observons (*doc.* 1*a*).

■ Dans les tubes I et II, la **teinte orangée des ions $Cr_2O_7^{2-}$** a disparu : les mélanges sont **bleu vert, coloration due aux ions Cr^{3+}**. Dans le tube III, la teinte orangée des ions dichromate persiste : il ne s'est apparemment rien produit.



1. *a) Oxydation d'alcools primaires et secondaires par du dichromate de potassium en défaut.*
b) Extraction à l'hexane.

■ Afin de caractériser les produits d'oxydation des alcools, commençons par extraire ces produits de la phase aqueuse, en ajoutant dans chaque tube environ 2 cm^3 d'hexane. Après agitation, une phase organique incolore surnage : elle contient les composés organiques à tester (*doc.* 1*b*).

www.biblio-sciences.org

▪ Dans trois tubes marqués I′, II′ et III′, introduisons 2 cm^3 de solution de D.N.P.H. et, respectivement, quelques gouttes des phases organiques I, II et III (*doc.* 2*a*). Dans les tubes I′ et II′ un précipité jaune apparaît, alors que dans III′ la solution orangée reste limpide. Afin de préciser la nature des composés carbonylés mis en évidence dans I et II, préparons dans deux tubes I″ et II″ un peu de réactif de Schiff glacé, et ajoutons respectivement un peu des phases organiques de I et II : le réactif de Schiff ne vire au rose que dans I″ (*doc.* 2*b*).

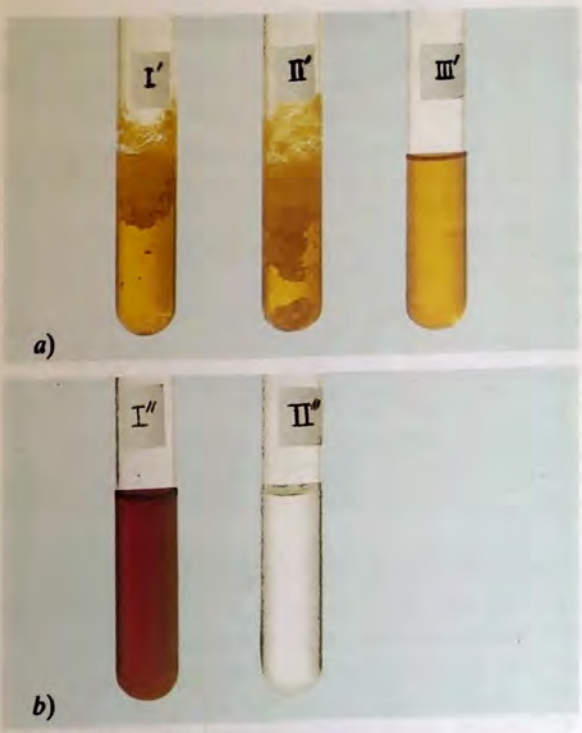
▪ En conclusion :
— dans le tube I, l'alcool primaire (le butanol-1) a été oxydé en aldéhyde (le butanal) ;
— dans le tube II, l'alcool secondaire (le butanol-2) a été oxydé en cétone (la butanone ;
— dans le tube III, l'alcool tertiaire n'a pas été oxydé.

L'oxydant est introduit en excès

▪ Reprenons trois tubes à essais marqués I, II, III, et introduisons les mêmes réactifs que précédemment mais dans des proportions différentes : 1 cm^3 de chaque alcool et environ 8 cm^3 de la solution de dichromate de potassium acidifiée. Agitons et observons (*doc.* 3). Dans les tubes I et II, la teinte évolue d'un orangé franc à un orangé brun ; dans le tube III, aucune réaction n'est observable.

▪ Comme précédemment, ajoutons 2 cm^3 d'hexane dans chaque tube, agitons, puis testons les phases organiques.
Avec la 2-4 D.N.P.H., seule la phase organique issue de II donne un précipité jaune (*doc.* 4). Avec le réactif de Schiff, aucun changement de teinte n'est observé.

▪ En conclusion :
Dans les tubes II et III, on observe les mêmes résultats que dans la première série d'expériences ; en revanche, dans le tube I il n'y a plus d'aldéhyde : il a été oxydé en acide carboxylique par l'oxydant en excès. La présence de cet acide carboxylique ne peut pas être prouvée par des tests simples ; en particulier, un test au papier-pH n'aurait aucun sens, puisque le milieu est acidifié initialement par de l'acide sulfurique.
Globalement, **dans le tube I, l'alcool primaire a été oxydé en acide carboxylique.**



2. *a) Test à la* D.N.P.H.
b) Test au réactif de Schiff.



3. *Oxydation d'alcools primaires et secondaires par du dichromate de potassium en excès.*



4. *Tests à la* D.N.P.H.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Définir les termes *groupe carbonyle, composé carbonylé, aldéhyde* et *cétone.*

2. Écrire les formules développées et nommer tous les composés carbonylés de formule brute $C_5H_{10}O$.

3. Décrire le test qui permet d'identifier un composé carbonylé.

4. Qu'observe-t-on lorsque l'on chauffe un mélange de liqueur de Fehling et de propanal ? Équilibrer l'équation de la réaction correspondante.

5. En quoi le test au nitrate d'argent ammoniacal consiste-t-il ? Quels sont les couples rédox mis en jeu dans ce test ?

6. Le butanal peut-il être oxydé par les ions permanganate en milieu acide ? Si oui, équilibrer la réaction rédox.
Même question pour la butanone.

7. Décrire l'expérience dite *de la lampe sans flamme.* Parmi les composés suivants, quels sont ceux avec lesquels il est inutile de tenter cette expérience : propanol-1 ; propanol-2 ; propanal ; propanone ; acide propanoïque ; propanediol-1,3 ?

8. Équilibrer l'équation de la déshydrogénation catalytique du butanol-1.

9. Équilibrer la réaction mise en jeu dans les alcootests.

10. Décrire l'action des ions dichromate en milieu acide, lorsqu'ils sont :
a) en défaut,
b) en excès,
sur les alcools des trois classes. Préciser les tests qui permettent d'identifier la nature des produits de ces oxydations.

11. Comparer les potentiels standard des couples rédox mis en jeu lorsque l'on fait agir un excès d'ions dichromate en milieu acide sur du méthanol.

12. L'étiquette d'un flacon indique qu'il contient un mélange de butanol-1 et de butanol-2. Comment procéder pour vérifier cette indication ?

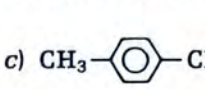
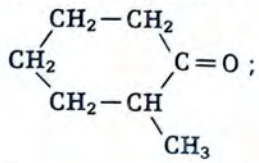
1 A Formules.

Écrire la formule développée des composés suivants : propanal ; méthyl-3 butanal ; phényl-2 hexanol-2 ; phényl-1 butanone-2 ; diméthyl-2,4 pentanone-3 ; cyclohexanone ; benzaldéhyde.

2 A Nomenclature.

Nommer les composés suivants :

a) $(CH_3)_2CHCHO$; *b)* $CH_3(CH_2)_4COCH_2CH_3$;

c)  ; *d)*  ;

e) $(C_2H_5)_3CCOCH_3$; *f)* $OCH-CH_2-CH_2-CHO$.

Corrigé.

3 A Réactions de composés oxygénés à quatre atomes de carbone.

Parmi les composés suivants, quels sont ceux qui peuvent participer aux réactions indiquées ? Compléter le tableau par des croix.

	réactions						
	estérification	une seule oxydation ménagée	deux oxydations ménagées successives	réduction du $AgNO_3$ ammoniacal	réaction avec la D.N.P.H.	déshydrogénation catalytique	expérience *de la lampe sans flamme*
butanol-1							
butanol-2							
butanal							
butanone							
acide butanoïque							

4 A Obtention de composés oxygénés.

On souhaite fabriquer, par oxydation ménagée, les composés ci-dessous. Pour chacun d'entre eux, préciser le (ou les) composé(s) de départ possible(s) et les conditions opératoires à respecter pour obtenir le composé voulu de façon majoritaire.

a) C_6H_5-CHO ; *b)* $CH_3-CO-C_6H_5$;

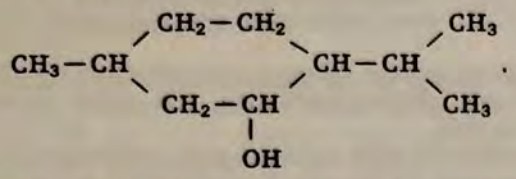
c) $CH_3-(CH_2)_4-COOH$;

d) $HOOC-CH_2-COOH$; *e)* $(C_2H_5)_2CH-CHO$.

www.biblio-sciences.org

5 A B — Un alcool rafraîchissant. ★

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



1° Quel est son nom systématique, sachant que le groupe $-CH(CH_3)_2$ peut être appelé *isopropyle* ?

2° Quel est le produit de l'oxydation ménagée du menthol ? Écrire l'équation-bilan de la réaction du dichromate de potassium sur le menthol.

3° Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec le réactif de Schiff ? avec la D.N.P.H. ?

4° À partir de 90 g de menthol, on a obtenu, par action du dichromate de potassium en excès, 75 g de produit. Quel est le rendement de la réaction ?

Corrigé.

6 A B — Alcool aromatique. ★

1° Un composé organique *A* ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ; sa masse molaire est 108 g . mol^{-1} . L'étude de ses propriétés indique la présence d'un noyau aromatique et d'une fonction alcool.
Représenter la formule développée de l'alcool *A*. Donner sa classe et son nom.

2° On fait réagir *A* sur du permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient alors un produit *B* qui rosit le réactif de Schiff et qui présente des propriétés réductrices. Écrire la formule développée de *B*. À quelle famille organique *B* appartient-il ? Quel est son nom ?

3° Le produit *B*, laissé à l'air libre, s'oxyde en présence de lumière et donne lentement naissance à un produit blanc cristallisé *C*. À quelle famille organique *C* appartient-il ? Quel est son nom ?
Comment appelle-t-on une réaction qui nécessite de la lumière pour s'effectuer ? Donner un exemple.

Corrigé.

7 A — Produits de l'oxydation des pentanols. ★

On dispose de deux composés organiques de même formule brute $C_5H_{10}O$. L'un, noté *X*, est obtenu par oxydation du pentanol-3, l'autre, noté *Y*, par l'oxydation ménagée du pentanol-1.

1° Qu'appelle-t-on *oxydation ménagée* ? Citer un oxydant couramment utilisé pour oxyder les alcools. Donner les formules de *X* et de *Y*.

2° Indiquer ce que l'on observe lorsque *X* et *Y* sont soumis aux réactifs suivants :
a) dinitro-2,4 phénylhydrazine en solution ;
b) liqueur de Fehling à chaud ;
c) nitrate d'argent ammoniacal.
Justifier brièvement.

3° Donner la formule développée des produits dérivés de *X* et de *Y* éventuellement obtenus aux questions *2° b)* et *2° c)*.

8 A B — Oxydation ménagée en phase gazeuse. ★

On procède, en phase gazeuse sur du cuivre porté au rouge, à l'oxydation par le dioxygène d'une masse *m* de propanal. On dissout dans l'eau le produit obtenu et l'on complète à 100 cm^3 . On prélève 10 cm^3 de cette solution et il faut verser 11 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1} pour atteindre l'équivalence.

1° Quel corps obtient-on à partir de l'oxydation ménagée du propanal ? Écrire les équations des différentes réactions mises en jeu.

2° Quelle est la masse de propanal oxydé, en admettant que la réaction d'oxydation utilisée est quantitative ?

9 A B — Identification d'un corps organique. ★

Un flacon contient un corps pur *A*, liquide, de nature inconnue. On se propose de déterminer la nature de *A*. Pour cela, on réalise quelques expériences dont on note les résultats :
— une solution aqueuse de *A* peut être considérée comme un isolant ;
— le sodium réagit sur *A* en produisant un dégagement de dihydrogène ;
— par oxydation ménagée de *A*, en présence de dichromate de potassium, on obtient un corps qui rosit le réactif de Schiff.
On admettra que les molécules de *A* ne comportent ni liaison multiple, ni ramification de chaîne, ni cycle.

1° Quelle est la nature de *A* ?

2° Pour identifier le corps *A*, il reste à connaître le nombre *n* d'atomes de carbone contenus dans une molécule de *A*. À cette fin, on oxyde une masse *m* = 10 g de *A* par un excès d'oxydant. On obtient alors un corps *B* qui réagit avec la soude.
On atteint l'équivalence acido-basique après avoir versé 0,135 ℓ de solution de soude à 1 mol . ℓ^{-1} dans une solution aqueuse contenant la masse de *B* obtenue, par oxydation, à partir de 10 g de *A*. En déduire la masse molaire de *A*, puis sa formule développée. Quel est son nom ?

Corrigé.

10 A B — Oxydation chromique. ★

Le dichromate de potassium en milieu acide oxyde le propanol-2 en propanone. Écrire les couples rédox, puis l'équation de la réaction rédox correspondante. Quel volume *V* d'une solution acidifiée de dichromate de potassium à 0,1 mol . ℓ^{-1} faut-il utiliser pour oxyder complètement 1 g de propanol-2 ?

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

11 A — Identification de divers $C_3H_xO_y$. ★

(Sujet du Bac D, Paris 1986.)

1° On possède cinq flacons contenant les produits notés *A*, *B*, *C*, *D* et *E*, tous différents. On ne connaît pas le nom des cinq produits, mais on sait que :

— chaque produit est un corps pur et sa molécule ne contient que trois atomes de carbone, des atomes d'hydrogène, des atomes d'oxygène ;

— la chaîne carbonée ne comporte pas de liaison multiple ;

— parmi ces cinq produits, il y a deux alcools.

On réalise une oxydation ménagée des produits *A* et *B* par le dichromate de potassium en milieu acide et on obtient les résultats suivants : *A* conduit à *C* ou *D*, alors que *B* conduit uniquement à *E*.

Cette expérience est-elle suffisante pour reconnaître les cinq produits *A*, *B*, *C*, *D* et *E*? Justifier la réponse (un seul argument suffit).

2° Pour préciser les résultats précédents, on utilise le *réactif de Tollens* (nitrate d'argent ammoniacal). On constate que *C* est oxydé. Décrire l'expérience.

3° Identifier les cinq produits, donner leur nom et leur formule semi-développée. Écrire, en justifiant les coefficients, l'équation de la réaction d'oxydoréduction, par le dichromate de potassium en milieu acide, qui fait passer du produit *A* au produit *D*. Le couple oxydant réducteur mis en jeu dans le dichromate de potassium est $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

4° On fait réagir ensuite le produit *A* avec le produit *D*.

Écrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées. Donner le nom du produit organique obtenu. Donner rapidement les principales caractéristiques de cette réaction.

Corrigé.

12 A C — Isomérie. ★★

1° Quelle est la formule générale d'un alcool saturé à *n* atomes de carbone? d'un cycloalcool à *n* atomes de carbone?

2° Quelles sont les formules générales d'un aldéhyde et d'une cétone à *n* atomes de carbone et ne contenant pas de cycle?

3° Écrire les formules développées des onze alcools, aldéhydes ou cétones répondant à la formule brute C_4H_8O .

4° On dispose d'un corps pur *X*, liquide dans les conditions habituelles de température et de pression, répondant à la formule C_4H_8O . Afin de l'identifier, on lui fait subir les tests suivants :

a) Une solution de dichromate de potassium acidifiée réagit sur *X* : on observe l'apparition d'une coloration verdâtre.

Quelles sont les formules que l'on peut éliminer?

b) Si l'on opère avec un excès de dichromate, le test à la D.N.P.H. est négatif. Il est positif, si l'on opère avec un défaut de dichromate.

c) *X* donne un test négatif avec la D.N.P.H.

Établir la formule et le nom de *X* sachant que sa molécule ne comporte pas de cycle à trois atomes de carbone et qu'il présente deux stéréoisomères.

13 A B C — Récupération de l'argent des pellicules photographiques. ★★

Afin de récupérer l'argent contenu dans de vieilles pellicules photographiques, on peut procéder comme suit.

Les pellicules sont brûlées, puis leurs cendres, qui contiennent de l'oxyde d'argent Ag_2O et un peu de bromure d'argent AgBr , sont traitées par une solution concentrée d'ammoniac. Le mélange est filtré, et le filtrat limpide ainsi obtenu est traité à chaud par une solution aqueuse de glucose. On rappelle que le glucose $C_6H_{12}O_6$ ne comporte qu'un seul groupe caractéristique aldéhyde (voir *document* 10, *p.* 22).

1° Qu'observe-t-on lors de la dernière étape?

2° Quelle est l'opération finale qui permettra de récupérer l'argent solide seul?

3° Quels sont les divers types de réaction mis en jeu dans cette suite d'opérations?

4° Équilibrer l'équation de la réaction mettant en jeu le glucose et l'ion diammine argent (I).

5° Quelle masse minimale de glucose faut-il utiliser pour récupérer 100 g d'argent?

Corrigé.

14 A B C — Étude de l'hydratation d'un alcène. ★★

Un alcène gazeux non ramifié *A*, de densité par rapport à l'air $d = 1{,}93$, conduit, par hydratation, à un mélange de deux composés *B* et *C*. Afin de déterminer la composition de ce mélange, on procède à sa déshydrogénation catalytique, en l'absence d'air, sur du platine maintenu à 300 °C . Les composés *B'* et *C'* alors obtenus sont condensés. Le mélange liquide recueilli est partagé en deux fractions égales.

Le dixième de la première fraction est traité par un large excès de solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine ; l'ensemble des précipités jaunes de même formule brute $C_{10}H_{12}N_4O_4$ est filtré, séché et pesé : sa masse *m* est 126 g .

L'autre fraction est intégralement traitée par un large excès de liqueur de Fehling ; le précipité orange brique formé est filtré, séché et pesé : sa masse *m'* est 7,15 g .

1° Déterminer la masse molaire puis la formule et le nom de l'alcène *A*.

2° Déterminer la formule et le nom de *B* et *C* ; lequel d'entre eux est obtenu de façon majoritaire?

3° Écrire les équations des réactions de passage de *B* à *B'* et de *C* à *C'*. Pourquoi a-t-on opéré en l'absence d'air?

4° Déterminer la quantité de composés carbonylés ayant réagi lors du test à la D.N.P.H.

5° Écrire l'équation de la réaction observée avec la liqueur de Fehling. Déterminer la quantité de composé carbonylé qu'elle a consommée.

www.biblio-sciences.org

6° Déterminer les quantités des composés *B* et *C* dans le mélange issu de l'hydratation de *A*. Ces résultats confirment-ils la réponse au *2°* ?

Corrigé.

15 A B C *Détermination du degré alcoolique d'un vin.* ★★

Par distillation d'un mélange de 10 mℓ de vin et 200 mℓ de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100 cm^3 d'un distillat qui contient tout l'éthanol de l'échantillon de vin étudié.
Dans un erlenmeyer, on mélange 20 cm^3 d'une solution à 0,2 mol . ℓ^{-1} de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 10 cm^3 du distillat précédent. Après une demi-heure, la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromate, qui sont ici en excès, est terminée. Le mélange est alors dilué dans 100 cm^3 d'eau distillée et les ions dichromate restant sont dosés, à l'aide d'une solution à 1 mol . ℓ^{-1} de sulfate de fer (II), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé pour 15,8 cm^3 de solution de fer (II). Sachant que les deux réactions mettent en jeu les couples CH_3COOH/CH_3CH_2OH, $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+}, répondre aux questions suivantes.

1° Écrire les équations des réactions rédox ; déterminer la quantité d'ions dichromate dosés par les ions Fe (II) ; calculer la quantité d'ions dichromate introduits initialement.

2° Déterminer la quantité d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé. Calculer la concentration en éthanol dans le vin étudié.

3° Calculer le degré alcoolique du vin. Ce degré est défini dans le *document* 9, *p.* 10.

Donnée :
Masse volumique de l'éthanol : 790 kg . m^{-3}.

Corrigé.

16 A B C *Alcootest.* ★★

Un conducteur absorbe 0,6 ℓ d'une boisson alcoolisée contenant de l'éthanol à 2 mol . ℓ^{-1}. Il devrait attendre environ trois heures avant de reprendre la route, afin que l'alcool, qui est passé dans son sang pendant la digestion, ait été suffisamment éliminé par oxydation dans le foie et que son alcoolémie soit ainsi inférieure au taux maximal de 0,8 g . ℓ^{-1} toléré par la loi.

1° Calculer le degré alcoolique (voir *définition, doc.* 9 *p.* 10) de la boisson absorbée par le conducteur.

2° Sachant que le volume moyen de sang d'un adulte est 5 ℓ et que 10 % de l'alcool absorbé passe dans le sang, calculer l'alcoolémie du conducteur, environ une heure après qu'il ait bu (période d'alcoolémie maximale).

3° Le conducteur reprend la route. Lors d'un contrôle de gendarmerie, il doit « souffler dans le ballon ». Dans l'alcootest, un tube de verre gradué de 8 cm de long contient un mélange sulfochromique imprégnant un gel de silice. L'alcoolémie limite de 0,8 g . ℓ^{-1} correspond à un virage de l'alcootest sur une longueur de 4 cm.

Qu'appelle-t-on mélange sulfochromique ?

Qu'observe-t-on lorsque l'air expiré, chargé de vapeurs d'alcool, traverse le tube ? Équilibrer l'équation de la réaction correspondante.

Quelle est l'alcoolémie du conducteur, sachant qu'il a fait virer l'alcootest sur 5 cm ? Un dosage plus précis doit alors être effectué sur une prise de sang ; le principe de ce dosage est étudié dans le *protocole opératoire, p.* 37.

Donnée :
Masse volumique de l'éthanol : 0,79 g . cm^{-3}.



Alcootest.

www.biblio-sciences.org

Conseil de résolution

☛ Ne pas chercher à utiliser la donnée de la masse de *A* (20 g) avant la dernière question.

1 **1°** L'alcène $R-CH=CH_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique. Quels sont les deux composés susceptibles d'être obtenus ?

2° Pratiquement, on considère qu'un seul composé se forme. Soit *A* ce composé. On fait réagir 20 g de *A* dans une solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé *B* obtenu, de masse molaire $M = 58\ g \cdot mol^{-1}$, donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. En déduire la nature de *B* et de *A*. Écrire leur formule développée et donner leur nom.

3° Écrire l'équation de la réaction entre *A* et l'ion dichromate.

4° Quel volume minimal de solution de dichromate de concentration $C = 1\ mol \cdot \ell^{-1}$ faut-il utiliser pour que la totalité du composé *A* soit oxydée ?

(*Sujet du Bac C-E*, 1987.)

Conseils de résolution

☛ La classe de l'alcool *B* (à cinq atomes de carbone) permet de préciser la forme de la chaîne carbonée commune à *A*, *B*, *B'* et *D*.

☛ Travailler en quantité de matière.
Remarque : Le rendement de 8 % n'est pas réaliste : expérimentalement, il est bien plus faible !

2 **1°** Un alcène *A* subit une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools *B* et *B'* (*B* en quantité prépondérante). Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier.
B et *B'* sont mis en présence d'un oxydant : *B* n'est pas oxydé alors que *B'* s'oxyde en un composé *D* qui réagit avec le réactif de Schiff. Préciser la classe des deux alcools *B* et *B'* ; en déduire la formule de l'alcène *A* sachant que celui-ci contient cinq carbones.
Le rendement global des opérations de passage de *A* à *D* est 8 %. Calculer la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10 g de *D*.

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

(*Sujet du Bac C-E*, Lille 1986.)

Conseils de résolution

☛ Pour la question 1°, équilibrer la réaction de combustion de *A*. Travailler en quantité de matière.

☛ La question 4° permet de confirmer la valeur de *n*, puisque l'oxydation ménagée conserve le squelette carboné de *A*.

3 Soit un corps *A* de formule brute $C_nH_{2n}O$.
1° L'oxydation complète de 1 g de *A* donne 2,45 g de dioxyde de carbone. Déterminer *n*.

2° Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, *A* donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses sur la nature de *A* ?

3° Le composé *A* donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Conclusion ?

4° En milieu acide, *A* est oxydé par le permanganate de potassium et donne l'acide méthyl-2 propanoïque. En déduire la nature et la formule développée du corps *A* ; quel est son nom ?

(*Sujet du Bac C-E*, Nice 1984.)

www.biblio-sciences.org

1. Dosage des sucres dans un jus d'orange

Les composés sucrés (oses) du jus d'orange sont :
— le saccharose de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$;
— le glucose et le fructose, isomères de formule $C_6H_{12}O_6$, présents en quantités équimolaires.
Le glucose comporte un groupe aldéhyde ; le fructose comporte un groupe cétone mais, en milieu basique, le fructose se transforme très rapidement en glucose. Le saccharose n'est pas réducteur mais, en milieu acide et à chaud, il s'hydrolyse totalement suivant la réaction d'équation :

$$\underset{\text{saccharose}}{H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Un premier dosage du « glucose libre » (glucose + fructose) dans le jus de fruit non traité, suivi d'un second dosage du « glucose total » après hydrolyse du saccharose, permet de déterminer la concentration des trois oses. Ces deux dosages sont réalisés avec de la liqueur de Fehling préalablement étalonnée.

Manipulation

Presser deux oranges ; filtrer le jus ; préparer 100 mℓ d'une solution A en diluant exactement cinq fois une partie de ce jus ; conserver le reste du jus.

1° Étalonnage de la liqueur de Fehling

Dans un erlenmeyer, introduire 20 mℓ de liqueur de Fehling et deux grains de pierre ponce. Porter à ébullition douce, puis verser lentement à la burette une solution « étalon » de glucose de concentration $C_0 = 10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}, tout en maintenant une douce ébullition. La solution se décolore progressivement au fur et à mesure que se forme un précipité. Poursuivre l'introduction du glucose jusqu'à la décoloration totale de la solution (un excès de glucose provoque l'apparition d'une légère coloration jaune en solution). Soit V_1 le volume alors versé.

2° Dosage du « glucose libre » de la solution A

Opérer exactement comme précédemment mais en remplaçant, dans la burette, la solution « étalon » de glucose par la solution A. Soit V_2 le volume de solution A versé à la décoloration.

3° Hydrolyse du saccharose

Dans un erlenmeyer, introduire 20 mℓ de jus d'orange filtré, 20 mℓ d'eau distillée, puis, avec précaution, 1 mℓ d'acide chlorhydrique concentré. Placer le mélange au bain-marie et le maintenir à 70 °C maximum pendant un quart d'heure en agitant de temps en temps. Refroidir le mélange, puis neutraliser l'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution de soude à 1 mol.ℓ^{-1}. Verser le tout dans une fiole jaugée de 100 mℓ et compléter jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée. Soit B cette solution.

4° Dosage du « glucose total » de la solution B

Opérer comme lors des précédents dosages, mais cette fois avec la solution B dans la burette. Soit V_3 le volume de solution B versé à la décoloration de la liqueur de Fehling.

Questions

1. Après avoir filtré le jus d'orange, comment procéder pour préparer la solution A ? Nommer le matériel utilisé.
2. Comment procéder pour préparer 500 mℓ de la solution étalon de glucose (le glucose pur est un solide) ?
3. Que contient la liqueur de Fehling ? Cette solution est-elle acide, basique ou neutre ? Quelle est sa couleur ?
4. Donner la formule et le nom du précipité qui se forme. Préciser sa couleur.
5. En notant le glucose sous la forme simplifiée RCHO, équilibrer l'équation de la réaction de dosage.
6. En remarquant que, lors des trois dosages, on utilise la même quantité de liqueur de Fehling, établir les relations liant V_1, V_2, V_3, C_0, C_A et C_B, où C_A et C_B représentent respectivement les sommes des concentrations en glucose et fructose dans les solutions A et B.

www.biblio-sciences.org

7. Des mesures ont donné $V_1 = 15$ mℓ et $V_2 = 18{,}7$ mℓ. Déterminer C_A, puis les concentrations en glucose et en fructose dans le jus d'orange filtré.

8. À quelle dilution globale de jus d'orange filtré la solution B correspond-elle ?

9. Le troisième dosage a donné $V_3 = 12{,}5$ mℓ. Déterminer C_B. Calculer la concentration en saccharose dans le jus d'orange filtré. Présenter tous les résultats sous la forme d'un tableau.

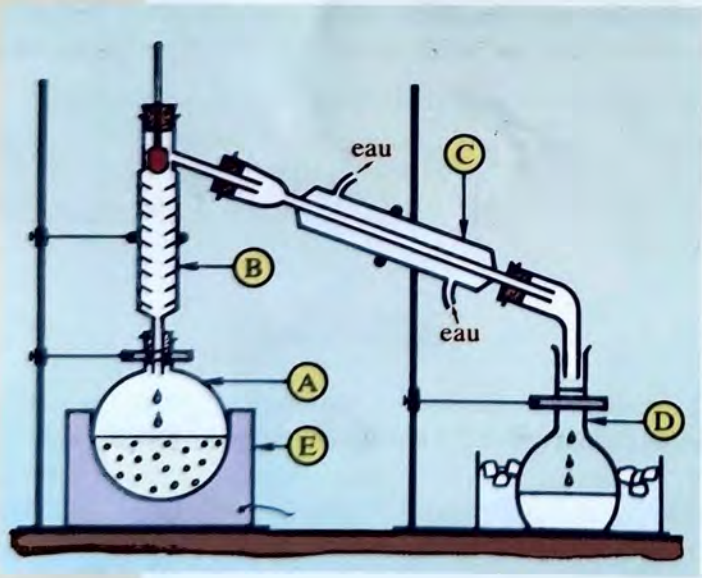
2. Détermination de la teneur en alcool d'un punch

Un punch a été préparé en mélangeant du rhum blanc (à 40 % d'éthanol en volume), du sirop de sucre de canne et du jus de citron vert qui contient de l'acide ascorbique, ou vitamine C. Afin de déterminer sa teneur en alcool, on procède aux opérations suivantes.

Manipulation

Extraction de l'éthanol du punch par distillation

Le montage utilisé est représenté ci-dessous :



Dans le ballon A, on introduit : 20 cm^3 de punch, 200 cm^3 d'eau distillée et quelques billes de verre. On porte ce mélange à ébullition et on recueille, goutte à goutte dans D, environ 50 cm^3 de distillat. Puis on complète D avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, ce qui correspond à un volume total de 250 cm^3. La solution incolore ainsi obtenue, notée S, contient tout l'éthanol de l'échantillon de punch étudié.

Questions

1. Nommer les matériels repérés sur le schéma par les lettres C, D et E.
2. Quel est le rôle de la colonne B dite *colonne de Vigreux* ?
3. Quel est le rôle des billes de verre introduites dans A ?
4. Pourquoi a-t-on placé D dans un mélange eau-glace ?
5. Pourquoi faut-il extraire l'éthanol du punch avant de le doser, par oxydation, à l'aide d'un mélange sulfochromique ?

Manipulation

Oxydation de l'éthanol par un excès d'ions dichromate en milieu acide

Dans un grand erlenmeyer, introduire $V_1 = 10$ cm^3 de la solution S, puis $V_2 = 20$ cm^3 d'une solution de dichromate de potassium à $C_2 = 0{,}12$ mol$\cdot\ell^{-1}$. Ajouter enfin avec précaution, et tout en agitant, environ 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré (à environ 18 mol$\cdot\ell^{-1}$) ; veiller à ce que la température ne dépasse pas 50 °C. Boucher l'erlenmeyer et laisser évoluer le mélange environ 20 min en agitant de temps en temps. Pendant ce temps, effectuer les tests complémentaires suivants : préparer quatre tubes à essais contenant chacun 1 cm^3 de solution de dichromate de potassium et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré, puis ajouter environ 2 cm^3 de l'un des liquides suivants : rhum blanc, sirop de sucre de canne, jus de citron vert, solution S. Tiédir ces mélanges tout en les agitant.

On constate qu'ils finissent tous par prendre, plus ou moins rapidement, une teinte verdâtre.

www.biblio-sciences.org

Questions

6. Pourquoi faut-il prendre des précautions lors de l'ajout de l'acide concentré ?

7. Pourquoi faut-il éventuellement refroidir le mélange et boucher l'erlenmeyer pendant les vingt minutes d'attente ?

8. Dans l'erlenmeyer, les ions dichromate sont introduits en quantité connue mais en excès par rapport à l'éthanol ; pourquoi ? Écrire l'équation de la réaction. Si les ions dichromate étaient introduits en défaut, qu'observerait-on ? Pourquoi ?

9. Justifier l'obtention de la teinte verdâtre lors des quatre tests complémentaires. Ces réponses sont-elles en accord avec la réponse à la question 5 ?

Manipulation

Dosage des ions dichromate restant

Dans l'erlenmeyer, rajouter environ 100 cm^3 d'eau distillée et dix gouttes de solution de diphénylamine sulfonate de baryum (indicateur coloré rédox). Le mélange prend une teinte violet foncé. Doser ce mélange à l'aide d'une solution contenant des ions Fer (II) à la concentration $C_3 = 0{,}50\ mol \cdot \ell^{-1}$, que l'on verse jusqu'à ce que le mélange vire au vert. Le volume alors versé est $V_3 = 9{,}0\ cm^3$.

Questions

10. À l'aide de quel matériel ajoute-t-on la solution de fer (II) ?

11. Le diphénylamine sulfonate de baryum est un indicateur coloré rédox, car ses formes oxydées et réduites sont de teintes différentes.
L'une de ces formes est incolore ; laquelle ?
Quelle est la couleur de l'autre forme ? Justifier.

12. Équilibrer l'équation de la réaction rédox entre les couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu acide. Quelles caractéristiques une réaction utilisée pour un dosage doit-elle présenter ?

13. Déterminer la quantité d'ions dichromate dosés (ces ions sont ceux qui, introduits en excès, n'ont pas réagi avec l'éthanol lors de l'étape précédente).

14. Déterminer la quantité d'éthanol présent dans les V_1 cm^3 de la solution S étudiée. En déduire la quantité totale d'alcool contenue dans les 20 cm^3 de punch. Déterminer la teneur en alcool du punch, exprimée en concentration molaire volumique, puis en degré alcoolique, c'est-à-dire le volume, exprimé en $m\ell$, d'éthanol pur contenu dans 100 $m\ell$ de punch.

Données :

Masse volumique de l'éthanol : 0,79 $kg \cdot dm^{-3}$.

couple rédox	E° (V)
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33
CH_3COOH/CH_3CHO	−0,12
CH_3CHO/CH_3CH_2OH	0,19
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,68
acide gluconique/glucose	≈ 0
Ox/Réd (acide ascorbique)	0,13
Ox/Réd de l'ion diphénylamine sulfonate	0,84

3. Détermination de l'alcoolémie sanguine

Afin de déterminer avec précision l'alcoolémie d'un conducteur qui a provoqué un accident, il faut doser l'alcool effectivement présent dans son sang. En effet, l'alcootest ne donne qu'une valeur approximative de l'alcoolémie. Après une prise de sang, on procède aux opérations suivantes.

Manipulation

Distillation

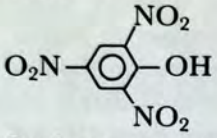
Dans un ballon contenant environ 50 cm^3 d'une solution saturée d'acide picrique, on introduit lentement et en agitant un volume $V_1 = 10\ cm^3$ de sang. L'acide picrique permet d'isoler l'éthanol des autres substances réductrices présentes dans le sang. Après avoir introduit 2 ou 3 billes de verre dans le ballon, on lui adapte une colonne de distillation dont la paroi interne est hérissée de pointes de verre (colonne de Vigreux). Au sommet de la colonne, un thermomètre permet de suivre l'évolution de la température, au niveau du départ latéral de la

www.biblio-sciences.org

colonne, des vapeurs qui sont condensées dans un réfrigérant à eau, puis recueillies dans une fiole jaugée de 50 cm^3. Les premières gouttes de distillat apparaissent lorsque la température en haut de colonne atteint environ 78 °C. On poursuit la distillation jusqu'à ce que la température en haut de colonne soit bien stabilisée à 100 °C. On recueille ainsi approximativement 30 cm^3 d'un distillat incolore qui contient tout l'alcool de l'échantillon de sang étudié.

Questions

1. Nommer le matériel le mieux adapté à la mesure des volumes d'acide picrique et de sang prélevés.

2. L'acide picrique de formule  est un dérivé du phénol C_6H_5OH. Quel est son nom en nomenclature systématique ?
Écrire la formule des groupes caractéristiques des acides carboxyliques et des alcools. Quel est celui qui est présent dans la formule de l'acide picrique ? Diriez-vous pour autant que l'acide picrique est un acide carboxylique ? un alcool ? Justifier.

3. Faire un schéma le plus précis possible du montage en cours de distillation.

Manipulation

Dosage

On complète jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée, la fiole jaugée contenant le distillat. Soit *A* cette solution. Le dosage de cette solution se fait en trois étapes :

1re étape : Dans un erlenmeyer, on introduit $V_2 = 20\ cm^3$ de solution *A* et $V_3 = 20\ m\ell$ de solution sulfochromique à $C_3 = 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$ (la quantité d'ions dichromate est telle que ceux-ci soient en excès par rapport à l'éthanol). L'erlenmeyer est bouché et placé pendant trente minutes sur un agitateur magnétique.

2e étape : Au mélange précédent, on ajoute environ 20 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à environ 0,1 $mol \cdot \ell^{-1}$; on agite pendant une minute ; le mélange prend une teinte brune.

3e étape : On dose le diiode formé lors de l'étape précédente à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium à $C_4 = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$. Soit $V_4 = 16{,}4\ m\ell$ le volume versé à l'équivalence de ce dosage.

Données : Masse volumique de l'éthanol : 0,79 $kg \cdot \ell^{-1}$.

couple	E° (V)
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33
I_2/I^-	0,54
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0,08
CH_3COOH/CH_3CH_2OH	0,03

Questions

4. Qu'entend-t-on par *solution sulfochromique* ?

5. Lors du mélange de la solution *A* avec le mélange sulfochromique, la température s'élève. Pourquoi ? Pourquoi faut-il boucher l'erlenmeyer après le mélange ? Pourquoi faut-il attendre trente minutes dans la première étape ?

6. Écrire les demi-équations rédox puis l'équation-bilan de la réaction observée dans la première étape.

7. Quels sont les couples rédox mis en jeu dans la deuxième étape ? Équilibrer l'équation de la réaction rédox observée dans la deuxième étape.

8. Équilibrer la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate dans la troisième étape.
Quel indicateur coloré de fin de réaction peut-on utiliser pour déterminer plus aisément le changement de couleur à l'équivalence ?
Calculer la quantité de diiode dosée par les ions thiosulfate.

9. Sachant que ce diiode a été formé, dans la deuxième étape, par oxydation des ions iodure par les ions dichromate en excès qui n'ont pas réagi avec l'éthanol dans la première étape, calculer la quantité d'éthanol présente initialement dans le volume V_2 de solution *A*.

10. Calculer la quantité totale d'éthanol contenue dans le volume V_1 de sang prélevé ; en déduire l'alcoolémie, exprimée en $g \cdot \ell^{-1}$, du conducteur.

www.biblio-sciences.org



Les composés pharmaceutiques sont presque tous issus de réactions mettant en jeu des acides carboxyliques ou des dérivés de ces acides.

Chimie organique

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

Les fonctions* acide carboxylique, ester *et* amide *sont présentes dans la plupart des molécules du monde vivant, animal ou végétal. Elles interviennent dans de très nombreux composés organiques de synthèse, des matières plastiques les plus courantes aux médicaments les plus élaborés.
Les* chlorures d'acyles *et* anhydrides d'acides *n'existent que très exceptionnellement à l'état naturel. En revanche, leur très grande réactivité en fait d'excellents intermédiaires de synthèse.

www.biblio-sciences.org

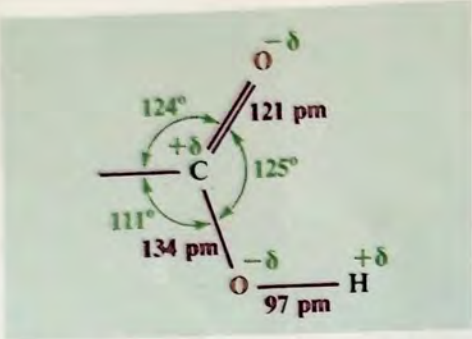
1 Acides carboxyliques RCOOH

1.1 *Définition ; structure du groupe carboxyle*

Dans le chapitre précédent, nous avons rencontré des acides carboxyliques comme terme ultime de l'oxydation ménagée des alcools primaires et des aldéhydes ; rappelons la définition et les caractéristiques de ces acides carboxyliques.

Un acide carboxylique est un composé qui présente le groupe caractéristique carboxyle $-C(=O)-O-H$.

La formule générale des acides carboxyliques est donc : $R-C(=O)-O-H$.



1. *Structure géométrique du groupe carboxyle.*

Dans le groupe carboxyle, l'atome de carbone, dit *carbone fonctionnel*, est trigonal : ses trois voisins se trouvent dans le même plan que lui (*doc.* 1) ; sa tétravalence est assurée par une double liaison avec un atome d'oxygène et par deux liaisons simples, l'une avec un groupe —OH, l'autre avec un atome d'hydrogène ou de carbone. Remarquons que les liaisons sont polarisées conformément aux électronégativités des atomes (l'oxygène est plus électronégatif que le carbone et l'hydrogène). L'atome de carbone fonctionnel peut être relié à :

— un atome d'hydrogène ; c'est le cas du *seul* acide méthanoïque H—COOH ;

— une chaîne carbonée saturée alkyle R— ; c'est le cas, par exemple, de l'acide propanoïque CH_3-CH_2-COOH (*doc.* 2*a*) ;

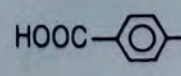
— une chaîne carbonée insaturée ; c'est le cas, par exemple, de l'acide oléique $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$;

— un noyau benzénique ; c'est le cas, par exemple, de l'acide benzoïque C_6H_5-COOH (*doc.* 2*b*).

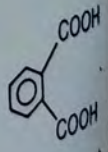
Certains composés peuvent présenter **plusieurs groupes carboxyle :** ce sont des **polyacides.**

Exemples :

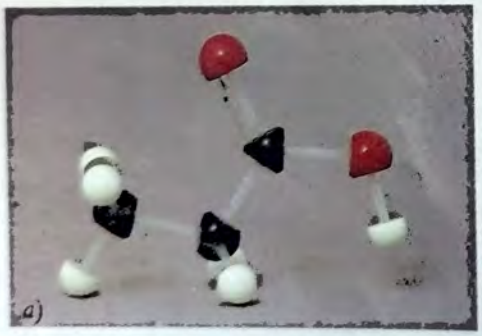
— l'acide éthanedioïque, ou acide oxalique : HOOC—COOH ;
— l'acide hexanedioïque, ou acide adipique : $HOOC-(CH_2)_4-COOH$;
— l'acide benzène dicarboxylique-1,4 (ou acide téréphtalique) :



— l'acide benzènedicarboxylique-1,2, ou acide orthophtalique :



Ces trois diacides carboxyliques sont utilisés dans la synthèse de polyamides et de polyesters industriellement très importants.



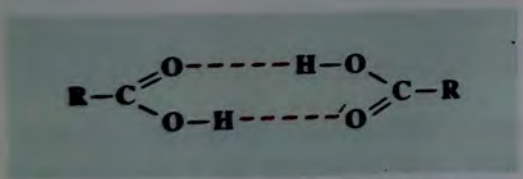


2. *a) Modèle éclaté de la molécule d'acide propanoïque.*
b) Modèle compact de la molécule d'acide benzoïque.

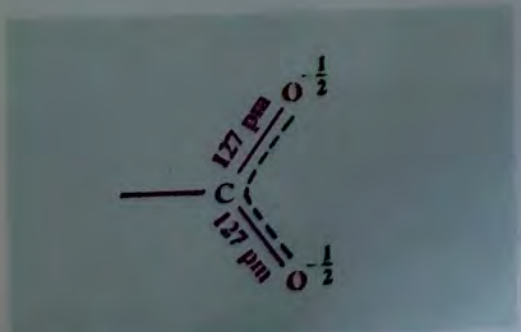
www.biblio-sciences.org



3. *Le fruit du palmier à huile fournit des huiles riches en esters de l'acide palmitique.*



4. *Liaisons hydrogène entre molécules d'acide carboxylique.*



5. *Structure de l'anion carboxylate.*
La structure électronique réelle de l'anion carboxylate $RCOO^-$ fait apparaître une **délocalisation de quatre électrons** *sur l'ensemble du groupe carboxylate, de sorte que la charge négative globale est partagée entre les deux atomes d'oxygène.*

1.2 *Nomenclature*

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

Exemple : l'acide butanoïque : $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$.

Lorsque le squelette carboné est ramifié, la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe carboxyle ; elle est numérotée à partir du carbone fonctionnel. L'indice de position de celui-ci étant nécessairement égal à 1, il ne doit pas être précisé.

Exemples :

— l'**acide** méthyl-3 butanoïque : $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}OOH$;

— l'**acide** diéthyl-2,3 pentanoïque : $CH_3-CH_2-\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}O_2H)-\overset{3}{C}H(CH_2-CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$.

Remarques

- Dans ce second exemple, notons qu'il existe une chaîne carbonée plus longue (à six atomes de carbone), mais que, ne comportant pas d'atome de carbone fonctionnel, elle ne peut être considérée comme la chaîne principale.
- Certains anciens noms, qui traduisent l'origine des acides, sont encore couramment employés. Ainsi, l'acide méthanoïque est aussi appelé *acide formique*, car il fut obtenu pour la première fois par distillation de fourmis. De même, l'acide éthanoïque doit son appellation d'*acide acétique* au nom latin du vinaigre *(acetum)* dont il est le principal constituant.
- Les **acides dits** *gras* sont des acides carboxyliques à longue chaîne linéaire, saturée ou non ; ils sont obtenus à partir de corps gras et, à l'instar de l'acide palmitique (*doc.* 3) $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$, sont plus connus sous leurs noms triviaux.

1.3 *Propriétés physiques*

À la température ordinaire, les monoacides carboxyliques saturés sont des liquides, d'odeur désagréable, lorsqu'ils comportent moins de neuf atomes de carbone. Ils sont solides et presque inodores lorsque leur chaîne est plus importante. Leurs températures de fusion et d'ébullition relativement élevées, ainsi que la solubilité dans l'eau des premiers d'entre eux, sont dues, comme pour les alcools, à l'existence de liaisons hydrogène (*doc.* 4).

1.4 *Acidité des acides carboxyliques*

- Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques sont acides ($pH < 7$ à 25 °C). Elles peuvent être dosées par des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium grâce à la réaction de dosage, d'équation :

$$R-C(=O)-O-H + OH^- \longrightarrow R-C(=O)-O^- + H_2O .$$

ion carboxylate (*doc.* 5)

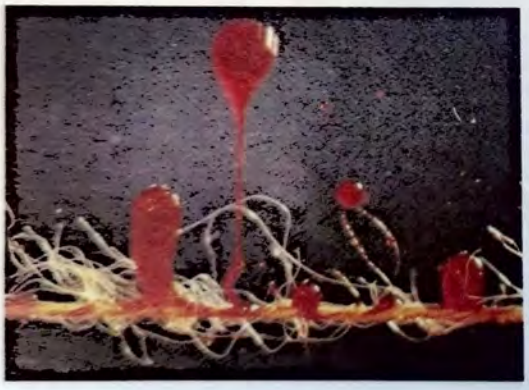
Ces réactions sont étudiées en détail dans les *chapitres* 7 à 10.

www.biblio-sciences.org

Hydrophile : du grec *udôr* : eau, et *philos* : ami ; qui a des affinités pour l'eau ; contraire de hydrophobe.
Lipophile : du grec *lipos* : graisse ; qui a des affinités pour les graisses ; contraire de lipophobe.



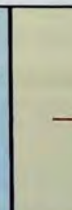
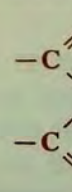
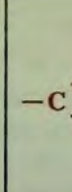
6. *Modèle compact du palmitate de sodium, composé présent dans de nombreux savons* (●).



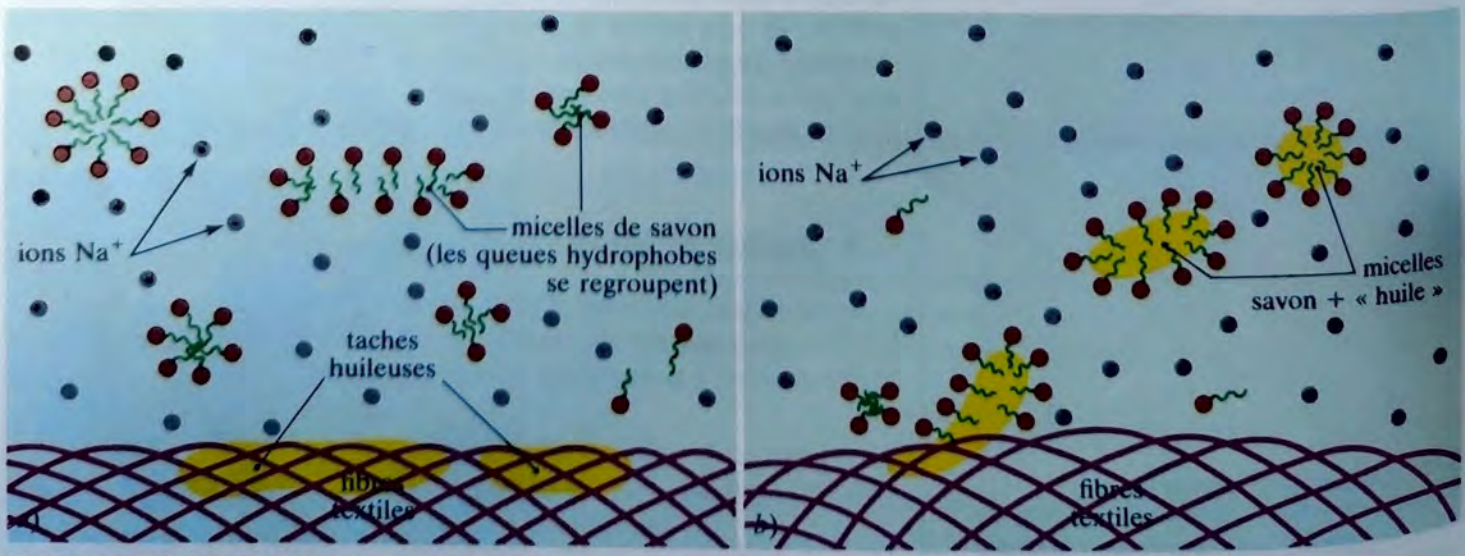
• Grâce à leur charge négative, les anions carboxylate interagissent plus facilement avec l'eau que ne peuvent le faire les molécules d'acide carboxylique. Cette propriété est utilisée dans les **savons**, qui sont des **carboxylates de sodium ou de potassium correspondant à des acides gras à longue chaîne carbonée** (comportant 16 à 18 atomes de carbone).
Un savon permet la « dissolution » dans l'eau d'espèces organiques normalement insolubles dans l'eau. En effet, il peut interagir à la fois avec l'eau grâce à sa *tête hydrophile*, le groupe carboxylate, et avec les substances huileuses grâce à sa *queue lipophile*, la longue chaîne carbonée (*doc.* 6). Il se forme alors des *micelles* dont la pellicule de surface est constituée par le savon qui entoure une gouttelette de la substance huileuse hydrophobe (*doc.* 7).

1.5 *Composés dérivés des acides carboxyliques*

Bien qu'assez répandus dans la nature, les acides carboxyliques et les ions carboxylate ont peu d'applications directes importantes autres que les savons, les bougies et le vinaigre (acide éthanoïque). Ils servent essentiellement à la **synthèse de dérivés dans lesquels le groupe —OH est remplacé par divers groupes —Z :**

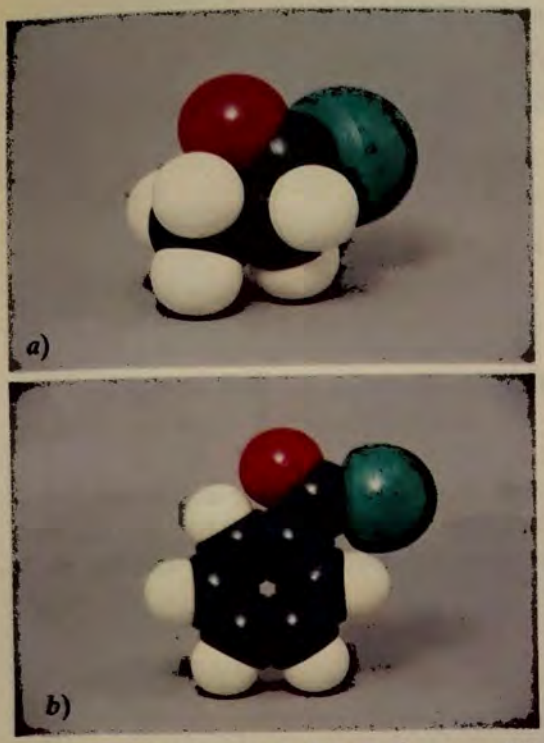
groupe caractéristique				
nom du dérivé	chlorure d'acyle	anhydride d'acide	ester	amide

Les applications des esters, polyesters, amides et polyamides sont innombrables ; nous en verrons quelques-unes dans les *paragraphes* 4 et 5 et dans le *chapitre* 4.

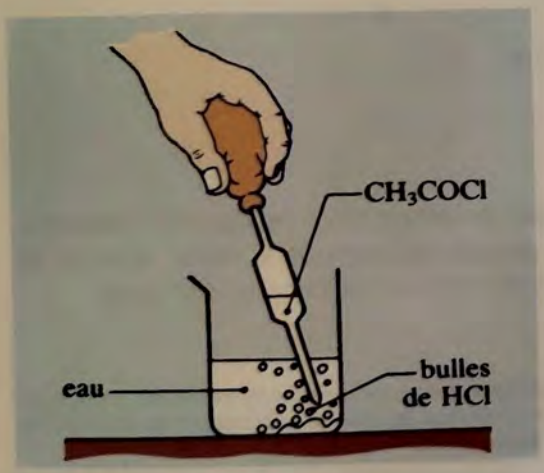


7. **En haut :** *Action d'un détergent : élimination des graisses prises dans les fils d'un textile.*
En bas : *a) L'eau savonneuse arrive au contact d'un textile souillé de taches huileuses.*
b) La formation de micelles savon + huile permet de décoller la substance huileuse de la fibre textile à laquelle elle adhérait.

www.biblio-sciences.org



8. *a) Modèle compact du chlorure de propanoyle.*
b) Modèle compact du chlorure de benzoyle.



9. *Hydrolyse d'un chlorure d'acyle.*



10. *L'étiquette de ce flacon de chlorure de benzoyle précise les dangers que présente le produit : corrosif, inflammable et irritant.*

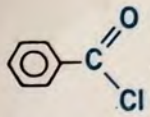
2 Chlorures d'acyle RCOCl

2.1 *Nomenclature*

Le nom d'un chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant : le mot acide est remplacé par l'expression **chlorure de** et la terminaison -oïque par la **terminaison -oyle.**

Exemples :

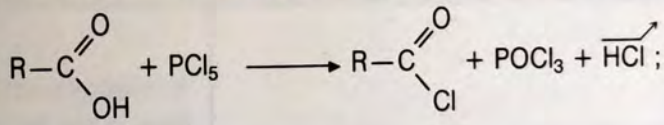
— le **chlorure de** propan**oyle** (*doc.* 8*a*) : $CH_3-CH_2-C(=O)-Cl$;

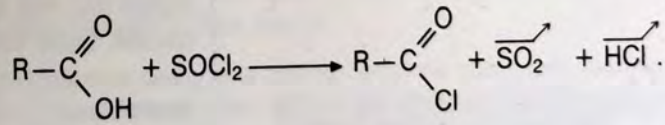
— le **chlorure de** benz**oyle** (*doc.* 8*b*) :  .

Remarques
- L'ancien nom *(chlorure d'acétyle)* du chlorure d'éthanoyle CH_3-COCl est encore très usité.
- Le chlorure de méthanoyle HCOCl, trop instable, n'est pas utilisable.

2.2 *Préparation*

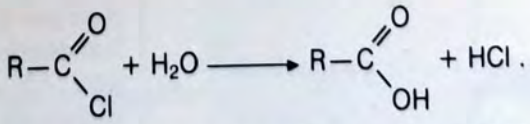
Pour remplacer le groupe hydroxyle de l'acide carboxylique par un atome de chlore, on utilise un **agent chlorurant** tel que le pentachlorure de phosphore **PCl_5** ou le chlorure de thionyle **$SOCl_2$** . Les équations-bilans de ces réactions sont :





2.3 *Propriétés*

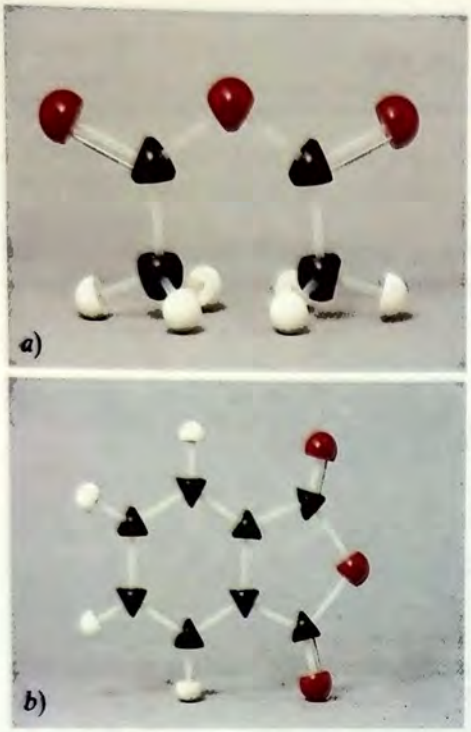
- Les principaux chlorures d'acyle sont liquides à la température ordinaire. **Ils réagissent sur l'*eau* de façon rapide, totale, exothermique** et souvent violente ; cette **hydrolyse** conduit à l'acide correspondant et s'accompagne d'un dégagement de chlorure d'hydrogène (*doc.* 9) :



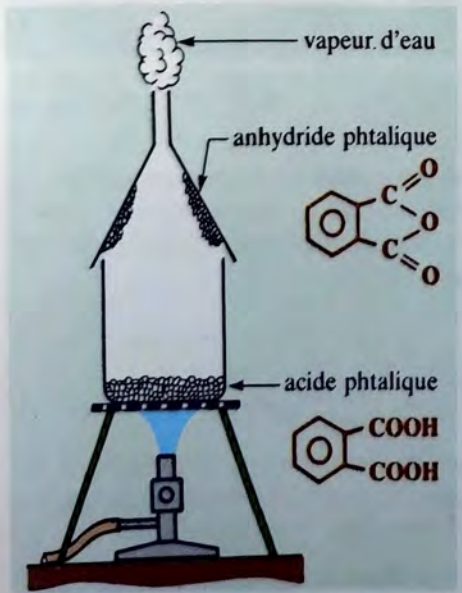
C'est cette réaction sur l'eau qui rend les chlorures d'acyle lacrymogènes et très irritants pour les muqueuses et la peau ; il convient donc de ne les manipuler que sous la hotte et avec du matériel sec, des gants et des lunettes (*doc.* 10).

- **Les chlorures d'acyle sont très réactifs ;** ils permettent de synthétiser facilement des esters (voir *paragraphe* 4.3) et des amides (voir *paragraphe* 5.2). Cependant, leur coût de fabrication est tel qu'ils ne sont guère utilisés à l'échelle industrielle que pour quelques synthèses pharmaceutiques.

www.biblio-sciences.org



11. *a) Modèle de la molécule d'anhydride éthanoïque.*
b) Modèle de la molécule d'anhydride phtalique.

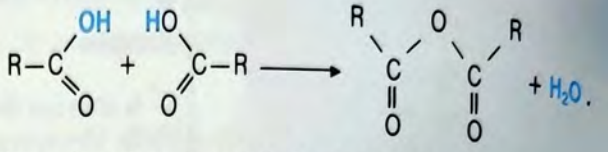


12. *Par déshydratation intramoléculaire, l'acide benzènedicarboxylique-1,2 (ou acide orthophtalique) conduit à l'anhydride phtalique.*

3 Anhydrides d'acides $(RCO)_2O$

3.1 *Nomenclature*

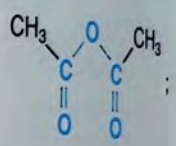
Un anhydride d'acide résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide :



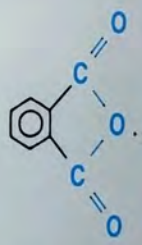
L'anhydride contient donc **deux fois la chaîne carbonée de l'acide** dont il provient et **deux atomes de carbone fonctionnels.** Son nom s'obtient simplement en remplaçant le mot acide par anhydride dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.

Exemples :

— L'anhydride éthanoïque, ou acétique (*doc.* 11*a*) :



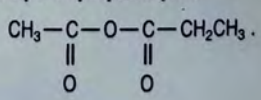
— l'anhydride phtalique (*doc.* 11*b*) :



Dans le cas de l'anhydride phtalique, la déshydratation est dite *intramoléculaire*, puisqu'elle met en jeu les deux groupes carboxyle de la même molécule de diacide. Cette réaction intramoléculaire conduit à la formation d'un cycle.

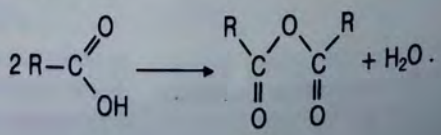
Remarque

Il existe des anhydrides dits *mixtes*, dont les deux chaînes carbonées sont différentes. Leurs noms dérivent de ceux des deux acides dont ils comportent les chaînes carbonées. Il en est ainsi, par exemple, de l'**anhydride éthanoïque et propanoïque :**



3.2 *Préparation*

Bien que la déshydratation intramoléculaire soit possible par simple chauffage si l'on désire préparer certains anhydrides cycliques comme l'anhydride phtalique (*doc.* 12), il faut généralement utiliser en plus un déshydratant tel que le décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10}. Ce corps capte l'eau en donnant divers acides phosphoriques dont H_3PO_4.
Dans tous les cas, avec ou sans déshydratant, le bilan de la réaction de synthèse de l'anhydride se résume à :



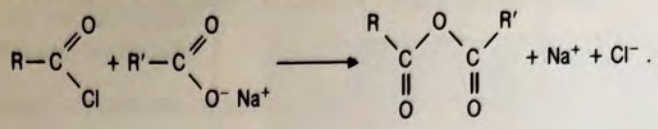
www.biblio-sciences.org



13. *Les peintures et enduits contiennent des plastifiants qui sont des résines glycérophtaliques.*

Remarque

Les anhydrides mixtes s'obtiennent de façon détournée par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium, chacun apportant l'une des deux chaînes carbonées de l'anhydride mixte :



3.3 *Propriétés*

• Liquides ou solides à la température ordinaire, les anhydrides d'acide sont, eux aussi, irritants. Leur réaction avec l'eau, relativement lente, provoque le retour à l'acide. L'équation de cette **hydrolyse** s'écrit :



• Comme les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide permettent la synthèse d'esters et d'amides avec de bons rendements. Les utilisations industrielles de l'anhydride phtalique pour fabriquer les *résines glycérophtaliques* (*doc.* 13) ou de l'anhydride éthanoïque pour fabriquer l'*aspirine* sont très importantes.

4 Esters RCOOR'

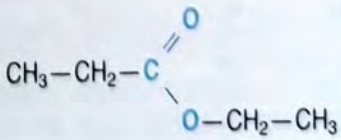
4.1 *Nomenclature*

Rappelons la nomenclature des esters, déjà étudiée en classe de Première. Le nom d'un ester comporte deux parties :

— la première partie désigne la chaîne carbonée contenant l'atome de carbone du groupe caractéristique ; elle dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison -oïque par la **terminaison -oate** ;

— la seconde partie désigne la chaîne liée au groupe caractéristique par un atome d'oxygène ; elle est nommée en tant que **radical alkyle**..

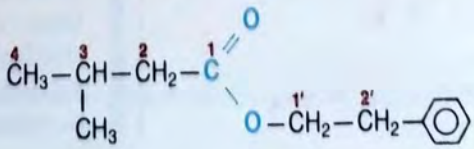
Exemple :

le propan**oate** d'éth**yle** (*doc.* 14) : 

En cas de ramifications, rappelons que les deux chaînes sont numérotées à partir du groupe caractéristique.

Exemple :

le méthyl-3 butan**oate** de phényl-2' éth**yle** :

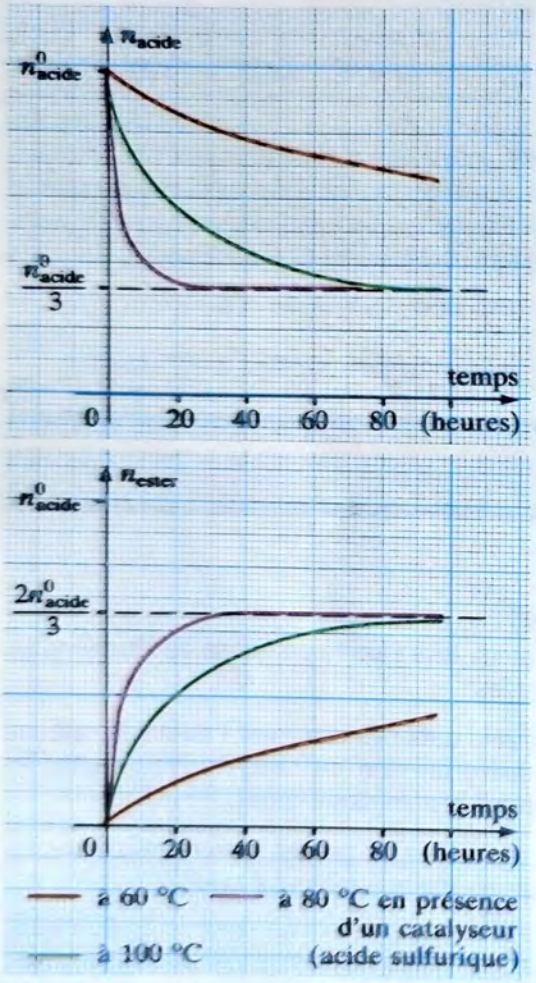




14. *Modèle éclaté de la molécule de propanoate d'éthyle.*

 www.biblio-sciences.org

estérification : acide + alcool → ester + eau				
	acide	alcool	ester	eau
initialement	n_a^0	n_a^0	0	0
à la date t	$n_a(t)$	$n_a(t)$	$n_a^0 - n_a(t)$	$n_a^0 - n_a(t)$
à l'équilibre	$\frac{n_a^0}{3}$	$\frac{n_a^0}{3}$	$\frac{2n_a^0}{3}$	$\frac{2n_a^0}{3}$



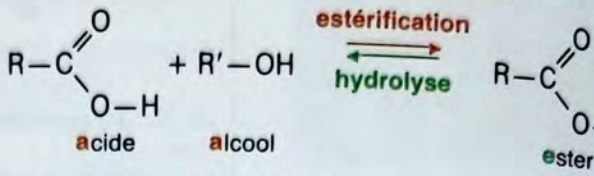
15. Tableau : *Évolution des quantités de matière au cours de l'estérification.*

Courbes : *Évolution en fonction du temps des quantités d'acide éthanoïque, n_{acide}, et d'éthanoate d'éthyle, n_{ester}, dans un mélange initialement équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque.*

4.2 *Estérification-hydrolyse*

• ***Étude générale de l'équilibre d'estérification-hydrolyse***

Rappelons les principales caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters, déjà étudiées en classe de Première :



• L'étude de l'évolution (*doc.* 15) d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool montre que :

— **L'estérification est une réaction très lente :** il faut plus de 150 heures de chauffage à 100 °C pour que la composition du mélange soit constante dans le temps.

— **L'estérification est une réaction limitée :** la transformation de l'acide et de l'alcool en ester et en eau n'est pas complète.

Si le mélange initial comporte { *n* moles d'acide éthanoïque, *n* moles d'éthanol,

le mélange final contient à peu près { *n*/3 moles d'acide éthanoïque, *n*/3 moles d'éthanol, 2*n*/3 moles d'éthanoate d'éthyle, 2*n*/3 moles d'eau.

— **La limite d'estérification est indépendante de la température,** car la réaction est athermique. Une élévation de la température permet seulement d'atteindre plus rapidement cette limite.

— **La présence d'un catalyseur ne modifie pas la limite de l'estérification;** elle permet toutefois de l'atteindre plus rapidement (voir *chapitre* 14).

• De même, l'étude de l'évolution (*doc.* 16) d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau montre que :

— **L'hydrolyse est une réaction lente.**

— **L'hydrolyse est une réaction limitée :**

si le mélange initial est formé de { *n* moles d'éthanoate d'éthyle, *n* moles d'eau,

le mélange final contient à peu près { *n*/3 moles d'acide éthanoïque, *n* 3 moles d'éthanol, 2*n*/3 moles d'éthanoate d'éthyle, 2*n*/3 moles d'eau.

— **La limite de l'hydrolyse est indépendante de la température.**

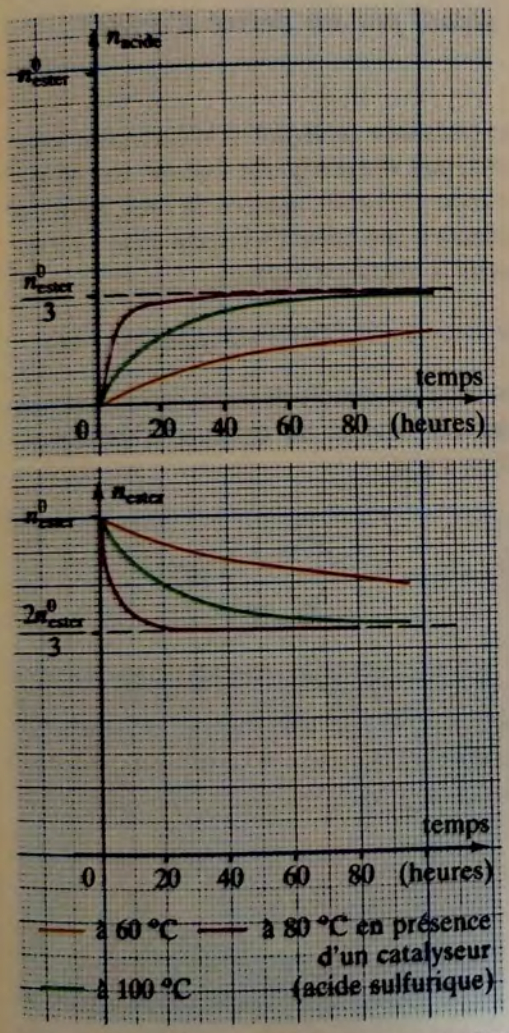
— **La présence d'un catalyseur ne modifie pas la limite de l'hydrolyse ;** elle permet toutefois de l'atteindre plus rapidement.

• Cette double étude montre que :

L'état final obtenu est le même, que l'on parte d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ou d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau. Dans l'état final, les quatre corps coexistent : c'est un état d'équilibre chimique, car les deux réactions d'estérification et d'hydrolyse, inverses l'une de l'autre, se produisent simultanément et se compensent parfaitement.

www.biblio-sciences.org

hydrolyse : ester + eau → acide + alcool				
	ester	eau	acide	alcool
initialement	n_e^0	n_e^0	0	0
à la date t	$n_e(t)$	$n_e(t)$	$n_e^0 - n_e(t)$	$n_e^0 - n_e(t)$
à l'équilibre	$\frac{2n_e^0}{3}$	$\frac{2n_e^0}{3}$	$\frac{n_e^0}{3}$	$\frac{n_e^0}{3}$



16. Tableau : *Évolution des quantités de matière au cours de l'hydrolyse.*

Courbes : *Hydrolyse d'un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau : évolution en fonction du temps des quantités d'ester et d'acide carboxylique.*

La réaction d'estérification-hydrolyse est dite ***réversible*** ou *renversable*, ce qui est rappelé par la **double flèche** dans l'écriture de l'équation-bilan :

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

- ***Facteurs influant sur la composition de l'état d'équilibre***

Composition du mélange initial

Le *tableau* ci-dessous montre l'influence de la composition du mélange initial sur la composition à l'état d'équilibre des réactions d'estérification-hydrolyse.
Un excès de l'un des réactifs permet de transformer plus totalement le réactif en défaut ; aussi utilise-t-on généralement en excès le réactif le moins coûteux.

		Mélange initial			mélange à l'équilibre		
quantité de matière (moles)	acide carboxylique	5	1	1	4,05	0,33	0,05
	alcool	1	1	5	0,05	0,33	4,05
	ester et eau	0	0	0	0,95	0,66	0,95

Nature de l'acide carboxylique ou de l'alcool

Pour des mélanges de même composition initiale, on constate que **la composition molaire du mélange à l'équilibre ne dépend que très peu de la nature de l'acide** utilisé ; en revanche, **elle dépend considérablement de la classe de l'alcool** mis en jeu.

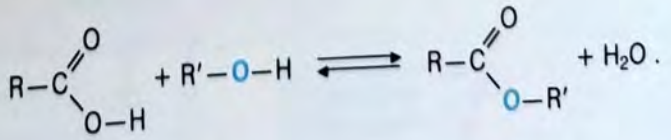
On constate en effet que, pour un mélange initial d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool, la quantité d'ester à l'équilibre est :

— de 0,66 mol pour un alcool primaire ;

— de 0,60 mol pour un alcool secondaire ;

— de 0,05 mol pour un alcool tertiaire.

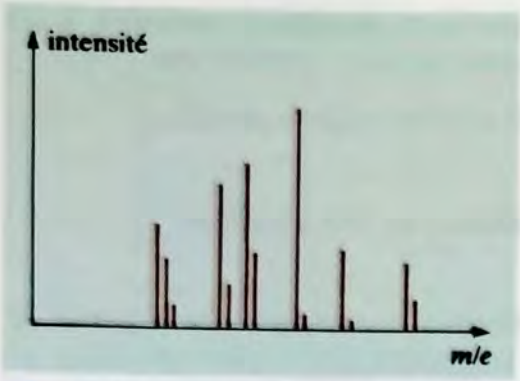
Cette très nette différence entre les alcools primaires et secondaires, d'une part, et les alcools tertiaires, d'autre part, est due à l'existence de deux mécanismes réactionnels différents. Sans entrer dans le détail de ces mécanismes, signalons que **dans le cas des alcools primaires** (et secondaires) la liaison simple C—O de l'alcool n'est pas rompue ; en effet, **l'atome d'oxygène de l'alcool se retrouve dans l'ester** toujours lié à la chaîne carbonée provenant de l'alcool. Pour le prouver, on procède au *marquage isotopique* de l'alcool, c'est-à-dire que l'on prépare un alcool enrichi en isotope ^{18}O, et on le fait réagir sur un acide carboxylique non marqué ; on isole l'ester formé, puis, à l'aide de son spectre de masse (*doc.* 17, *p.* 48), on détermine sa teneur en isotope ^{18}O. On constate ainsi que seul l'ester est enrichi en cet isotope, ce qui permet de préciser l'équation de la réaction :



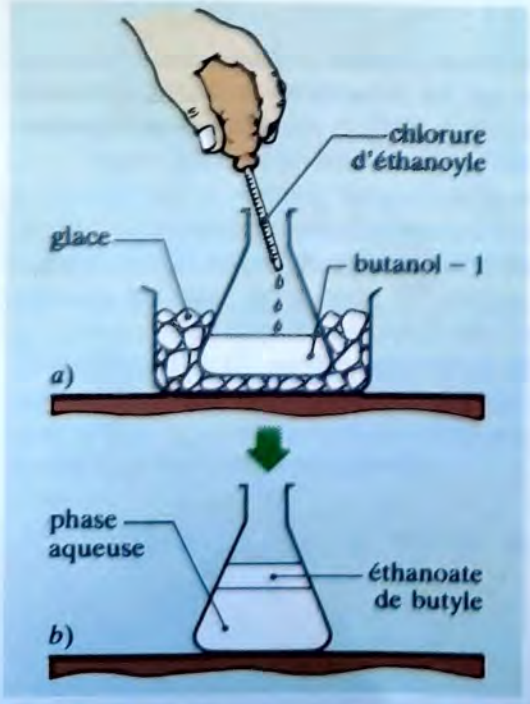
Remarque

Avec les alcools tertiaires, les deux atomes d'oxygène de l'ester proviennent tous les deux de l'acide carboxylique.

www.biblio-sciences.org



17. *Aspect d'un spectre de masse.*
Un échantillon du composé étudié est vaporisé dans une enceinte où règne un vide poussé ; les molécules sont bombardées par des électrons très rapides. Elles donnent naissance à divers ions que l'on trie en les soumettant à des champs électriques et magnétiques : la séparation s'effectue suivant le rapport m/q entre la masse m et la charge q des ions. Les divers types d'ions sont recueillis et décomptés : l'intensité de chaque pic est proportionnelle au nombre d'ions collectés.



18. *Préparation de l'éthanoate de butyle.*

Élimination de l'ester ou de l'eau

Afin d'éviter que la réaction d'hydrolyse ne vienne limiter le rendement d'une estérification, on peut empêcher le contact entre l'ester et l'eau formés en éliminant l'un d'entre eux du mélange réactionnel. La *fiche expérimentale* 1, *p.* 54, décrit la **séparation de l'ester par distillation au fur et à mesure de sa formation.** Ceci n'est possible que si sa température d'ébullition est inférieure à celle de l'eau, mais aussi à celles de l'alcool et de l'acide carboxylique dont il provient. Dans les autres cas, on devra éliminer l'eau à l'aide d'un dispositif plus compliqué ou, mieux, procéder à l'estérification de l'alcool non plus avec un acide carboxylique mais avec l'un de ses dérivés plus réactifs : le chlorure d'acyle ou l'anhydride d'acide.

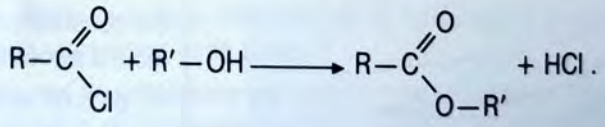
4.3 *Estérification d'un alcool par un dérivé d'acide*

• *Par un chlorure d'acyle*

Dans un erlenmeyer placé dans un cristallisoir contenant de la glace pilée, introduisons environ 10 mℓ de butanol-1, puis versons goutte à goutte, tout en agitant, 5 mℓ de chlorure d'éthanoyle (*doc.* 18) ; enfin, ajoutons de l'eau, agitons et laissons décanter. La phase supérieure a une odeur de banane mûre : il s'agit d'éthanoate de butyle, obtenu suivant la réaction d'équation :

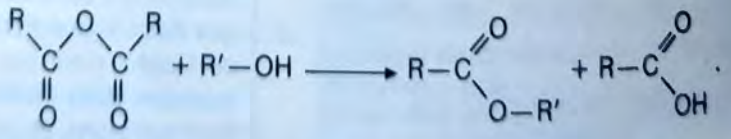
$$CH_3COCl + CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3 + HCl\,.$$

Les chlorures d'acyle réagissent avec les alcools de façon rapide, totale et très exothermique, pour donner un ester et du chlorure d'hydrogène.
L'équation générale de cette réaction s'écrit :

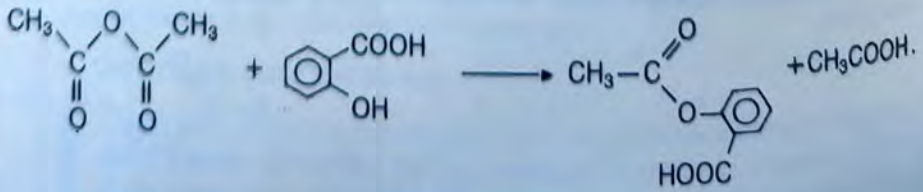


• *Par un anhydride d'acide*

Les anhydrides d'acide sont moins réactifs que les chlorures d'acyle, mais nettement plus que les acides ; en effet, ils réagissent à température modérée (50 °C) avec les alcools pour former un ester et l'acide dont ils dérivent, suivant la **réaction totale** d'équation :



La *fiche expérimentale* 2, *p.* 54, décrit une importante application industrielle de cette réaction, la préparation de l'*aspirine* (*doc.* 19), suivant la réaction d'équation :



anhydride éthanoïque — acide salicylique — acide acétyl-salicylique (aspirine)

www.biblio-sciences.org



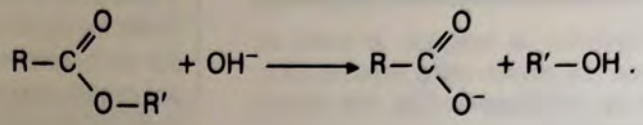
19. *Boîtes d'aspirine.*

Remarque

L'acide salicylique agit ici comme un alcool, grâce au groupe hydroxyle —OH de sa fonction phénol. Précisons que les phénols ne sont pas estérifiables par les acides carboxyliques mais le sont par leurs dérivés.

4.4 *Saponification des esters*

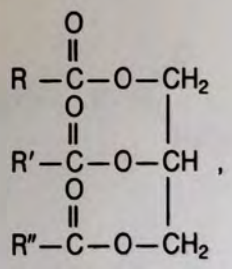
La réaction de *saponification*, action des ions hydroxyde OH^- sur un ester, conduit à un alcool et un anion carboxylate, suivant la réaction d'équation :



Cette réaction, bien que **lente**, est **totale**.

Contrairement à la réaction d'hydrolyse qui conduit à un état d'équilibre chimique où coexistent les quatre constituants, la réaction de saponification est totale : elle se poursuit jusqu'à disparition du réactif en défaut, car elle n'est pas limitée par une réaction qui se produirait en sens inverse.

Le mot *saponification* provient du latin *sapo,* savon, mélange de cendre et de suif. Il traduit bien la principale utilisation de cette réaction, dans **la fabrication de savons à partir de corps gras**, ces derniers étant des esters naturels.
Les corps gras sont constitués à 95 % par des **triesters du propanetriol-1,2,3, ou glycérol, et d'acides gras.** Leur formule générale est donc :



où R, R′ et R″ sont des chaînes carbonées non ramifiées possédant de 4 à 22 atomes de carbone et éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons C=C .

Les huiles sont plus riches en triesters d'acides insaturés, tandis que les graisses sont plus riches en triesters d'acides saturés ; aussi passe-t-on d'une huile végétale liquide, à température ambiante, à une margarine par hydrogénation au moins partielle des insaturations (*doc.* 20 et 21).



20. *L'hydrogénation partielle de l'huile de tournesol conduit à une margarine.*

formule	nom	% dans l'huile de tournesol	% dans le suif de mouton
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	acide palmitique	7	21
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	acide stéarique	4	34
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide oléique	26	29
$CH_3(CH_2)_4(CH=CH-CH_2)_2(CH_2)_6COOH$	acide linoléique	61	4

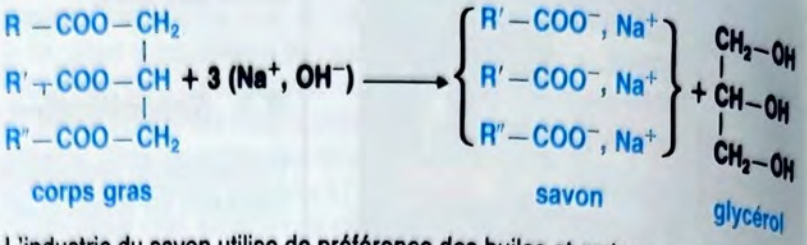
21. *Formules des principaux acides gras présents dans les triesters des corps gras et pourcentages massiques de ces esters dans une huile (de tournesol) et une graisse (le suif de mouton).*

 www.biblio-sciences.org



22. *Après l'opération de relargage, le savon, en suspension dans une solution salée, riche en glycérol, est séparé par centrifugation dans cette batterie de centrifugeuses.*

La préparation d'un savon décrite dans la *fiche expérimentale* 3, *p.* 55, correspond à la réaction d'équation :

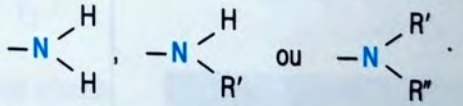


L'industrie du savon utilise de préférence des huiles et graisses non comestibles (huile de coprah, suif...) qui sont traitées en continu, à chaud et sous pression, par de la lessive de soude. Après **relargage** à l'eau salée, le savon est séparé par centrifugation (*doc.* 22) ; le glycérol récupéré à partir de la phase aqueuse sert dans l'industrie des plastifiants (résines glycérophtaliques), des cosmétiques (produits glycérinés) et des explosifs (dynamite).

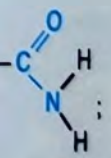
5 Amides $RCONH_2$, $RCONHR'$, $RCONR'R''$

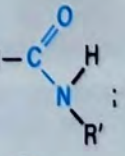
5.1 *Présentation, structure et nomenclature*

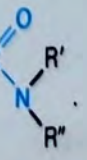
• La formule d'une amide s'obtient en remplaçant, dans celle d'un acide carboxylique, le groupe hydroxyle —OH par l'un des **groupes azotés** :

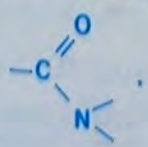


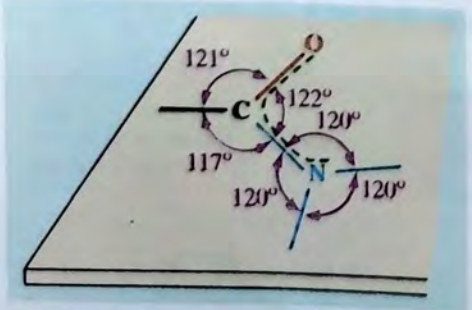
Il existe donc trois types d'amides :

— **les amides non substituées** à l'azote, de formule  ;

— **les amides monosubstituées** à l'azote, de formule  ;

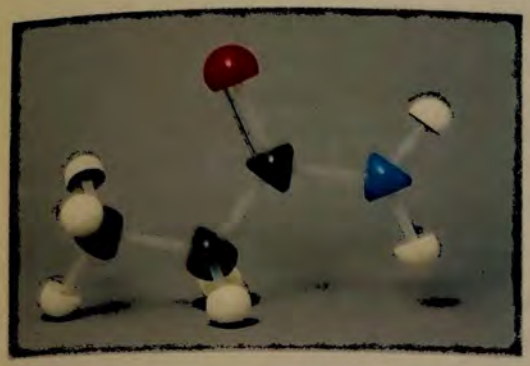
— **les amides disubstituées** à l'azote, de formule  .

Le groupe caractéristique commun à tous les types d'amides est donc :  . **Ce groupe amide est plan (*doc.* 23).**



23. *Le groupe caractéristique amide est plan. L'atome d'azote est ici, comme l'atome de carbone, trigonal.*

www.biblio-sciences.org



24. *Modèle moléculaire éclaté de la propanamide.*



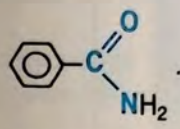
25. *Modèle moléculaire compact de la N-phényl éthanamide (ou acétanilide).*

Cette planéité, due à la délocalisation de quatre électrons sur l'ensemble des trois atomes O, C et N, est à l'origine de la bonne stabilité chimique du groupe amide qui résiste bien à l'eau et aux solutions diluées d'acides et de bases. La structure localement plane du groupe amide est très importante pour la formation des édifices macromoléculaires des polyamides naturels (polypeptides, protéines) ou synthétiques (nylons).

• Le nom des amides non substituées dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant par suppression du mot acide et remplacement de la terminaison -oïque par la **terminaison -amide.**

Exemples :

— la propan**amide** (*doc.* 24) : $CH_3-CH_2-C(=O)-NH_2$;

— la benz**amide** :  .

• Pour les amides monosubstituées et disubstituées, les noms des **groupes alkyle (ou aryle) liés à l'atome d'azote sont précédés de la lettre N et cités avant le nom de l'amide non substituée de même chaîne principale.**

Exemples :

— la **N**-phényl éthan**amide** (*doc.* 25) : $CH_3-C(=O)-NH-C_6H_5$;

— la **NN**-diméthyl méthan**amide** : $H-C(=O)-N(CH_3)_2$.

5.2 *Préparation*

• ***Par déshydratation d'un carboxylate d'ammonium***

Formellement, les amides non substituées $RCONH_2$ semblent pouvoir être préparées à partir de l'acide RCOOH et de l'ammoniac NH_3 par simple élimination d'eau. En fait, la réaction observée est une réaction acido-basique (voir *chapitre* 9) conduisant au carboxylate d'ammonium :

$$R-C(=O)-O-H + NH_3 \longrightarrow \underbrace{R-C(=O)-O^-}_{\text{carboxylate d'ammonium}} + NH_4^+ .$$

Pour passer à l'amide, il faut **chauffer fortement ce carboxylate d'ammonium afin de le déshydrater** partiellement :

$$RCOO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons R-CONH_2 + H_2O .$$

La réaction est **lente ;** elle conduit à un **état d'équilibre chimique,** du fait de l'existence de la **réaction inverse, l'hydrolyse de l'amide.** Ainsi, à 210 °C, le rendement de la réaction est de 80 % et il n'est atteint qu'au bout d'une demi-heure. Ce rendement s'améliore si l'on élimine l'eau formée.

 www.biblio-sciences.org



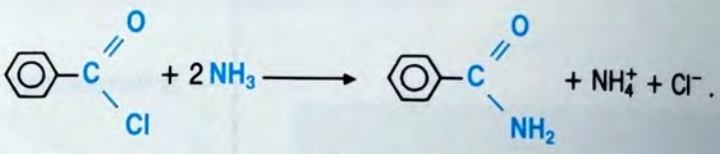
26. *Après déshydratation de l'éthanoate d'ammonium, l'éthanamide distille à 220 °C et cristallise sur les parois, dont la température est inférieure à sa température de fusion (82 °C).*

Dans un tube à essais muni d'un tube à dégagement, chauffons un peu d'éthanoate d'ammonium solide. Après fusion du solide (à 114 °C), de la vapeur d'eau se dégage, puis la distillation de l'éthanamide se produit vers 220 °C ; nous observons alors (*doc.* 26) un dépôt blanc dans le tube à dégagement et sur les parois froides d'un bécher retourné au-dessus du tube : il s'agit d'éthanamide, solide à une température inférieure à 82 °C. La réaction observée s'écrit donc :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O\,.$$

- ***À partir d'un chlorure d'acyle***

Comme dans le cas de l'estérification, l'utilisation d'un dérivé d'acide, plus réactif, permet une préparation plus facile des amides. Les réactions sont alors **rapides** et **totales**. Sous la hotte, versons goutte à goutte du chlorure de benzoyle dans une solution concentrée d'ammoniac maintenue à 0 °C (*doc.* 27). Un abondant précipité blanc de benzamide se forme immédiatement, suivant la réaction :



On obtient des **amides monosubstituées**, de la même façon, en remplaçant l'ammoniac par un composé azoté appelé **amine primaire : R—NH_2**. Par exemple :

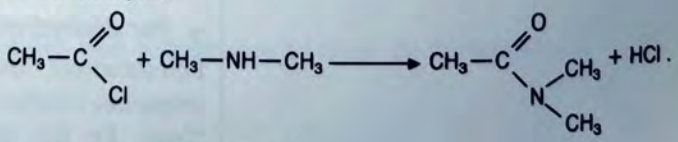


chlorure de benzoyle — éthanamine — N-éthyl benzamide

Cette réaction est utilisée pour fabriquer un polyamide : le nylon-6,6.

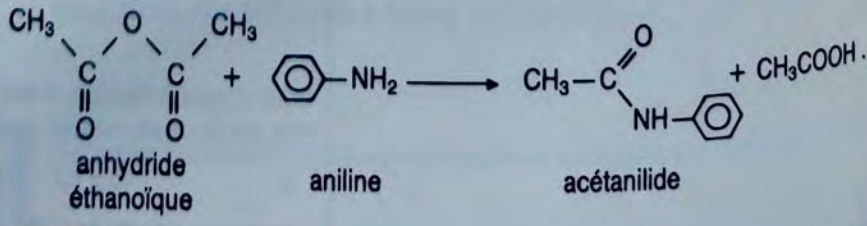
Remarque

Les **amides disubstituées** s'obtiennent, de la même façon, en utilisant une **amine secondaire** R—NH—R'. Par exemple :



- ***À partir d'un anhydride d'acide***

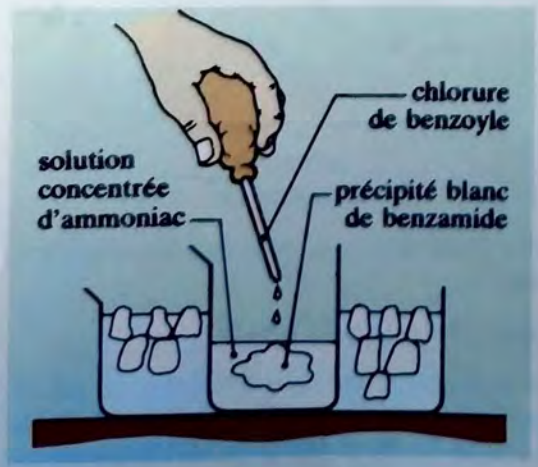
Tout en étant moins rapides qu'avec les chlorures d'acyle, les synthèses d'amides à l'aide d'anhydrides d'acide sont très utilisées, car ces réactions sont elles aussi **totales.** La *fiche expérimentale* 4, *p.* 55, décrit la synthèse de la N-phényl éthanamide (ou acétanilide), qui fut longtemps utilisée comme médicament antipyrétique (*doc.* 28). L'équation de sa synthèse s'écrit :



anhydride éthanoïque — aniline — acétanilide

Remarque

Signalons que les amines primaires R—NH_2 (ou secondaires R—NH—R') dérivent de l'ammoniac NH_3 en remplaçant un (respectivement deux) atomes d'hydrogène par un groupe alkyle (ou aryle dans l'aniline ).

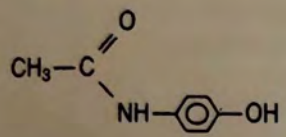


27. *Préparation de la benzamide.*

www.biblio-sciences.org



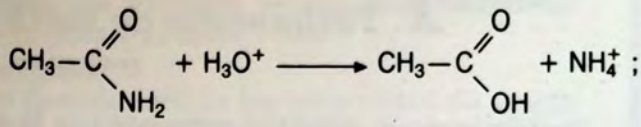
28. *Le paracétamol (N-parahydroxyphényl éthanamide) :*

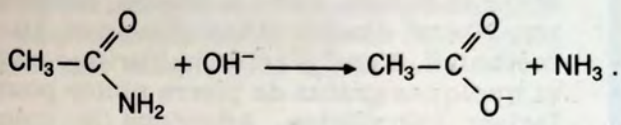


a remplacé l'acétanilide comme médicament antipyrétique et antalgique.

5.3 *Hydrolyse*

Malgré sa grande stabilité, **le groupe amide peut être détruit par chauffage prolongé soit en milieu acide, soit en milieu basique.** Ainsi obtient-on, avec l'éthanamide :

- ***en milieu acide*** 

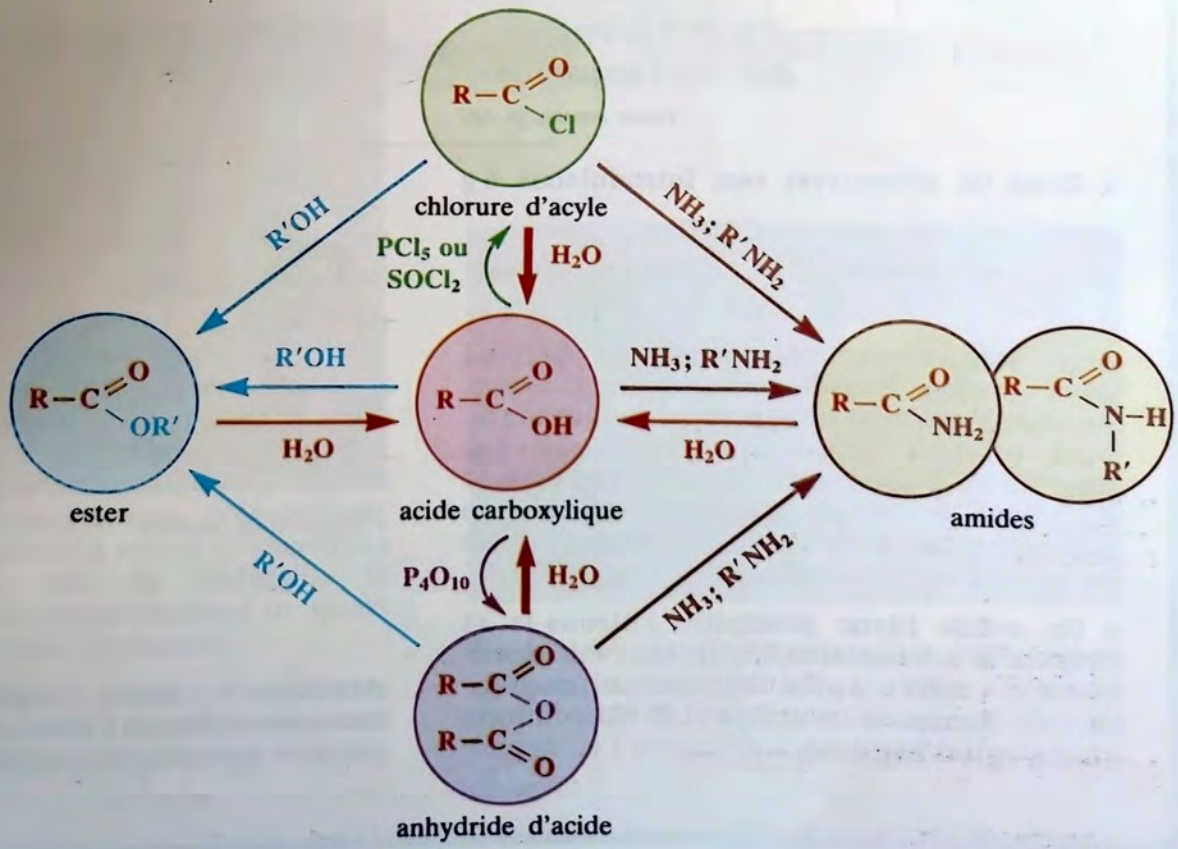
- ***en milieu basique*** 

Dans ce cas, pour régénérer l'acide carboxylique, il suffit d'ajouter au mélange un acide fort.

Bien que difficile, l'hydrolyse des amides permet de revenir aux acides carboxyliques dont elles dérivent.

6 Conclusion

Les acides carboxyliques et leurs dérivés sont des composés fondamentaux de la chimie organique tant industrielle que biologique. Les passages des uns aux autres sont donc des réactions d'un grand intérêt :



www.biblio-sciences.org

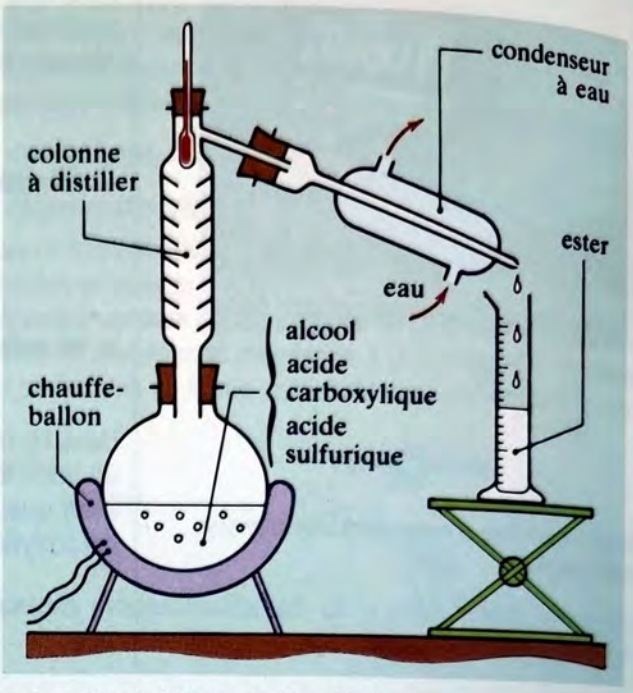
Fiches expérimentales

1 Préparation d'un ester : l'éthanoate de méthyle

(voir cours, p. 48)

- Réalisons le montage présenté par le *document* ci-contre. Dans le ballon, plaçons environ 10 cm^3 d'acide éthanoïque pur, 10 cm^3 de méthanol, 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition. Adaptons la colonne à distiller et le réfrigérant à eau, et portons le mélange à ébullition.

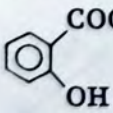
- Le liquide recueilli à l'extrémité du condenseur dégage une forte odeur. Ce liquide incolore, dont la température d'ébullition est de 57,1 °C, est de l'éthanoate de méthyle. On distille l'éthanoate de méthyle au fur et à mesure de sa préparation, de manière à empêcher son hydrolyse.



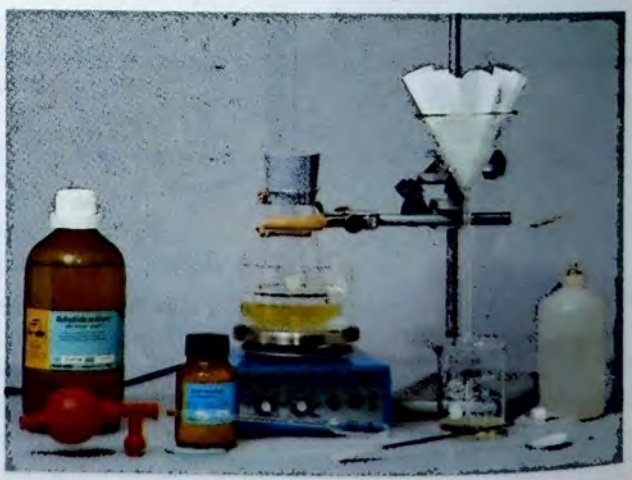
Préparation de l'éthanoate de méthyle.

2 Préparation de l'aspirine

(voir cours, p. 48)

- Dans un erlenmeyer **sec,** introduisons 5 g d'acide salicylique  et 7 cm^3 d'anhydride éthanoïque. Mélangeons, et ajoutons deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Adaptons un tube condenseur, puis maintenons pendant quinze minutes ce mélange dans un bain-marie à 60 °C-70 °C, en l'agitant de temps en temps. Laissons refroidir le mélange, puis ajoutons 100 cm^3 d'eau distillée en agitant énergétiquement.

- Un solide blanc précipite. Filtrons-le et rinçons-le à l'eau distillée froide (voir *document* ci-contre). Après séchage, la température de fusion de ce solide (135 °C) confirme qu'il s'agit d'aspirine.



Préparation de l'aspirine.

Attention ! cette aspirine n'est pas consommable en l'état : elle doit encore être purifiée très soigneusement.

www.biblio-sciences.org

3 Préparation d'un savon

(voir cours, p. 80)

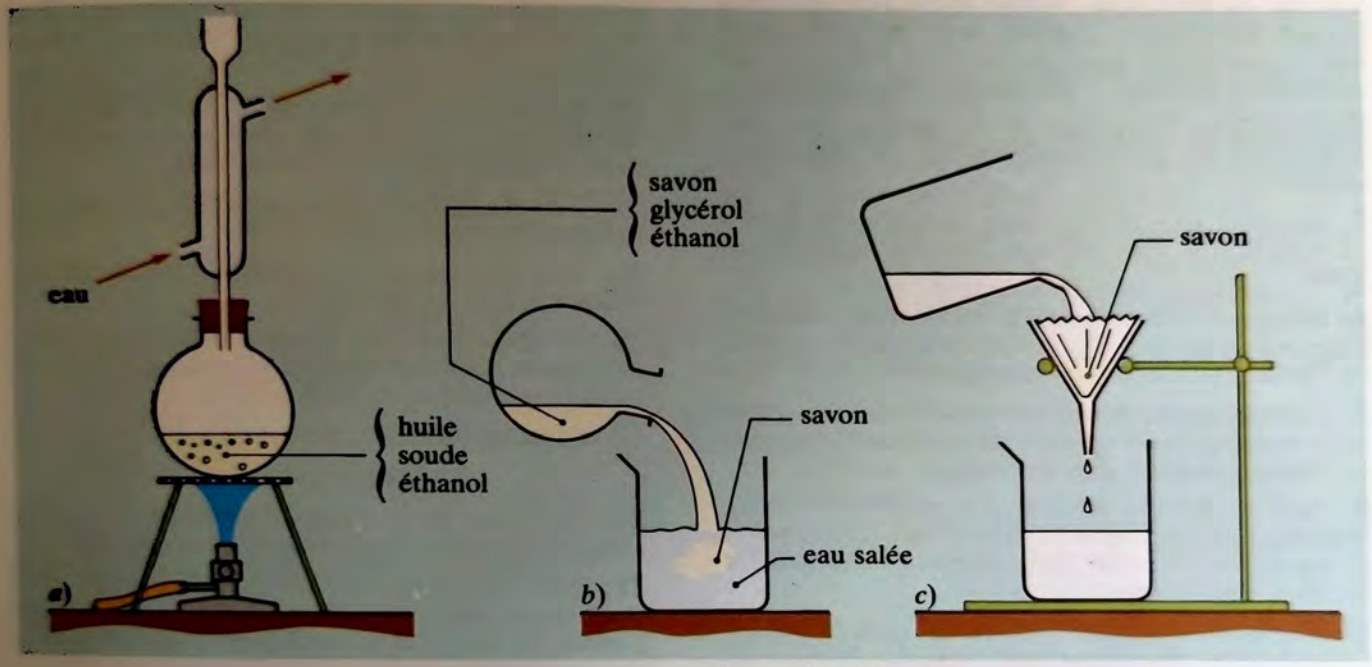
▪ Dans un ballon, introduisons 20 cm^3 de soude à 10 $mol \cdot \ell^{-1}$, 10 g d'huile et 20 cm^3 d'éthanol ; agitons pour homogénéiser le mélange. Adaptons un réfrigérant à eau (voir *document* ci-dessous) et portons le mélange à ébullition pendant trente minutes environ, tout en l'agitant régulièrement.

▪ Le mélange devient visqueux. À la fin du chauffage, versons l'ensemble dans un grand bécher d'eau salée froide : le savon, insoluble, dans l'eau, précipite ; il peut être séparé par filtration. Le glycérol formé simultanément reste en solution dans l'eau.

Remarques

— On pourra vérifier les propriétés du savon préparé en s'en servant pour laver un linge porteur de taches grasses (chocolat, beurre...).

— En remplaçant la soude par de la potasse, on obtient des savons plus mous.



4 Préparation de l'acétanilide : N-phényl éthanamide

(voir cours, p. 52)

▪ Dans un ballon **sec,** introduisons, dans l'ordre, environ 20 mℓ d'acide éthanoïque pur (solvant), 10 mℓ d'anhydride éthanoïque et 10 mℓ d'aniline. Ajoutons quelques grains de pierre ponce (régularisateurs d'ébullition), adaptons un réfrigérant à reflux et chauffons au chauffe-ballon afin de maintenir le mélange à ébullition douce pendant un quart d'heure (voir *document* ci-contre).

▪ Laissons refroidir le mélange quelques minutes, versons-le encore chaud, **lentement** et tout **en agitant,** dans 400 mℓ d'eau distillée froide : l'acétanilide cristallise. Filtrons et rinçons le précipité à l'eau, afin d'éliminer tout l'acide éthanoïque. La température de fusion de l'acétanilide est 114,5 °C.



www.biblio-sciences.org

Faire le point

1. Quel est le nom du groupe caractéristique des acides carboxyliques ? Préciser sa structure. Donner la formule générale d'un acide carboxylique.

2. Nommer l'acide :

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH\ .$$

3. Donner un exemple d'acide carboxylique à chaîne carbonée insaturée et un exemple de diacide carboxylique.

4. Faire un schéma représentant deux molécules d'acide carboxylique reliées entre elles par une liaison hydrogène. Quelles sont les principales conséquences de l'existence de cette liaison sur les propriétés physiques des acides carboxyliques ?

5. Équilibrer l'équation de la réaction des ions hydroxyde sur l'acide propanoïque. Nommer l'ion obtenu.

6. Nommer quatre fonctions dérivées des acides carboxyliques. Préciser leurs groupes caractéristiques.

7. Comment forme-t-on le nom d'un chlorure d'acyle et d'un anhydride d'acide à partir de celui de l'acide carboxylique correspondant ?

8. Citer un agent chlorurant et un agent déshydratant susceptibles d'agir sur un acide carboxylique. Qu'obtient-on avec l'un et l'autre ?

9. Quel anhydride obtient-on à partir de l'acide benzènedicarboxylique-1,2 (acide orthophtalique) ? à partir de l'acide benzènedicarboxylique-1,4 (acide téréphtalique) ?

10. Qu'est-ce qu'une réaction d'hydrolyse ? Comparer les réactions d'hydrolyse du chlorure de benzoyle et de l'anhydride benzoïque.

11. Nommer le composé :

$$(CH_3)_3CCH_2COO(CH_2)_2CH_3\ .$$

12. Après avoir équilibré l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et le propanol-1, préciser les caractéristiques de cette réaction.
Comment peut-on en améliorer la vitesse ?
Comment peut-on en améliorer le rendement :
— par rapport à l'acide carboxylique ?
— par rapport à l'alcool ?

13. Comparer l'action sur un alcool d'un acide carboxylique d'une part, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide d'autre part.

14. Quelle est la définition du mot *isotope* ? Qu'est-ce que le *marquage isotopique* d'un composé ? Comment appelle-t-on la technique d'analyse basée sur l'existence d'isotopes ? Quel est le renseignement concernant le mécanisme de l'estérification que fournit l'étude, par cette technique, d'un ester obtenu à partir d'un alcool primaire marqué à l'isotope ^{18}O ?

15. Qu'est-ce qu'un *corps gras* ? Quelle différence qualitative de composition observe-t-on entre une huile (liquide) et une graisse (solide) ?

16. Définir le mot *saponification*. Donner un exemple. Qu'est-ce qu'un savon ?

17. Quel est le sous-produit important de la saponification d'un corps gras ?

18. On distingue trois types d'amides. Lesquels ? Préciser la structure spatiale du groupe caractéristique commun à toutes les amides.

19. Nommer l'amide suivante :

$$CH_3CH_2CONHCH_2CH_3\ .$$

20. Expliciter deux modes d'obtention de la benzamide. Comparer leurs rendements respectifs.

21. Quels types de réactif faut-il choisir pour synthétiser une amide monosubstituée à l'azote ? Donner un exemple et équilibrer l'équation de la réaction envisagée.

22. Dans quelles conditions opère-t-on pour hydrolyser une amide ? Équilibrer les réactions dans le cas de la N-méthyl propanamide.

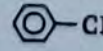
EXERCICES

1 A Formules.

Écrire les formules développées des composés suivants : acide heptanoïque ; acide butanedioïque ; chlorure de propanoyle ; anhydride pentanoïque ; propanoate de propyle ; acide méthyl-2 hexanoïque ; chlorure de phényl-3 butanoyle ; anhydride benzoïque ; benzoate de méthyl-2 propyle ; N-méthyl éthanamide ; diméthyl-2,2 butanamide.

2 A Nomenclature.

Donner les noms des corps dont la formule est :

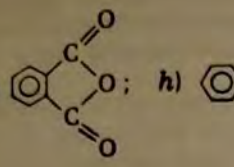
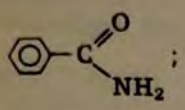
a)  ; *b)* $(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$;

c) $CH_3(CH_2)_4COCl$; *d)* C_6H_5COCl ;

e) $CH_3(CH_2)_6CO_2(CH_2)_9CH_3$;

f) $CH_3(CH_2)_2CO-O-CO(CH_2)_2CH_3$;

www.biblio-sciences.org

g)  ; h)  ;

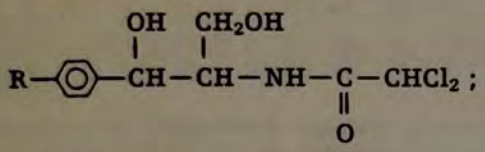
i) $CH_3CH_2CONHC_6H_5$.

Corrigé.

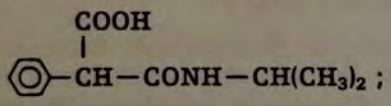
3 A — Groupes caractéristiques.

Nommer les groupes caractéristiques présents dans les composés pharmaceutiques suivants :

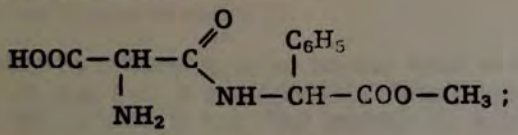
a) le chloramphénicol (antibiotique) :



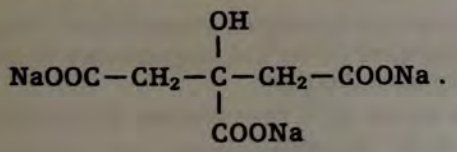
b) la carbenicilline (antibiotique) :



c) l'aspartame (édulcorant) :



d) le citrate de sodium (acidulant stabilisant) :

 .

4 A — Composés monofonctionnels en C_3.

1° On envisage six composés non cycliques de formule brute $C_3H_xO_y$ ($x,y \in \mathbb{N}$) appartenant à six fonctions chimiques différentes.
Chacun de ces composés ne comporte qu'un *seul* groupe fonctionnel et les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons *simples*.
Donner pour chacun de ces composés : sa formule brute ; sa formule développée plane ; sa fonction chimique ; son nom.
Pour deux d'entre eux, au choix, on indiquera une réaction caractéristique de leur fonction.

2° Donner les formules développées des quatre composés de formule brute C_3H_7ON ne comportant qu'un seul groupe fonctionnel.
Donner, pour l'un de ces composés, son nom et une réaction caractéristique de sa fonction.

5 A B — Combustion d'une bougie.

Déterminer le volume d'air (à 20°C, sous 101,3 kPa) nécessaire à la combustion d'une bougie de 2 g (bougie de gâteau d'anniversaire) constituée d'acide stéarique (acide octadécanoïque).
Données : À 20 °C, sous 101,3 kPa : $V_{molaire} = 24\ \ell$; composition molaire de l'air : 20 % O_2 , 80 % N_2 .

Corrigé.

6 A B — Détermination de la formule d'un acide.

On désigne par *A* un acide carboxylique à chaîne saturée.

1° On désigne par *n* le nombre d'atomes de carbone contenus dans le radical R fixé au groupe carboxyle. Exprimer, en fonction de *n* , la formule générale de cet acide.

2° On désigne par *B* un alcool de formule brute CH_4O . Préciser la seule formule développée possible, la classe et le nom de cet alcool.

3° L'acide *A* est estérifié par l'alcool *B*. À partir de la formule de l'acide *A* (déterminée à la question *1°*), écrire l'équation de cette réaction.
Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est 88 $g \cdot mol^{-1}$, déterminer la formule exacte et le nom de *A*.

4° On désigne par *C* le chlorure d'acyle correspondant à *A*. Quelle est sa formule développée ? Expliquer comment on obtient cette formule à partir de celle de l'acide.
Préciser les différences importantes qui existent entre l'action de *A* sur *B* et celle de *C* sur *B*.

Corrigé.

7 A B — Synthèse de dérivés d'acide.

On traite 10 g d'un acide carboxylique *A*, de masse molaire $M_A = 60\ g \cdot mol^{-1}$, par du chlorure de thionyle $SOCl_2$. On obtient un composé liquide *B*.

1° Écrire l'équation de la réaction ; nommer les composés *A* et *B* ; déterminer la masse de composé *B* obtenu.

2° Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de *B*. Décrire l'expérience correspondante en précisant les précautions à prendre pour la réaliser.

3° Quel composé *C* obtient-on par action de *B* sur le propanol-1 ? Est-il possible de fabriquer *C* directement à partir de *A* ? Si oui, comparer les deux procédés d'obtention de *C*.

8 A C — Anhydrides d'acide.

1° Quel produit obtient-on par chauffage de l'acide éthanoïque avec de l'oxyde de phosphore P_4O_{10} ? Écrire sa formule développée. Écrire l'équation-bilan de sa réaction avec le méthanol.

www.biblio-sciences.org

2° Le chauffage d'un mélange d'acide éthanoïque et d'acide propanoïque, en présence d'oxyde P_4O_{10}, conduit à un mélange de trois composés *A*, *B* et *C*. On fait réagir successivement *A*, *B* et *C*, mole à mole, avec du méthanol. Il se forme des esters dont les noms sont indiqués ci-dessous :

réactifs	esters formés
$A + CH_3OH$	éthanoate de méthyle
$B + CH_3OH$	propanoate de méthyle
$C + CH_3OH$	éthanoate et propanoate de méthyle

Quelles sont les formules développées des corps *A*, *B* et *C*? Donner les équations-bilans des réactions entre *C* et le méthanol.

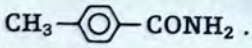
3° En fait, la meilleure méthode pour préparer *C* consiste à chauffer un mélange d'éthanoate de sodium solide et de chlorure de propanoyle. Sachant qu'il se forme du chlorure de sodium au cours de la réaction, écrire son équation-bilan.
Pourrait-on obtenir *C* en partant d'un autre sel de sodium et d'un autre chlorure d'acyle? Justifier la réponse à l'aide d'une équation-bilan.

Corrigé.

9 A — Synthèse d'amides.

Pour chacune des amides ci-dessous, nommer les réactifs permettant sa synthèse avec le meilleur rendement possible :

$CH_3-CO-N(CH_3)_2$; $CH_3CH_2-CO-NH-C_6H_5$;



10 A B — Synthèse d'une amide non substituée.

On souhaite préparer la propanamide :

$$CH_3-CH_2-CONH_2$$

en utilisant comme produit organique de départ le propanol-1.

1° Proposer une méthode de synthèse en plusieurs étapes. Préciser, pour chacune d'elles, les réactifs minéraux à employer, ainsi que les conditions opératoires. Écrire, dans la mesure du possible, les équations-bilans correspondantes.

2° La dernière étape peut être, soit une réaction totale, soit une réaction conduisant à un état d'équilibre. Dans le second cas, on chauffe fortement un composé *A*. Déterminer le rendement de la réaction sachant que 30 g de *A* ne libèrent que 4 g d'eau.

Corrigé.

11 A C — Synthèse d'un herbicide.

Par réaction à chaud entre l'acide butanedioïque et l'hydrazine H_2N-NH_2, on obtient un composé cyclique présentant deux fois le même groupe caractéristique. Écrire la formule développée de ce composé, qui est un herbicide sélectif dans la culture du tabac.

Corrigé.

12 A — Esters isomères. ★

1° Écrire les formules développées et nommer tous les esters isomères de formule brute $C_5H_{10}O_2$.

2° L'hydrolyse de l'un d'entre eux, *A*, conduit, entre autres, à un alcool non oxydable par oxydation ménagée.
Identifier cet ester *A*.

3° L'hydrolyse d'un autre ester *B*, donne de l'acide éthanoïque et un autre composé *C*.
On réalise l'oxydation ménagée de *C*, et l'on obtient un corps *D* qui agit sur la dinitro-2,4 phénylhydrazine (D.N.P.H.) et n'agit pas sur la liqueur de Fehling.
Quelle est la formule développée de *C*? Existe-t-il un alcool *C'* isomère de *C*? Quelle est la formule développée et la classe de *C'* ? Quelle est la formule développée de l'ester *B*?

Corrigé.

13 A C — Comment améliorer le rendement de l'estérification? ★

(Sujet du Bac C-E, Paris 1982.)

Pierre et Anne savent qu'en partant d'un mélange de 1 mol d'acide carboxylique et de 1 mol d'alcool primaire, on obtient 0,67 mol d'ester et 0,67 mol d'eau, selon une réaction d'équilibre chimique. Ils décident de préparer du propanoate d'éthyle.

1° Ils émettent quelques propositions. Parmi celles-ci, indiquer celles qui sont exactes et celles qui sont erronées. Justifier.

a) Anne pense qu'il faut utiliser de l'acide propanoïque et de l'éthanol.

b) Pierre pense, lui, qu'il faut utiliser de l'acide éthanoïque et du propanol-1.

c) Anne propose de mélanger, au départ, 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol d'acide. Elle espère ainsi obtenir 0,33 mol d'ester et 0,33 mol d'eau.

d) Pierre propose, lui, un mélange contenant 0,5 mol d'alcool et 2 mol d'acide. Anne, qui se range à son avis, affirme : « Nous obtiendrons ainsi 1,33 mol d'ester. »

e) Tous deux pensent accélérer la réaction en chauffant le mélange et en utilisant un catalyseur convenable.

f) Pierre fait remarquer qu'en partant de 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol de chlorure d'acyle, ils obtiendront l'ester avec un très bon rendement.

2° Si l'on mélange 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol de chlorure d'acyle, comme le souhaite Pierre, quel alcool et quel chlorure d'acyle faut-il mettre en présence pour obtenir du propanoate d'éthyle? Quelle masse de cet ester peut-on alors théoriquement obtenir?

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

14 A B — Synthèse d'un arôme à usage alimentaire. ★

(Sujet du Bac C-E, Bordeaux 1988.)

L'éthanoate de méthyl-3 butyle, que l'on désignera par *E*, est utilisé en solution alcoolique, comme arôme de poire, dans certains sirops. Ce liquide a pour masse volumique 870 kg . m^{-3}.

1° Écrire la formule du méthyl-3 butanol-1, puis celle de *E*. Quel groupe fonctionnel *E* possède-t-il ?

2° Pour préparer *E* au laboratoire, on fait réagir, à ébullition pendant une heure, 53 g d'acide éthanoïque avec 33 g de méthyl-3 butanol-1, en présence d'acide sulfurique.

a) Pourquoi cette préparation a-t-elle lieu à chaud ?

b) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

c) Après purification, on recueille 36 cm^3 de *E*. Quelle est la masse de *E* obtenue ? La comparer à celle qu'aurait donnée la transformation totale de l'alcool utilisé.

Corrigé.

15 A C — Identification de réactifs. ★

À partir d'un corps organique *W*, on peut réaliser les réactions successives suivantes (qui sont toutes les trois totales) :

(1) $W + CH_3-CH_2-CH_2OH \longrightarrow CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_3 + X$.

(2) $X + PCl_5 \longrightarrow Y + POCl_3 + HCl$.

(3) $Y + 2\,Z \longrightarrow CH_3-C(=O)-NH_2 + NH_4Cl$.

1° En étudiant les équations-bilans successives (1), (2) et (3), déterminer les formules, fonctions et noms des corps *Z*, *Y*, *X* et *W*.

2° Nommer les autres composés organiques mis en jeu dans ces trois réactions.

3° On souhaite séparer l'ester formé par la réaction (1) grâce à la distillation fractionnée du mélange final. Pourquoi vaut-il mieux alors introduire l'alcool en défaut par rapport au composé *W* ? À quelle température la distillation s'effectue-t-elle ? Décrire le dispositif expérimental permettant de réaliser cette synthèse.

Données :

	température d'ébullition (°C)
$(CH_3CO)_2O$	139,6
CH_3COOH	117,9
$CH_3CH_2CH_2OH$	97,1
$CH_3COOC_3H_7$	101,6

Corrigé.

16 A B — Identification d'un acide carboxylique.

(Sujet du Bac C-E, Lyon 1988.)

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

1° Calculer la concentration C_A de la solution acide.

2° En déduire la formule brute de l'acide *A*, sa formule semi-développée et son nom.

3° *a)* On fait agir sur l'acide *A* un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5, par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide *A*.

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

c) On fait agir sur l'acide *A* un alcool, le butanol-1. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide *A*.

d) On fait agir sur l'acide *A* l'ammoniac NH_3. Le composé obtenu est ensuite déshydraté par un chauffage prolongé. Donner la formule semi-développée et le nom de la substance que l'on obtient alors.

17 A B C — Préparation d'un ester. ★

(Sujet du Bac C-E, Aix-Marseille 1988.)

On se propose de comparer plusieurs méthodes de préparation d'un ester : l'acétate d'amyle.
On dispose des réactifs suivants :
— acide éthanoïque (acide acétique) ;
— pentanol-1 (alcool amylique primaire) ;
— un déshydratant (P_4O_{10}) ;
— un dérivé chloré ($SOCl_2$ ou PCl_5).

1° On peut d'abord faire réagir l'acide et l'alcool.

a) Donner les formules semi-développées de l'alcool et de l'acide utilisés. Écrire l'équation de la réaction. Comment l'acétate d'amyle s'appelle-t-il dans la nomenclature systématique ?

b) On laisse réagir, dans une étuve, un mélange de 0,50 mol d'alcool et 0,50 mol d'acide.
Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; on constate qu'il contient encore 0,17 mol d'acide.
Calculer le nombre n_1 de moles d'alcool estérifié. En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés.
Pourquoi la composition du mélange reste-t-elle constante ?

c) On laisse réagir dans les mêmes conditions 0,50 mol d'alcool et 2,0 mol d'acide.
Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; celui-ci contient alors 1,54 mol

www.biblio-sciences.org

d'acide. Calculer le nombre n_2 de moles d'alcool estérifié.
En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés.

d) À l'aide des résultats précédents (questions 1° *b*) et *c*)), préciser comment varient les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés lorsque l'on change les concentrations initiales d'alcool et d'acide.

2° *a*) À partir des réactifs fournis (voir *début de l'exercice*), quels dérivés de l'acide peut-on préparer ? On donnera leurs noms et leurs formules semi-développées (les équations des réactions de préparation ne sont pas demandées).

b) Écrire l'équation d'une des réactions de préparation de l'acétate d'amyle utilisant l'un des dérivés ci-dessus.

c) Quel pourcentage d'alcool peut-on alors estérifier par ce procédé ?

Corrigé.

18 B C Identification d'une amine. ★

(Sujet du Bac C-E, Amérique du Nord 1988.)

On hydrolyse le propanoate d'éthyle. Parmi les produits obtenus, on obtient un corps *A* présentant un caractère acide.

1° Écrire l'équation-bilan et nommer les produits formés.
Quelles sont les propriétés de cette réaction ?

2° On fait agir le chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur *A* pour obtenir un produit *B* dérivé de *A*. Écrire la formule semi-développée de *B* et donner son nom.

3° 0,1 mol de *B* réagit entièrement avec un excès d'amine primaire saturée en donnant un dérivé de *A* qui précipite de façon totale. La masse du précipité obtenu est 8,7 g.
Déterminer la formule semi-développée et le nom de l'amine primaire utilisée.

19 C Synthèse d'un antispasmodique. ★

Le benzoate de benzyle $C_6H_5-COO-CH_2-C_6H_5$ est un antispasmodique utilisé dans le traitement de la coqueluche et de l'asthme. Proposer une suite de réactions permettant la synthèse de ce médicament à partir du phényl méthanol (ou alcool benzylique) $C_6H_5-CH_2OH$ comme seul composé organique de départ.

Corrigé.

20 B C Composition et saponification d'une huile de coton. ★★

La saponification d'une huile de coton a fourni un mélange de glycérol et des carboxylates de sodium de seulement trois acides gras : les acides palmitique, oléique et linoléique (voir *formules, p.* 49). Les pourcentages massiques des esters palmitique, oléique et linoléique dans l'huile de coton valent respectivement 22 %, 31 % et 47 %.

1° En supposant que la répartition de ces trois acides sur les trois sites du glycérol est parfaitement aléatoire, déterminer le nombre de corps purs différents qui composent cette huile de coton.

2° Écrire l'équation de la réaction de saponification de l'un de ces triesters.

3° Déterminer les masses de savon et de glycérol obtenues à partir de la saponification de 100 g d'huile de coton par un excès de lessive de soude.

Corrigé.

21 C Synthèse d'un plastifiant : le D.O.P. ★★

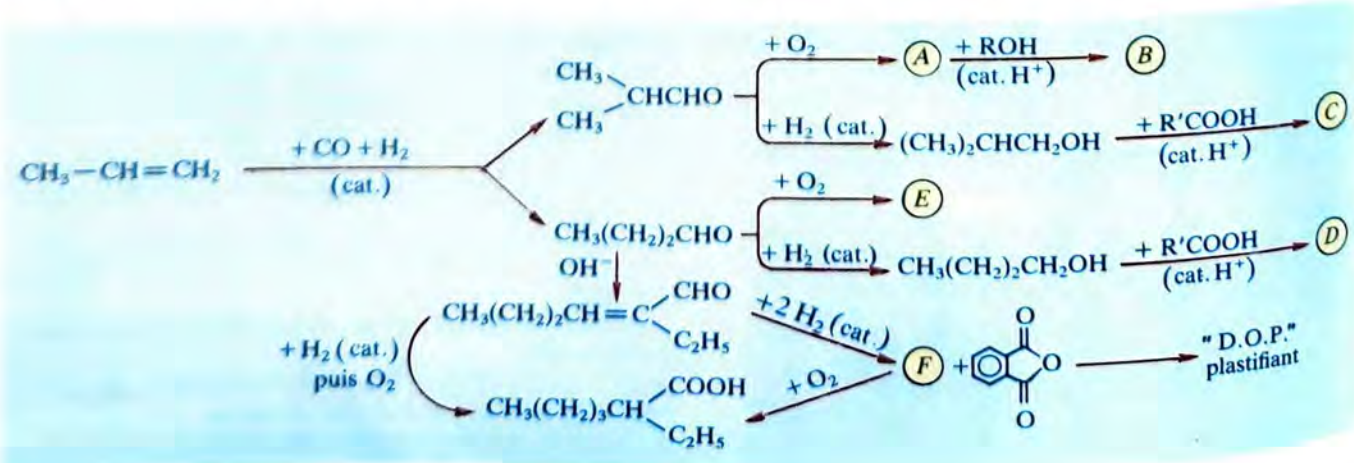
L'organigramme en bas de page représente un schéma de synthèses industrielles, dont nous allons identifier quelques produits.

1° *A* et *E* présentent le même groupe caractéristique. Quel est ce groupe ? Donner la formule et le nom de *A* et de *E*.

2° Quel est le groupe caractéristique commun à *B*, *C* et *D* ?

3° Le **D.O.P.**, benzènedicarboxylate d'éthyl-2 hexyle (ou dioctyle phtalate pour les industriels), est un plastifiant du P.V.C. (voir *chapitre* 4). Identifier la fonction puis la formule développée de *F*. Écrire l'équation-bilan de la dernière étape de la synthèse du **D.O.P.** qui consomme deux moles de *F* par mole d'anhydride phtalique.

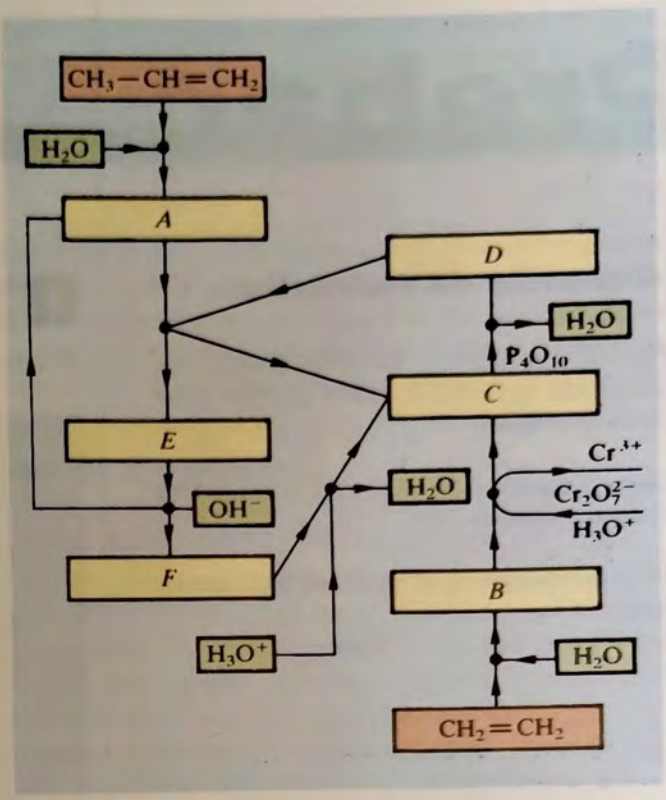
Corrigé.



www.biblio-sciences.org

22 C Organigramme de synthèse. ★★

Identifier les six composés oxygénés manquant dans l'organigramme ci-contre. Un point • signifie que la réaction entre les réactifs situés en amont (▭—•) donne les produits situés en aval (•—▭).

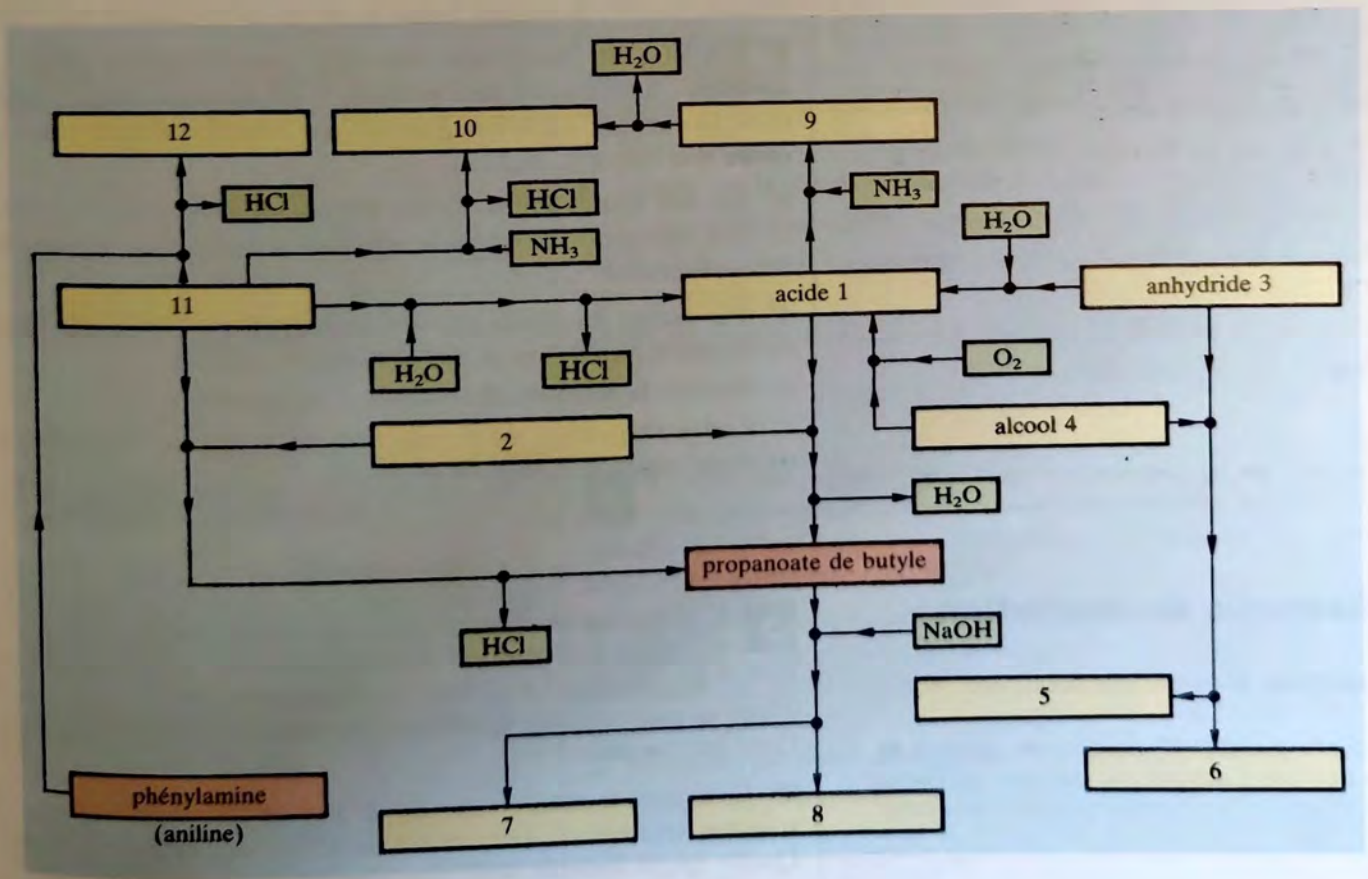


23 C Organigramme de synthèse. ★★

(Extrait de *Sciences Physiques dans les terminales scientifiques*, Ministère de l'éducation nationale — Bureau des innovations pédagogiques.)

Dans l'organigramme ci-dessous, les grands rectangles correspondent à des molécules organiques formées par réaction entre deux composés également situés dans des rectangles ; le sens des transformations est indiqué par les flèches ; lorsque deux flèches concourent en un point • , cela signifie qu'il y a réaction chimique. Les petits rectangles correspondent à des composés moléculaires minéraux (HCl , NH_3 , H_2O...) ou à des composés ioniques (NaOH...).
Remplir toutes les cases numérotées de 1 à 12 en donnant la formule semi-développée et le nom de chaque corps.

Corrigé.



www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- Pour la question 1°, identifier d'abord les composés carbonylés grâce à leurs tests caractéristiques.
- Dans la question 2°, *A*, *B* et *C* ont la même chaîne carbonée.
- Pour les questions 3° et 4°, se reporter au cours.

1 On dispose de quatre flacons contenant respectivement un alcool, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique.

1° Pour déterminer leur contenu, on réalise les tests suivants :

réactif \ corps	*A*	*B*	*C*	*D*
$Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide	solution orange	solution verte	solution verte	solution orange
D.N.P.H.	solution jaune	solution jaune	précipité jaune	précipité jaune
réactif de Schiff	solution incolore	solution incolore	solution violette	solution incolore
liqueur de Fehling	solution bleue	solution bleue	précipité rouge brique	solution bleue

Donner les fonctions des corps *A*, *B*, *C*, *D* et justifier son choix.

2° L'action du dichromate de potassium en milieu acide sur *B* conduit à la formation de *C* et de *A*. *B* est un corps saturé contenant trois atomes de carbone. Donner les formules développées et les noms des corps *A*, *B*, *C*.

3° On fait agir *A* sur *B*. Écrire l'équation de la réaction et donner le nom des produits obtenus. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

4° Par action du pentachlorure de phosphore PCl_5 ou du chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur *A*, on obtient un corps *E*.

a) Donner la formule développée et le nom de *E*.

b) Écrire l'équation de la réaction de *E* sur *B*. Comparer cette dernière réaction à celle de *A* sur *B*.

(*Sujet du Bac D*, Pondichéry 1985.)

Conseils de résolution

- Questions 1° et 2° : voir cours.
- Pour la question 3°, déterminer, grâce à *M*, le nombre d'atomes de carbone de l'ester *D*. L'alcool *C* en comporte quatre de moins.

2 **1°** On dispose d'un corps *A*, de formule brute C_4H_8O, dont la chaîne carbonée est linéaire. Il donne un précipité avec la D.N.P.H. (dinitro-2,4 phényl hydrazine) et réagit avec le nitrate d'argent ammoniacal. Quelle est la formule semi-développée de *A* ? Quel est son nom ?

2° L'oxydation catalytique de *A* par le dioxygène ou par une solution acidifiée de dichromate de potassium produit un corps *B*. Quelle est sa formule semi-développée ? Quel est son nom ?

3° *B* réagit avec un alcool *C* pour donner un corps odorant *D* de masse molaire $M = 116\ g.mol^{-1}$ et de l'eau. Écrire l'équation-bilan de cette réaction. Quels sont les noms et les formules semi-développées de *C* et *D* ?

www.biblio-sciences.org

4° On fait agir B sur le pentachlorure de phosphore PCl_5 ou sur le chlorure de thionyle $SOCl_2$: on obtient un dérivé E. Quelle est sa formule semi-développée ? Quel est son nom ?

(*Sujet du Bac C-E*, Antilles 1987.)

Conseils de résolution

- Dans la question 1° *b*), le dosage permet de déterminer le nombre n_B correspondant à la transformation de la moitié de la quantité de matière de l'échantillon initial de A.
- Pour la question 2° *c*), bien voir que la différence entre M_A et M_C provient du remplacement formel d'un groupe $-OH$ par un groupe $-NH_2$.

3 On considère un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée A de formule semi-développée $R-COOH$. Afin de l'identifier, on provoque quelques réactions chimiques ayant A comme point de départ. Tout d'abord, on transforme entièrement une masse m_A de l'acide carboxylique A en son chlorure d'acyle B. On isole le composé B, dont on fait deux parts de masses égales.

1° Première série d'expériences.

a) On hydrolyse complètement la première part de B. La réaction est rapide, totale, exothermique. Écrire son équation-bilan.

b) Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli puis dissous dans de l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol dans la solution aqueuse obtenue et on verse un volume $V = 19{,}9$ cm^3 d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 1{,}00$ mol$\cdot\ell^{-1}$.
On obtient alors précisément le virage du bleu de bromothymol. Cette série d'expériences quantitatives permet d'avoir accès à la masse molaire M_A de A. Sachant que $m_A = 2{,}96$ g, calculer M_A.

2° Seconde série d'expériences.

On fait réagir sur la seconde part du composé B une solution concentrée d'ammoniac. La réaction est rapide et totale. On obtient un solide cristallisé blanc C insoluble dans l'eau, que l'on isole.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Quelle est la fonction chimique de C ?

c) La détermination expérimentale de la masse molaire de C donne $M_C = 73{,}0$ g$\cdot$mol^{-1}. Déterminer M_A. Vérifier qu'il y a accord avec la question 1°.

3° En déduire la formule semi-développée de A ainsi que son nom.

(*Sujet du Bac D*, Paris 1988.)

Conseils de résolution

- Pour la question 2° *a*), remarquer qu'une amide non substituée a la même chaîne carbonée que l'acide carboxylique dont elle dérive.
- Pour la question 3°, calculer d'abord les masses molaires de Y et de Z.

4 **1°** On fait réagir un acide organique X sur un alcool primaire ; on obtient un produit de formule brute $C_4H_8O_2$. Quelles sont les formules développées possibles de ce produit ? Donner les noms correspondants.

2° En faisant réagir l'ammoniac sur l'acide organique X, utilisé à la question 1°, on obtient un carboxylate d'ammonium Y. Celui-ci, par chauffage, se déshydrate ; on obtient un composé Z de formule brute C_3H_7ON.

a) Écrire les formules développées et donner les noms de X, Y et Z.

b) Écrire l'équation-bilan de la transformation de l'acide organique en carboxylate d'ammonium, puis celle correspondant à la formation de Z.

3° On a obtenu 14,6 g du composé Z de formule C_3H_7ON. Sachant que le rendement de la réaction de déshydratation est de 85 %, déterminer la masse de carboxylate d'ammonium utilisée.

(*Sujet du Bac C-E*, Paris 1985.)

www.biblio-sciences.org

1. Comparaison de trois modes d'obtention de l'éthanoate de butyle

Le but de ce protocole est de comparer le rendement de la synthèse de l'éthanoate de butyle par trois méthodes différentes :

a) réaction entre le butanol-1 et l'acide éthanoïque ;

b) réaction entre le butanol-1 et l'anhydride éthanoïque ;

c) réaction entre le butanol-1 et le chlorure d'éthanoyle.

Dans les trois cas, le mélange réactionnel initial sera équimolaire en butanol-1 et en acide ou dérivé.

Questions

1. Équilibrer les équations des trois réactions envisagées.

2. À l'aide des données regroupées en fin de protocole, *p.* 88, déterminer les volumes V_1, V_2 et V_3, respectivement d'acide éthanoïque, d'anhydride éthanoïque et de chlorure d'éthanoyle, qu'il conviendra de prélever afin que le mélange de chacun d'eux avec 30 mℓ de butanol-1 soit équimolaire en alcool et en acide ou dérivé.

Manipulation

1° Réaction avec l'acide éthanoïque

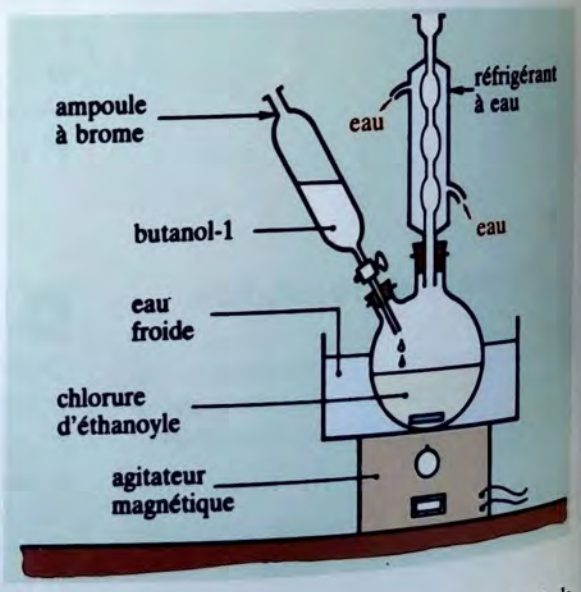
Dans un ballon, introduire 30 mℓ de butanol-1, V_1 mℓ d'acide éthanoïque pur et, avec précaution, environ 1 mℓ d'acide sulfurique concentré. Ajouter quelques grains de pierre ponce ; adapter un réfrigérant à reflux et, à l'aide d'un chauffe-ballon, porter le mélange à ébullition douce pendant une heure (*suite au* 4°).

2° Réaction avec l'anhydride éthanoïque

Dans un erlenmeyer, introduire 30 mℓ de butanol-1 et V_2 mℓ d'anhydride éthanoïque. Adapter un réfrigérant à air (long tube en verre) et placer l'erlenmeyer dans un bain-marie à 60 °C environ, sur un agitateur magnétique, pendant environ une demi-heure (*suite au* 4°).

3° Réaction avec le chlorure d'éthanoyle

Réaliser, sous la hotte, le montage schématisé ci-dessous :



Dans le ballon, placer, avec précaution, V_3 mℓ de chlorure d'éthanoyle et, dans l'ampoule « à brome » (ou ampoule de coulée), 30 mℓ de butanol-1.
Introduire le butanol-1 très progressivement, en agitant en permanence le contenu du ballon ; pendant cette opération, présenter un papier pH au sommet du réfrigérant (*suite au* 4°).

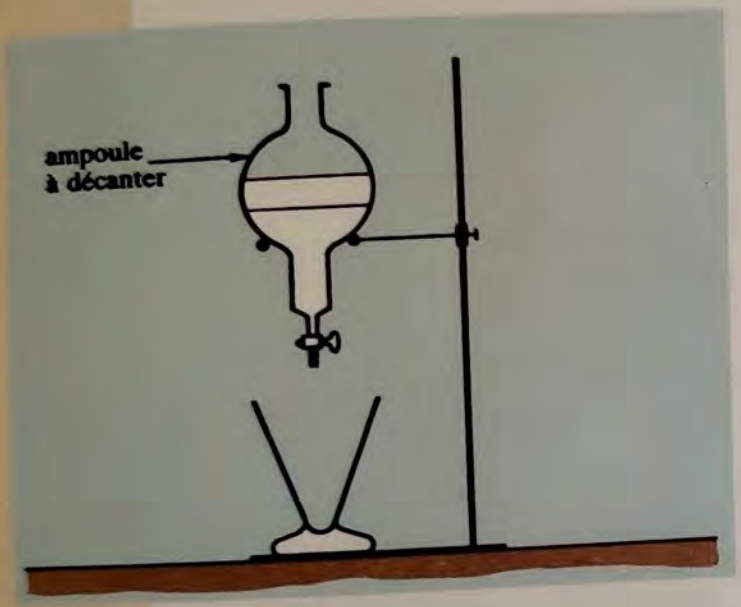
www.biblio-sciences.org

4° Séparation de l'ester formé

Dans les trois cas, après avoir refroidi le mélange réactionnel, on procédera de la même façon.

Dans le mélange, introduire environ 50 mℓ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ; bien agiter l'ensemble avant de le verser dans une ampoule à décanter (voir *schéma* ci-dessous), en retenant la pierre ponce ou le barreau magnétique.

Laisser décanter : deux phases liquides se séparent.



Evacuer la phase inférieure, puis ajouter dans l'ampoule environ 50 mℓ d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. Bien agiter : on observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone. Laisser décanter : deux phases se séparent à nouveau. Quand le dégagement gazeux a cessé, évacuer soigneusement toute la phase inférieure, puis faire couler la phase supérieure dans un petit erlenmeyer sec dans lequel on aura placé environ 5 g de sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$ en granulés. Boucher l'erlenmeyer, puis l'agiter doucement pendant dix minutes. Transvaser le liquide dans un petit bécher sec préalablement taré, en retenant les granulés de sulfate de magnésium maintenant hydraté :

$$MgSO_4, nH_2O \ (n \in \{1,2,4,6,7\}).$$

Peser le liquide recueilli ; soient $m_1 = 18$ g, $m_2 = 30$ g et $m_3 = 33$ g les masses obtenues dans les trois expériences.

Questions

(Répondre brièvement, en trois ou quatre lignes, à toutes les questions sauf la dernière.)

3. À l'aide de quels matériels prélève-t-on les réactifs liquides mis en jeu dans les diverses opérations ?

4. Pourquoi faut-il opérer sous la hotte dans la troisième expérience ?

5. Pourquoi faut-il utiliser un réfrigérant à eau dans les expériences 1 et 3, alors qu'un réfrigérant à air suffit dans l'expérience 2 ?

6. Pourquoi n'a-t-on pas cherché à séparer l'ester par distillation au fur et à mesure de sa formation dans les trois expériences ?

7. Pourquoi, dans la troisième expérience, mélange-t-on les réactifs de façon progressive ?

8. Quelles conditions opératoires vous permettent de comparer la réactivité de l'acide et de ses deux dérivés ?

9. Comment la coloration du papier pH évolue-t-elle dans la troisième expérience ? Justifier.

10. Lors des deux opérations de décantation, quel est le principal constituant de la phase supérieure ? de la phase inférieure ? Justifier.

11. Quelles réactions permettent d'expliquer le dégagement de CO_2 lors du lavage par la solution de $NaHCO_3$? (Voir *exercice* 2 du *chapitre* 9.)

12. Quel est le rôle du passage sur le sulfate de magnésium anhydre ?

13. Déterminer les rendements des trois synthèses ; les comparer aux rendements théoriques ; rechercher dans chaque cas les principales causes des écarts observés.

Données :

	M (g . mol^{-1})	densité par rapport à l'eau	t_{eb} (° C)	solubilité dans l'eau
butanol-1	74	0,81	117,5	moyenne
acide éthanoïque	60	1,05	117,9	très bonne
anhydrique éthanoïque	102	1,08	139,5	*décomposé*
chlorure d'éthanoyle	78,5	1,11	50,9	*décomposé*
éthanoate de butyle	116	0,88	126,5	très faible

www.biblio-sciences.org

2. Hydrolyse de la paranitroacétanilide

Questions

1. Écrire la formule développée de la paranitroacétanilide dont le nom en nomenclature systématique est N-(nitro-4 phényl) éthanamide.

2. Écrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse sachant que le composé obtenu est un carboxylate d'ammonium substitué.

Manipulation

Dans un ballon, introduire 20 g de paranitroacétanilide et 100 mℓ d'acide sulfurique à 11 mol.ℓ^{-1} ; ajouter quelques grains de pierre ponce ; adapter un réfrigérant à reflux et chauffer au bain-marie bouillant pendant 40 min. Verser, lentement et avec précaution, la solution limpide chaude dans environ 300 mℓ d'eau distillée froide : l'ensemble reste limpide. Ajouter ensuite progressivement, tout en agitant, une solution de soude à 10 mol.ℓ^{-1}, jusqu'à ce que le milieu devienne basique (à vérifier par touches sur du papier pH) : la paranitroaniline précipite.

Refroidir le mélange dans un cristallisoir de glace afin de parfaire la précipitation, puis filtrer le précipité ; le rincer abondamment avec de l'eau distillée glacée. Laisser bien égoutter, puis sécher le solide dans une étuve à 100 °C environ. Peser le composé, puis déterminer sa température de fusion.

On obtient : $m = 11{,}5$ g et $t_f = 147$ °C.

Questions

3. Faire un schéma complet du montage utilisé.

4. L'hydrolyse ayant lieu en milieu très acide, qu'est devenu l'ion carboxylate évoqué à la question 2 ?

5. Lors de l'introduction de la soude, les ions ammonium substitué évoqués à la question 2 sont transformés en paranitroaniline, qui précipite. Écrire l'équation de cette réaction.

6. Calculer le rendement de la réaction d'hydrolyse.

7. Comment peut-on procéder pour déterminer la température de fusion du solide obtenu ?

www.biblio-sciences.org

4



Les remarquables propriétés mécaniques et thermiques des matières plastiques en font des matériaux irremplaçables dans les sports de neige.
(Christelle Guignard aux Jeux Olympiques de Calgary, en 1988.)

Chimie organique

LES POLYMÈRES SYNTHÉTIQUES

L'utilisation de polymères synthétiques est en constante progression depuis 1909, date de l'apparition des premiers objets en bakélite®. *En 1987, la production française de matières plastiques approchait les 4 millions de tonnes, la production d'acier étant approximativement de 18 millions de tonnes.*
Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à quelques polymères synthétiques d'usage très courant, en étudiant plus particulièrement leurs procédés d'obtention, leurs structures et leurs principales applications.

www.biblio-sciences.org

Conformément aux recommandations du programme et comme il est d'usage dans l'industrie, nous appellerons polymères toutes les matières plastiques, qu'elles soient obtenues par des réactions de polyaddition ou par des réactions de polycondensation.



1. *Chauffés, ces objets ramollissent et se déforment : ils sont thermoplastiques.*



2. *Les matériaux thermodurcissables sont très utilisés dans le mobilier, dans les ustensiles de cuisson et en électricité (formica®, bakélite®...).*



3. *Les élastomères, comme ceux utilisés dans ce train d'atterrissage, peuvent subir, réversiblement, d'importantes contraintes mécaniques.*

1 Présentation des polymères synthétiques

1.1 *Quelques définitions*

Un **polymère** est une molécule engendrée par la répétition d'une petite unité structurale appelée **motif.**

Le nombre n de motifs que comporte le polymère définit son **degré de polymérisation,** aussi appelé indice de polymérisation. Il est de l'ordre de quelques milliers. Pour de 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 15 000 et 150 000 g . mol^{-1} . Il s'agit de masse molaire *moyenne* : les composés macromoléculaires sont en effet des **mélanges** de macromolécules n'ayant pas toutes le même degré de polymérisation, donc n'ayant pas toutes la même masse molaire.

Il existe deux grands types de réactions permettant d'obtenir des polymères :

— les réactions de **polyaddition** (voir *paragraphe* 2) ;

— les réactions de **polycondensation** (voir *paragraphe* 3).

1.2 *Thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères*

• Certains polymères se ramollissent sous l'action de la chaleur : on dit qu'ils sont **thermoplastiques** (*doc.* 1). De tels polymères peuvent être moulés et étirés à chaud. Ils sont le plus souvent obtenus par une réaction de polyaddition.

• D'autres, au contraire, durcissent sous l'action de la chaleur : on dit qu'ils sont **thermodurcissables** (*doc.* 2). Leur durcissement est irréversible. Ce sont généralement des polymères obtenus par une réaction de polycondensation.

• Sous l'action de contraintes mécaniques, certains polymères subissent des déformations réversibles : ce sont des **élastomères** (*doc.* 3). C'est le cas des caoutchoucs naturels et synthétiques.

1.3 *Du laboratoire aux applications*

Les polymères sortant des unités de fabrication sont généralement inutilisables en l'état, leurs propriétés chimiques, mécaniques ou thermiques n'étant pas assez bonnes. Aussi incorpore-t-on aux polymères, avant leur *mise en forme,* divers **adjuvants** tels que :

— des *lubrifiants,* pour faciliter les opérations de moulage ;

— des *stabilisants,* pour empêcher les dégradations dues à la chaleur, à la lumière ou à l'attaque de produits chimiques, en particulier du dioxygène, qui provoque, par oxydation, le vieillissement des matériaux ;

— des *plastifiants,* pour améliorer la souplesse des produits ;

— des *charges* (fibres de verre, talc, calcaire, farine de bois), pour augmenter la dureté et la résistance au choc ;

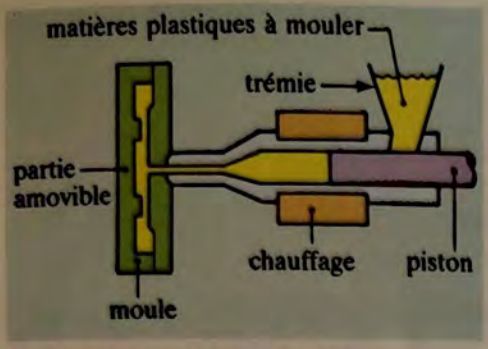
— des *fongicides* et des *bactéricides ;*

— des *antistatiques,* pour limiter les phénomènes électrostatiques ;

— des *colorants.*

Dans la fabrication des objets en matière plastique, l'industrie utilise principalement deux techniques : l'*extrusion* et l'*injection.*

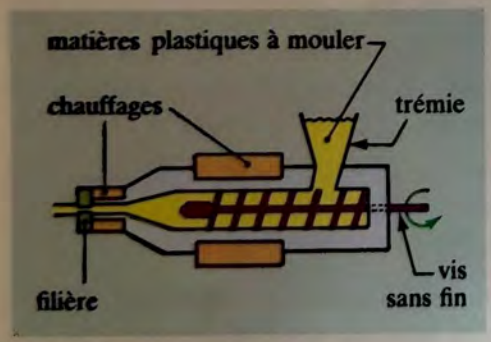
www.biblio-sciences.org



4. *Principe du moulage par injection.*



5. *Exemples d'objets moulés par injection.*



6. *Principe du moulage par extrusion.*



7. *Profilés d'huisserie en polychlorure de vinyle, obtenus par extrusion.*

• Lors du moulage par **injection** (*doc.* 4), la matière plastique, introduite sous forme de granulés ou de poudre, est *fluidisée* par chauffage. Sous l'action d'un piston, le fluide obtenu est injecté dans le moule, dont il prend la forme.
Les produits thermoplastiques sont alors refroidis, puis démoulés ; en revanche, les produits thermodurcissables, introduits dans l'injecteur avant que leur polymérisation ne soit terminée, doivent encore être chauffés, afin d'assurer leur durcissement définitif. L'injection est un procédé discontinu. Elle permet l'obtention de la plupart des objets moulés (*doc.* 5).

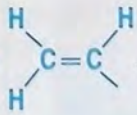
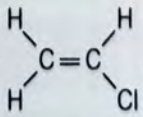
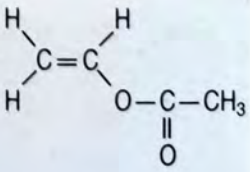
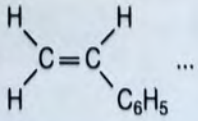
• Le moulage par **extrusion** (*doc.* 6) est utilisé pour fabriquer des tuyaux, des tubes profilés, des films, des fils, etc. (*doc.* 7). La matière plastique, fluidisée par chauffage et entraînée par une vis sans fin, traverse une filière de forme appropriée. L'extrusion est un procédé continu.

2 Réactions de polyaddition

2.1 *Définitions*

Comme nous l'avons déjà vu en classe de Première (*), les polymères obtenus par polyaddition résultent de l'addition d'un grand nombre de molécules identiques, appelées **monomères**. Les monomères sont des composés insaturés présentant au moins une double liaison C=C .

Ce sont notamment des **alcènes** tels que l'*éthylène* $CH_2=CH_2$, le *propène* (appelé *propylène* dans l'industrie) $CH_3-CH=CH_2$, ou bien des **diènes** (hydrocarbures ayant deux doubles liaisons) tels que le *méthyl-2 butadiène-1,3* $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, monomère du caoutchouc naturel.

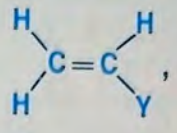
Les monomères peuvent aussi être des dérivés vinyliques, c'est-à-dire des composés présentant le groupe **vinyle**  . C'est le cas du *chlorure de vinyle* ou chloroéthylène  , de l'*acétate de vinyle*  ou du *styrène*  ...

(*) Voir *chimie 1re S et E*, collection Eurin-Gié, § 6.2, chapitre 3.

www.biblio-sciences.org

Lors de leur combustion, certaines matières plastiques se décomposent en dégageant parfois des gaz toxiques : chlorure d'hydrogène HCl , cyanure d'hydrogène HCN... Aussi ne doit-on pas brûler un objet en matière plastique sans s'être assuré que sa combustion est sans danger. De même, on évitera les « tests à la flamme » de polymères inconnus.

En représentant les différents monomères par la formule :



où Y peut désigner indifféremment H , CH_3 , Cl , C_6H_5 , $O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$,

la formule générale d'un polymère de polyaddition s'écrit :

$$-(CH_2-CHY)_n- \ ,$$

n étant le degré de polymérisation et $-CH_2-CHY-$ le motif.

2.2 *Exemples*

Trois composés de polyaddition sont plus particulièrement au programme : le polyéthylène, le polychlorure de vinyle et le polystyrène.

• *Le polyéthylène (P.E.)*

Le polyéthylène résulte de la polymérisation de l'éthylène C_2H_4 .

La formule du polyéthylène est donc :

$$-(CH_2-CH_2)_n- \ .$$



8. *Serres en polyéthylène basse densité.*

Il existe deux types de polyéthylène : le **polyéthylène basse densité (P.E.b.d.)** et le **polyéthylène haute densité (P.E.h.d.).**

Le polyéthylène basse densité ($d \approx 0{,}91$) est obtenu sous haute pression (2 000 bars environ), à une température de l'ordre de 180 °C et en présence de traces de dioxygène, lequel joue le rôle d'initiateur (voir *exercice* 13, *p.* 275).

Le polyéthylène haute densité ($d \approx 0{,}95$) est obtenu sous basse pression (10 à 30 bars), à une température d'environ 60 °C et en présence de catalyseurs à base de titane et d'aluminium appelés catalyseurs de type *Ziegler-Natta*.

Le *tableau* suivant indique les principales applications du polyéthylène :

P.E.b.d.	P.E.h.d.
• films agricoles (*doc.* 8), sachetterie, emballages pour palettes... • récipients ménagers ou industriels : cuvettes, pots, bouteilles... • tuyaux souples • isolants de câbles électriques • jouets • coques de bateaux ou de planches à voile	• corps creux pour embouteillages rigides : bouteilles, flacons, bidons de lait, récipients pour lessives liquides... • grands récipients : fosses septiques, fûts industriels (*doc.* 9)... • objets injectés : panneaux de signalisation, conteneurs...



9. *Jerrycans en polyéthylène haute densité pour matières corrosives.*

• *Le polychlorure de vinyle (P.V.C.)*

Le chlorure de vinyle $CH_2=CHCl$ (dont on étudiera l'obtention dans le *paragraphe* 4) donne, par polymérisation en solution, le polychlorure de vinyle.

www.biblio-sciences.org



10. *Le P.V.C. souple est très utilisé comme isolateur électrique.*



11. *Le polystyrène cristal peut être moulé facilement.*



12. *Expansion du polystyrène.*
Polystyrène a) non expansé, b) en cours d'expansion, c) expansé.

La formule du polychlorure de vinyle est donc :

$$-(CH_2-CHCl)_n-\ .$$

Il existe deux types de polychlorure de vinyle : le **P.V.C. rigide** et le **P.V.C. souple** ; ce dernier est obtenu par l'ajout, parfois en quantités importantes, de plastifiants.

Les applications de ces P.V.C. sont nombreuses et diverses :

P.V.C. rigide	P.V.C. souple
• tuyauterie : alimentation et évacuation d'eau, gouttières • huisserie : profilés pour cadres de portes et de fenêtres, plinthes et bordures • mobilier : étagères... • automobile : tableaux de bord... • conditionnement : bouteilles pour eaux non gazeuses et autres liquides non corrosifs	• tuyauterie : tuyaux d'arrosage • cordage : ficelles, cordes, lacets • électricité : gainages isolants (*doc.* 10) • films : pour emballage • médecine : tubes médicaux, poches diverses

- ***Le polystyrène (P.S.)***

Le styrène a pour formule $CH_2=CH-C_6H_5$. C'est un dérivé du benzène (voir *exercice* 12).
En présence de traces de dioxygène ou de peroxydes, et à une température voisine de 80 °C, le styrène se polymérise pour donner du polystyrène.

Le polystyrène a donc pour formule :

$$-\left(CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\right)_n-\ .$$

Cette polymérisation peut être réalisée au laboratoire (voir *fiche expérimentale* 1, *p.* 79).
Non modifié, le polystyrène est une matière plastique rigide, dure, souvent transparente : c'est le polystyrène *cristal*, ou *standard* (*doc.* 11).
Si on injecte sous pression du pentane C_5H_{12} dans du polystyrène liquide, il se forme des microbilles contenant du pentane liquide. Chauffé, le pentane se vaporise et gonfle les billes : on obtient du polystyrène expansé (*doc.* 12).

Ces deux types de polystyrène ont bien sûr des applications différentes :

P.S. cristal	P.S. expansé
• mobilier : éléments de rangement, armoires de toilette, boîtiers de T.V., de radio, de caméra • automobile : feux arrières, enjoliveurs • conditionnement : pots de yaourt, vaisselle... • jouets, objets publicitaires... • articles ménagers : pinces à linge, cintres...	• emballage « sur mesure », boîtes pour objets fragiles • isolation thermique et phonique

www.biblio-sciences.org

polyéthylène basse densité polyéthylène haute densité	932 000 t 215 000 t
total polyéthylène	1 147 000 t
polychlorure de vinyle polystyrène polypropylène	927 000 t 530 000 t 527 000 t

13. *Production française de quelques polymères en 1987.*

Le polyéthylène, le polychlorure de vinyle et le polystyrène sont, avec le polypropylène, les polymères de polyaddition les plus utilisés (*doc.* 13).

Remarques

- Les polymères étudiés ci-dessus sont des *homopolymères*, c'est-à-dire des polymères obtenus par polyaddition d'un seul monomère. Depuis de nombreuses années, la fabrication de **copolymères** obtenus par polyaddition de deux ou trois monomères différents se développe (voir *exercice* 6, *p.* 81). Ainsi, la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle donne le copolymère E.V.A., présent dans de nombreux adhésifs et revêtements.
- Les homopolymères obtenus par polyaddition ont la même composition que les monomères utilisés pour leur synthèse (voir *exercice* 3, *p.* 80).

3 Réactions de polycondensation

3.1 *Définition ; exemples*

Par extension, on appelle également **monomère** le ou les réactifs participant aux réactions de polycondensation.

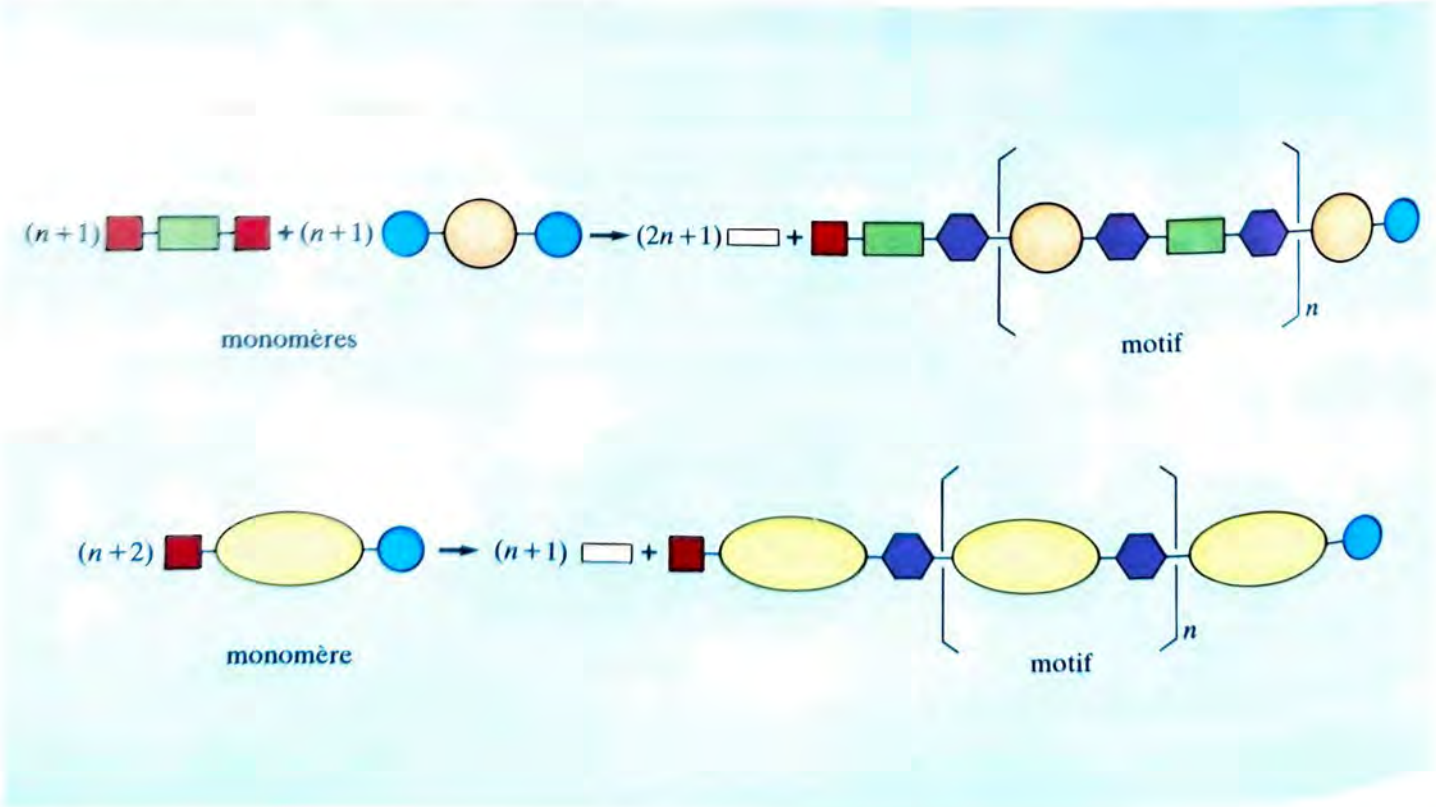
Une polycondensation est une réaction au cours de laquelle un grand nombre de molécules s'unissent par des liaisons qui se forment lors de réactions entre deux groupes portés :

— soit par des molécules identiques ;

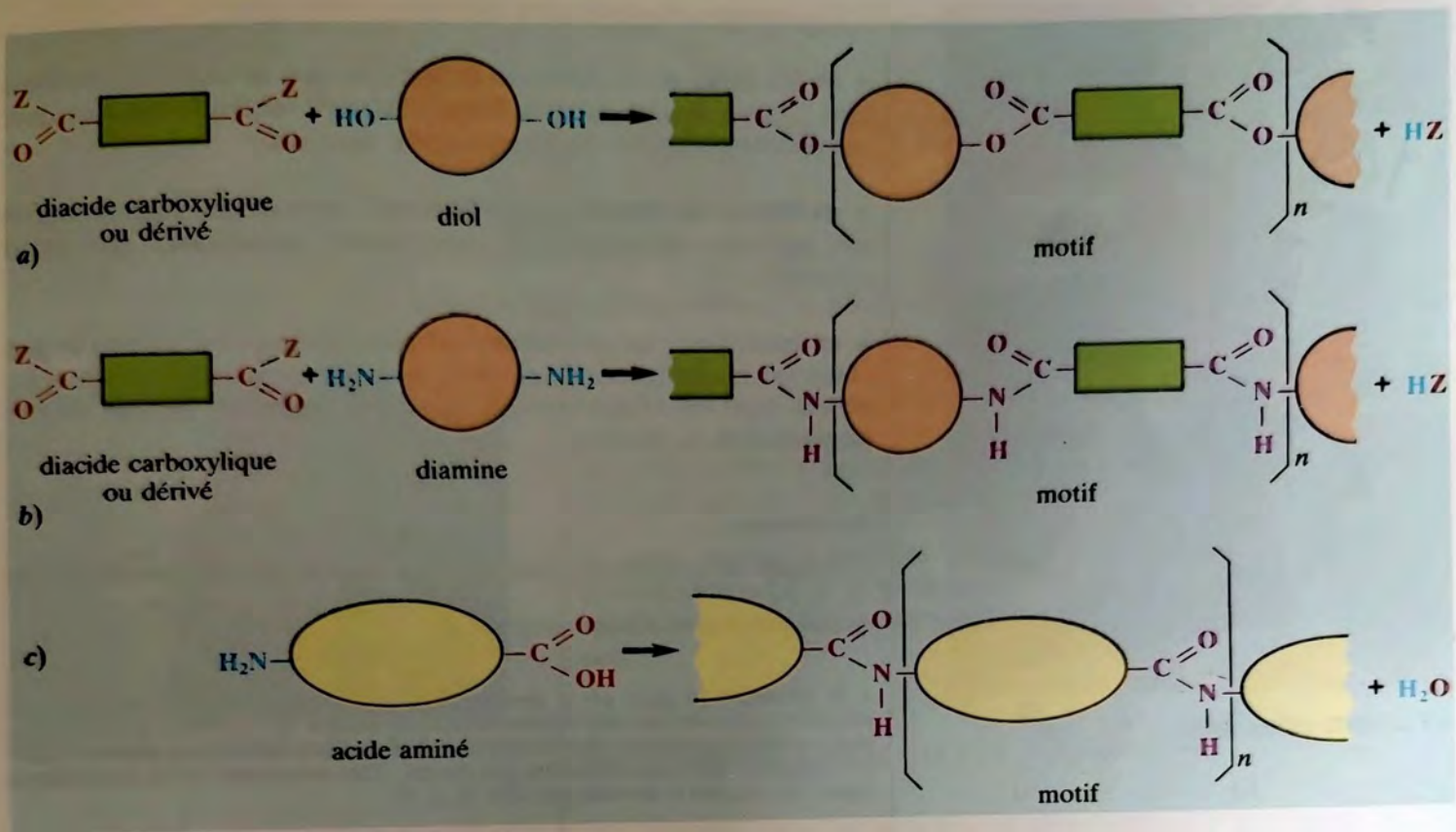
— soit par des molécules de deux types différents (*doc.* 14).

Les réactions de polycondensation s'accompagnent souvent de l'élimination de molécules d'eau ou de molécules de chlorure d'hydrogène. On obtient ainsi des **polyesters** ou des **polyamides** (*doc.* 15).

14. *Réactions de polycondensation.*



www.biblio-sciences.org



15. *a) Polycondensation donnant un polyester ; b) et c) Polycondensation conduisant à un polyamide.*



16. *Certaines résines polyesters commerciales permettent de faire de belles inclusions.*

3.2 *Le polyéthylène téréphtalate : un polyester aux multiples usages*

Le **polyéthylène téréphtalate** (P.E.T.) résulte de la polycondensation d'un diol, le glycol ou éthanediol-1,2 $\mathbf{HO}CH_2-CH_2\mathbf{OH}$, avec un diacide, l'acide téréphtalique ou acide benzènedicarboxylique-1,4 $\mathbf{HO_2C}-C_6H_4-\mathbf{CO_2H}$.

La réaction est une **polyestérification** :

$$(n+1)\ \mathbf{HO}CH_2-CH_2\mathbf{OH} + (n+1)\ HO_2C-C_6H_4-CO_2H \longrightarrow$$

$$(2n+1)H_2O + \mathbf{HO}-CH_2-CH_2-\left[O_2C-C_6H_4-CO_2-CH_2-CH_2\right]_n-O_2C-C_6H_4-CO_2H$$

La réaction s'effectue vers 200 °C, en présence de catalyseurs tels que l'éthanoate de calcium.

Remarque

Dans l'industrie, on réalise le plus souvent la réaction entre le glycol et le téréphtalate de méthyle $CH_3-O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_3$, plus facile à purifier que l'acide téréphtalique. La polycondensation s'effectue alors par chauffage du mélange diol-diester vers 280 °C et sous pression réduite.

www.biblio-sciences.org



17. *Extraits de catalogues.*



18. *Le polyéthylène téréphtalate (P.E.T.) est aujourd'hui très utilisé pour le conditionnement de boissons gazeuses.*



19. *En chauffant* 12 g *de glycérol et* 18 g *d'anhydride phtalique, on obtient un liquide sirupeux qui, vers* 250 °C, *forme une résine thermodurcissable.*

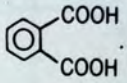
Les applications du polyéthylène téréphtalate sont variées :

- **en fils étirés ou en fibres,** on le rencontre dans de nombreux vêtements (*doc.* 17) sous diverses marques, Tergal®, Dacron®, Térylène®, mais aussi dans des prothèses artérielles en chirurgie cardio-vasculaire ;

- **en films ou en rubans** (marque Terphane®, par exemple), il sert de support aux pellicules photographiques, aux bandes magnétiques, aux rubans adhésifs... ;

- **en bouteilles,** c'est un matériau inaltérable et transparent, de plus en plus utilisé pour le conditionnement des boissons gazeuses mais aussi des vins et des alcools (*doc.* 18). Cette dernière et récente application explique la forte progression de sa production.

Remarques

- L'industrie fabrique également, mais en quantité beaucoup plus faible, des polyesters par réaction entre le glycol et l'acide orthophtalique  .

- En remplaçant le glycol par le glycérol, ou propanetriol-1,2,3, on obtient également des polyesters qui peuvent être alors tridimensionnels (voir *exercice* 10). On fabrique ainsi des résines glycérophtaliques, ou résines glyptals (*doc.* 19). Ces résines sont utilisées pour réaliser des pièces de carrosserie, des serres translucides, des citernes... Elles entrent aussi dans la composition de laques, de peintures et de vernis (voir *doc.* 13, *p.* 45).

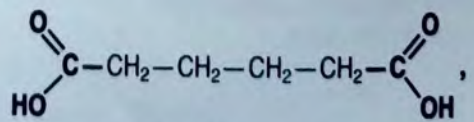
3.2 *Le nylon 6-6 : un exemple de polyamide*

Le nylon 6-6 est le polyamide le plus utilisé. On le fabrique industriellement en faisant réagir une diamine, l'hexanediamine-1, 6 (ou hexaméthylène diamine) :

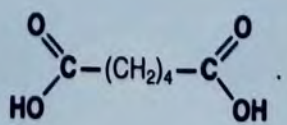
$$\mathbf{H_2N}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\mathbf{NH_2},$$

(diamine à **6** atomes de carbone)

que l'on écrira $\mathbf{H_2N}-(CH_2)_6-\mathbf{NH_2}$, avec un diacide, l'acide hexanedioïque (ou acide adipique) :



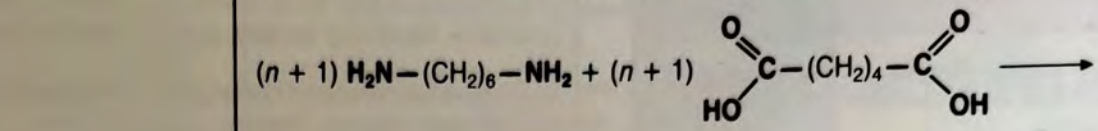
(diacide à **6** atomes de carbone)

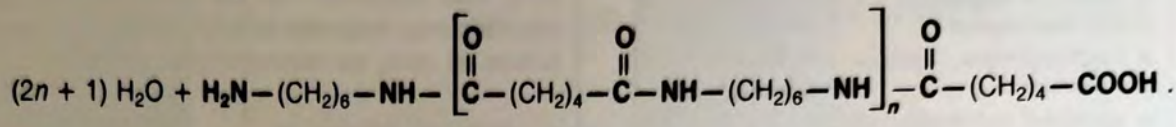
que l'on écrira :  .

Dans une première étape, une réaction acido-basique se produit entre un groupe acide et un groupe amine. Le « sel de nylon » alors obtenu est chauffé sous pression, en autoclave à 320 °C et en présence d'eau. On élimine ensuite l'eau et on termine la polycondensation à la pression ordinaire, en présence de diazote et vers 280 °C.

www.biblio-sciences.org

L'équation-bilan de cette polycondensation s'écrit :



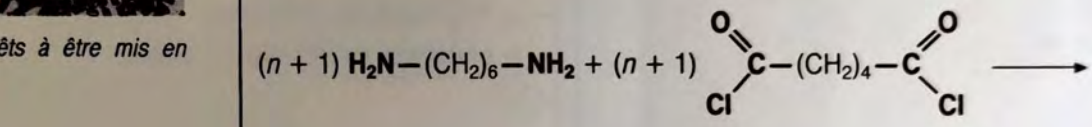


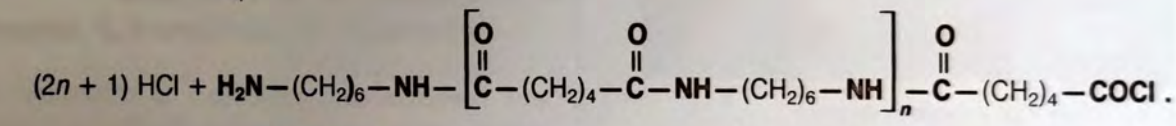


20. *Granulés de nylon 6-6 prêts à être mis en forme.*

Le nylon 6-6 est alors extrudé au travers d'une filière ; les fils ainsi obtenus sont refroidis et sectionnés en granulés. L'addition de colorants au cours de la fabrication permet d'obtenir des granulés de couleurs diverses, directement utilisables dans les unités de mises en forme (*doc.* 20).

On peut réaliser la synthèse du nylon au laboratoire en faisant réagir l'hexanediamine-1,6 et le dichlorure d'hexanedioyle, plus réactif que l'acide hexanedioïque (voir *fiche expérimentale* 2, *p.* 79). L'équation de la réaction s'écrit alors :



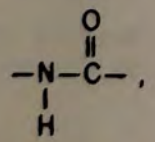


Remarque

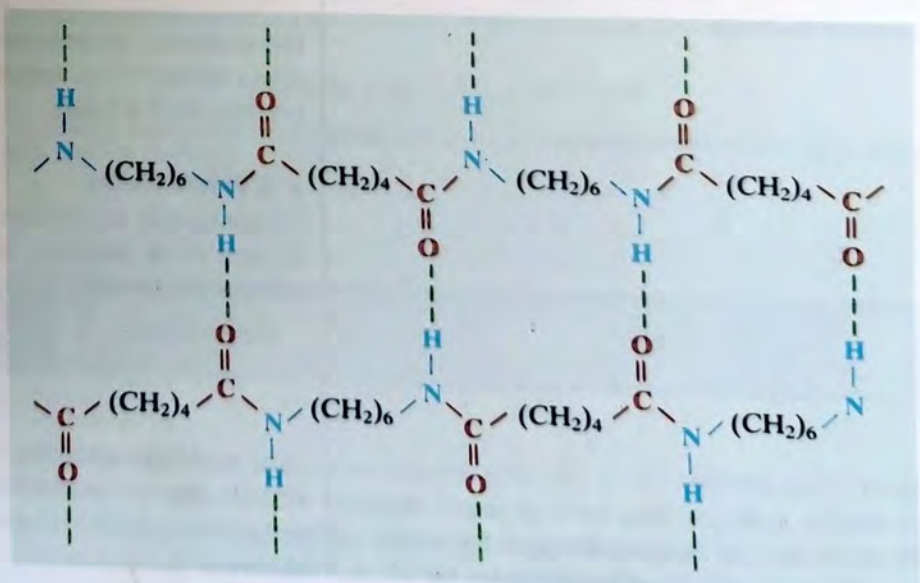
Cette réaction, bien que rapide et quasi totale, n'est pas mise en œuvre industriellement en raison du coût élevé du dichlorure d'hexanedioyle.

L'industrie fabrique d'autres polyamides que le nylon 6-6 (noté P.A. 6-6). Ainsi, le nylon 6-10 (noté P.A. 6-10) est obtenu en faisant réagir l'hexanediamine-1, 6 avec l'acide décanedioïque $HOOC-(CH_2)_8-COOH$.

Tous les polyamides comportent, répété un très grand nombre de fois, le groupe plan :



également présent dans les macromolécules naturelles que sont les peptides. Aussi ce groupe est-il appelé liaison peptidique.



21. *Dans le nylon, les macromolécules linéaires sont reliées par des «ponts» O.....H appelés liaisons hydrogène. Ce sont ces liaisons hydrogène qui confèrent aux fibres textiles en nylon leur grande solidité.*

www.biblio-sciences.org

pièces moulées	fils et fibres
• engrenages, bielles, dérailleurs de bicyclette • visserie • capots d'appareils électroménagers • interrupteurs, prises de courant • matériel médical : seringues (P.A. 6-10)	• brosses et pinceaux • textiles (« fourrures ») • fils fins • cordes

22. *Principales applications des polyamides.*



23. *Pédalier de bicyclette en nylon.*

Un autre polyamide, le rilsan ou nylon 11 (P.A. 11), est obtenu par polycondensation vers 220 °C de l'acide amino-11 undécanoïque $\mathbf{H_2N-(CH_2)_{10}-COOH}$, qui, comme le montre sa formule, porte un groupe amine et un groupe acide.

C'est dans les brosses à dents que l'on utilisa pour la première fois, en 1938, des fils de nylon. Depuis, l'emploi des polyamides s'est développé principalement dans deux directions : les **fils** et **fibres** obtenus par extrusion et les **pièces moulées** pour lesquelles le nylon est employé pur ou chargé (avec du talc ou de la fibre de verre, par exemple) (*doc.* 22 et 23).

4 Obtention du chlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle, ou chloroéthylène, $CH_2=CHCl$ est un gaz dans les conditions habituelles.
Sa préparation industrielle s'effectue aujourd'hui principalement à partir de l'éthylène ; elle comporte deux étapes :

— la chloration de l'éthylène ;

— le craquage du dichloro-1,2 éthane.

4.1 *Chloration de l'éthylène : obtention du dichloro-1,2 éthane*

Deux procédés sont exploités : la chloration directe avec du dichlore et l'oxychloration par un mélange de chlorure d'hydrogène et de dioxygène. Les deux procédés conduisent au dichloro-1,2 éthane.

• *La chloration directe*

La chloration directe de l'éthylène correspond à l'addition du dichlore sur l'éthylène :

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{dichloro-1,2 éthane}}{CH_2Cl-CH_2Cl}\ .$$

Elle s'effectue en présence d'un catalyseur, le chlorure de fer(III) $FeCl_3$, en milieu liquide, à une température comprise entre 50 °C et 90 °C et sous une pression de 3 à 5 bars.

• *L'oxychloration*

L'oxychloration de l'éthylène s'effectue vers 180 °C, sous une pression de 15 à 20 bars et en présence de catalyseurs : le chlorure de cuivre(I) CuCl et le chlorure de cuivre(II) $CuCl_2$. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$CH_2=CH_2 + 2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{dichloro-1,2 éthane}}{CH_2Cl-CH_2Cl} + H_2O\ .$$

Dans les deux procédés, une distillation fractionnée fournit du dichloro-1,2 éthane quasiment pur (dichloro-1,2 éthane à 99,8 %). Le dichloro-1,2 éthane est un liquide ($\theta_{eb} = 83{,}7$ °C) utilisé pour plus de 90 % dans la fabrication du chlorure de vinyle.

www.biblio-sciences.org



24. *Usine de production du chlorure de vinyle à Lavéra* (13).

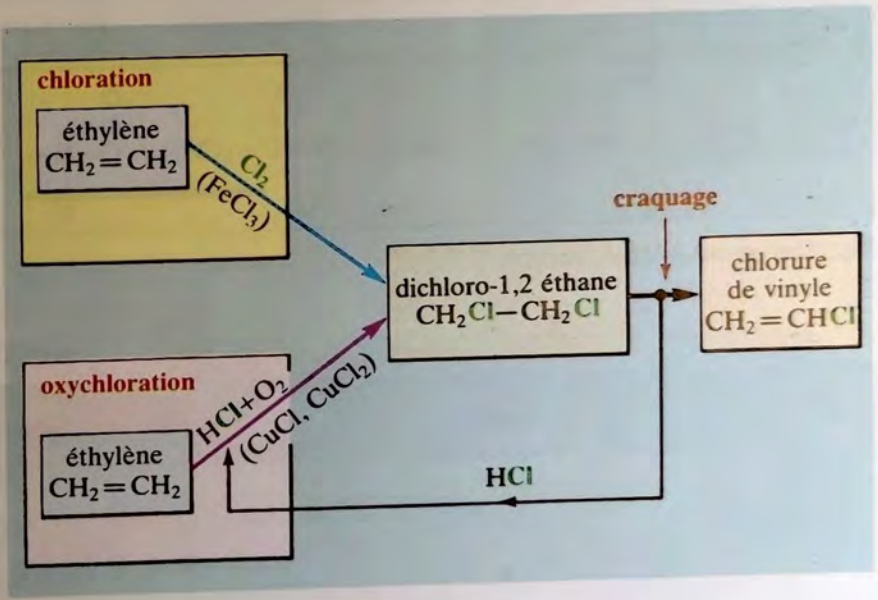
4.2 *Craquage du dichloro-1,2 éthane : obtention du chlorure de vinyle*

Chauffé à 500-550 °C, sous une pression de 25 à 30 bars, le dichloro-1, 2 éthane subit une réaction de craquage, d'équation-bilan :

$$CH_2Cl-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl\ .$$

Le chlorure de vinyle $CH_2=CHCl$ ainsi obtenu est séparé du mélange par distillation, alors que le chlorure d'hydrogène gazeux est récupéré et utilisé à nouveau pour l'oxychloration de l'éthylène.

En France, la capacité de production du chlorure de vinyle était, en 1987, de 960 000 tonnes. Le *document* 25 résume les diverses étapes de la fabrication du chlorure de vinyle.



25. *Schéma de la synthèse du chlorure de vinyle.* ▶

Remarque

Le chlorure de vinyle peut aussi être obtenu par addition du chlorure d'hydrogène sur l'acétylène, suivant la réaction d'équation :

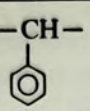
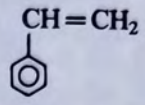
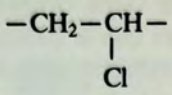
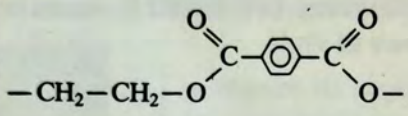
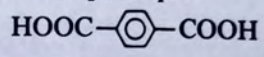
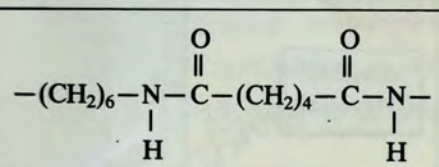
$$CH\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl\ .$$

Ce procédé, autrefois très utilisé, est aujourd'hui presque complètement abandonné, en raison du coût élevé de l'acétylène.

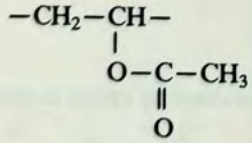
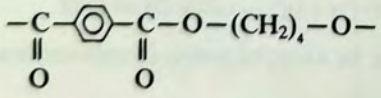
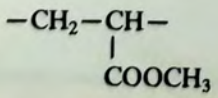
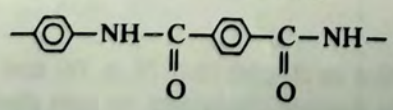
5 Conclusion

Les polymères étudiés dans ce chapitre (*doc.* 26, *p.* 78) sont les plus connus (certains par leur nom de marque). Cependant, ce sont plusieurs milliers de polymères qui sont aujourd'hui utilisés par l'industrie pour réaliser les objets les plus divers. Le *document* 27, *p.* 78, en présente quelques-uns.

www.biblio-sciences.org

polymère	abréviation	motif	monomère(s) industriel(s)	date de la première fabrication industrielle
polyéthylène	P.E.	$-CH_2-CH_2-$	éthylène : C_2H_4	1939
polystyrène	P.S.		styrène : 	1933
polychlorure de vinyle	P.V.C.		chlorure de vinyle : $CH_2=CHCl$	1935
polyéthylène téréphtalate	P.E.T.		• glycol (éthanediol-1,2) : $HOCH_2-CH_2OH$ • acide téréphtalique : 	1946
nylon 6-6 ou polyamide 6-6	P.A. 6-6		• hexanediamine-1,6 : $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ • acide hexanedioïque : $HOOC-(CH_2)_4-COOH$	1938

26. *Cinq polymères à bien connaître.*

n°	motif	appellation courante	abréviation normalisée
1	$-CH_2-CH(CH_3)-$	polypropylène	P.P.
2	$-CH_2-CCl_2-$	polychlorure de vinylidène	P.V.D.C.
3		polyacétate de vinyle	P.V.A.C.
4		polytéréphtalate de butylène	P.B.T.P.
5	$-CH_2-CH(OH)-$	polyalcool vinylique	P.V.A.L.
6	$-CF_2-CF_2-$	polytétrafluoroéthylène	P.T.F.E.
7		polyméthacrylate de méthyle	P.M.M.A.
8		polyaramide (Kevlar ®)	

27. *Exemples de polymères synthétiques.*

www.biblio-sciences.org

Fiches expérimentales

1 Synthèse du polystyrène (P.S.)

(voir cours, p. 71)

■ Le styrène commercial est stabilisé par un additif qui empêche sa polymérisation sous l'action du dioxygène de l'air. Éliminons cet additif par lavage du styrène avec une solution d'hydroxyde de sodium à $1\,mol\,.\,\ell^{-1}$, puis rinçage à l'eau distillée.

■ Dans un gros tube à essais, versons 3 ou 4 cm^3 du styrène préparé ci-dessus, puis ajoutons une « pointe de spatule » de peroxyde de benzoyle. Adaptons au tube à essais un long tube de sécurité et de condensation, et chauffons-le dans un bain-marie proche de l'ébullition. Le mélange devient de plus en plus visqueux ; au bout d'environ trois quarts d'heure, il s'est pris en masse : c'est du polystyrène.

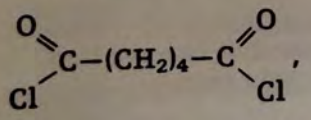
Remarque

Le peroxyde de benzoyle est l'initiateur de cette polymérisation ; on peut aussi utiliser du peroxyde de méthyléthylcétone. En remplaçant le styrène par le méthacrylate de méthyle, on obtient, de la même façon, le polyméthacrylate de méthyle (P.M.M.A.) plus connu sous les noms de marque Plexiglas® et Altuglas®.

2 Préparation du nylon 6-6 en laboratoire

(voir cours, p. 75)

■ Dans un bécher, versons 10 mℓ d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle :

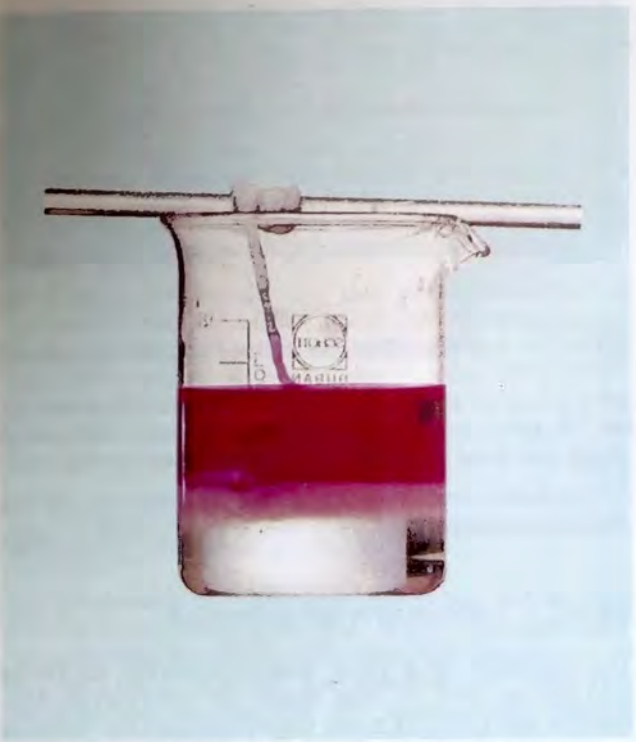


dans du tétrachlorométhane. Ajoutons alors lentement, afin d'éviter le mélange, une solution aqueuse d'hexanediamine-1,6 :

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2\ .$$

Un voile blanchâtre se forme à l'interface des deux solutions, non miscibles.

■ À l'aide d'un crochet, tirons sur l'un des points de cette surface pour en extraire un long fil de nylon 6-6, que nous pouvons enrouler sur une baguette de verre (voir *document* ci-contre).



Obtention, en laboratoire, de nylon-6,6. La solution d'hexanediamine-1,6 est colorée par de la phénolphtaléine.

www.biblio-sciences.org

Faire le point

1. Définir : *polymère, motif d'un polymère* et *degré de polymérisation.*

2. Certains polymères sont *thermoplastiques*, d'autres sont *thermodurcissables*, d'autres enfin sont des *élastomères*. Illustrer ces termes par des exemples.

3. Écrire brièvement les deux principales techniques utilisées pour la mise en forme des matières plastiques.

4. Qu'appelle-t-on *réaction de polyaddition* ?

5. Donner la formule du polyéthylène, du polystyrène et du polychlorure de vinyle.

6. Qu'appelle-t-on *copolymère* ?

7. Qu'est-ce qu'une *réaction de polycondensation* ?

8. Donner la formule du polyéthylène téréphtalate. À partir de quels réactifs prépare-t-on ce polyester ?

9. Quelle est la formule du nylon 6-6 ? Comment le prépare-t-on dans l'industrie ? au laboratoire ? Écrire les équations correspondantes.

10. Les polyamides contiennent tous le groupe $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$. Comment appelle-t-on ce groupe ? Pourquoi ?

11. Décrire les principales étapes de l'obtention du chlorure de vinyle. Écrire les équations des réactions mises en jeu.

1 B — Polyaddition ou polycondensation ?

1° Indiquer, parmi les polymères du *document* 27, *p.* 78, ceux qui sont obtenus par polyaddition et ceux qui sont obtenus par polycondensation.

2° Donner, pour chacun d'eux, la formule du (ou des) monomère(s) correspondant(s).

Corrigé.

2 A — Analyse d'un polymère.

Un polymère *P* a pour masse molaire moyenne 105 000 $g \cdot mol^{-1}$; son degré de polymérisation moyen est 2 500. Il n'est constitué que de carbone et d'hydrogène.

1° Quelle est la masse molaire du monomère ?

2° En déduire ses formules brutes et développées.

3° Identifier *P* en indiquant son motif, son nom et son abréviation normalisée (voir *tableau, p.* 78).

Corrigé.

3 A — Du polymère au monomère.

On réalise l'analyse d'un polymère 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 *M* ?

2° Le polymère a une masse molaire moyenne de 121 000 $g \cdot mol^{-1}$ et un degré de polymérisation moyen de 1 250. Donner la formule brute de *M*.

3° Indiquer toutes les formules développées possibles pour *M*.

4° Sachant que le polymère étudié figure dans le *tableau* 27, *p.* 78, donner son motif, son nom et son abréviation normalisée.

Corrigé.

4 B — Polycondensation.

On réalise industriellement la polycondensation du butanediol-1,4 avec l'acide benzènedicarboxylique-1,4.

1° Écrire la formule développée des deux monomères.

2° En déduire le motif du polymère.

3° À l'aide du *tableau* 27, *p.* 78, identifier le polymère ainsi préparé.

Corrigé.

5 B — Vitres pare-balles.

1° On fait réagir le chlorure d'éthanoyle sur l'éthanol. Quelle réaction observe-t-on ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

2° On fait à présent réagir le *phosgène* $Cl_2C{=}O$ avec le *bisphénol A* : $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$.

Le phosgène se comportant comme un chlorure d'acyle et le bisphénol A comme un alcool, écrire l'équation de la réaction entre une molécule de phosgène et une molécule de bisphénol A.

3° La polycondensation, qui se développe en chauffant, donne un polymère transparent, résistant aux chocs les plus violents, utilisé dans la fabrication des vitres pare-balles ; il s'agit du polycarbonate (P.C.) découvert en 1956.
Écrire le motif du polycarbonate.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

6 B Copolymères. ★

Lorsque l'on polymérise deux monomères *A* et *B*, on obtient un copolymère. Selon les conditions de copolymérisation, le copolymère obtenu peut être quelconque *AABABBBAAABA*, séquencé *AAABBAAABBAAA*, ou alterné *ABABABAB*.
On réalise la copolymérisation alternée de deux monomères *A* et *B*. L'analyse du produit obtenu donne la composition massique suivante : 64,8 % de carbone, 9,5 % d'hydrogène et 25,7 % de fluor.

1° Soit $C_xF_yH_z$ la formule brute du motif élémentaire. Déterminer les valeurs les plus simples pouvant être prises par *x*, *y* et *z*.

2° En déduire les différents motifs possibles pour le copolymère.

3° Quels sont les formules et les noms de *A* et *B*?

Corrigé.

7 A Polyesters ? ★

1° Le polyéthylène téréphtalate (P.E.T.) est un polyester commercialisé sous divers noms de marques, Tergal®, Polyester®, Dacron®... Écrire le motif du P.E.T. Repérer le groupe fonctionnel ester.

2° Que donne l'action d'une solution concentrée et chaude d'hydroxyde de sodium sur l'éthanoate d'éthyle. En déduire qu'il est déconseillé de laver à haute température, avec une lessive à base d'hydroxyde de sodium un vêtement en Tergal®.

Le polyacétate de vinyle (P.V.A.C.) est utilisé dans la fabrication de peinture, de vernis, d'adhésifs et de « verres » de sécurité.

3° En vous aidant du *tableau, p.* 78, indiquer le motif du P.V.A.C. Quelle fonction présente-t-il ? Le P.V.A.C. est-il pour autant un polyester ? Justifier.

4° Pourquoi ne doit-on pas laisser tremper des verres de sécurité dans une lessive fortement basique pour les nettoyer ?

8 A B Du polyacétate de vinyle au polyalcool vinylique. ★

Le polyalcool vinylique (P.V.A.L.) est utilisé depuis longtemps comme film et enduit protecteur.

1° À l'aide du *tableau, p.* 78, indiquer son motif et en déduire le monomère qui peut donner, *a priori*, par polymérisation, le P.V.A.L. Quelle fonction chimique ce dernier présente-t-il ? En réalité, ce monomère très instable n'est pas utilisable ; aussi prépare-t-on le P.V.A.L. à partir du polyacétate de vinyle (P.V.A.C.).

2° Toujours à l'aide du *tableau, p.* 78, indiquer le motif du P.V.A.C. En déduire le monomère : donner son nom et sa formule.

3° Quelle fonction chimique le monomère du P.V.A.C. possède-t-il ? Par quelle réaction peut-on passer du monomère du P.V.A.C. au monomère du P.V.A.L. ? Quel catalyseur peut-on utiliser pour cette réaction ?

En réalité, cette réaction s'effectue industriellement, non pas sur le monomère, mais directement sur le polyacétate de vinyle.
Quel sous-produit récupère-t-on au cours de la transformation du P.V.A.C. en P.V.A.L. ?

4° Peut-on utiliser des récipients en polyacétate de vinyle pour conditionner de l'acide sulfurique ?

5° Solvay commercialise un copolymère alterné (voir *définition* dans l'exercice 6) d'éthylène et d'éthènol sous la marque Clarene®. Écrire un motif de ce copolymère « barrière » (c'est-à-dire, imperméable aux arômes et à l'oxygène), de plus en plus utilisé dans les emballages alimentaires. *Corrigé.*

9 A Le nylon 4-6. ★★

La firme DSM (Dutch Staatsmijnen) a mis au point en 1984 un procédé permettant de fabriquer le nylon 4-6, qu'elle commercialisera sous le nom de Stanyl®. Ce nylon, présentant un point de fusion élevé (300 °C contre 260 °C pour le nylon 6-6), sera utilisé dans les filtres portés à haute température et dans les pneus soumis à de fortes contraintes mécaniques et thermiques.

1° Le nylon 4-6 est obtenu par polymérisation de la butanediamine-1,4 avec l'acide hexanedioïque. Donner la formule développée de ces deux monomères. En déduire le motif du nylon 4-6. Justifier son abréviation normalisée P.A. 4-6.

2° La butanediamine-1,4 est préparée par DSM selon un procédé en deux étapes :
— addition d'acide cyanhydrique H—C≡N sur l'acrylonitrile $CH_2=CH-C\equiv N$ (le groupe $-C\equiv N$ est le groupe nitrile) ;
— hydrogénation du butanedinitrile précédemment formé.
En partant de la formule de la butanediamine-1,4, écrire la formule du butanedinitrile. En déduire les équations des réactions mises en jeu dans les deux étapes ci-dessus.

3° L'acrylonitrile donne, par polymérisation, le polyacrylonitrile utilisé pour la fabrication de fibres synthétiques (Orlon®, Crylor®). Copolymérisé avec le butadiène et le styrène, il donne un « caoutchouc », l'A.B.S. Donner le motif du polyacrylonitrile. Pourquoi ne doit-on jamais faire brûler des tissus en Orlon® ou Crylor® ? *Corrigé.*

10 B C Résines glyptals. ★

Le propanetriol-1,2,3 (ou glycérol) donne avec l'anhydride phtalique (ou anhydride benzène-dicarboxylique-1,2) des résines (voir *document* 19, *p.* 74). En chauffant un mélange de ces deux monomères, on obtient un liquide qui devient visqueux vers 200 °C et prend en masse vers 250 °C.

1° Donner la formule du glycérol. Ses fonctions alcools sont-elles toutes de même classe ? Préciser.

2° L'anhydride orthophtalique est obtenu par déshydratation interne d'un diacide. Lequel ? Dans quelles conditions expérimentales réalise-t-on cette déshydratation ?

www.biblio-sciences.org

3° Vers 200 °C, il se forme des macromolécules linéaires par estérification des fonctions alcools primaires du glycérol.
Écrire le motif du polymère linéaire alors formé.

4° Vers 250 °C, il y a estérification des fonctions alcools secondaires ; on obtient alors un polymère tridimensionnel par réticulation des chaînes linéaires. À partir de deux chaînes linéaires écrites en parallèle, former le motif de la résine glyptal.

11 A B — Plastiques et environnement.

(D'après les *Olympiades de Chimie*, Concours National 1987.)

Chaque année en France, on fabrique environ 150 000 tonnes de bouteilles à base de P.V.C., contenant environ 90 % de ce polymère.

1° Écrire le motif du P.V.C.

2° La combustion du P.V.C. donne principalement CO_2, de l'eau et HCl. Quelle masse de chlorure d'hydrogène la combustion du P.V.C. contenu dans 1 kg de bouteilles libère-t-elle ?

3° Quelle serait la masse totale de chlorure d'hydrogène libérée annuellement dans l'atmosphère si toutes les bouteilles à base de P.V.C. étaient incinérées, sachant que la moitié du chlorure d'hydrogène formé par combustion reste fixée dans les cendres ?

4° La pollution acide de l'atmosphère, due aux activités humaines, se répartit annuellement en 2 200 000 t de SO_2, 1 500 000 t d'oxydes d'azote et 100 000 t de HCl. Sachant que le tiers des bouteilles à base de P.V.C. sont incinérées, quelle est la contribution de ces bouteilles à la pollution atmosphérique acide totale ?

Corrigé.

12 C — Quelques dérivés du benzène.

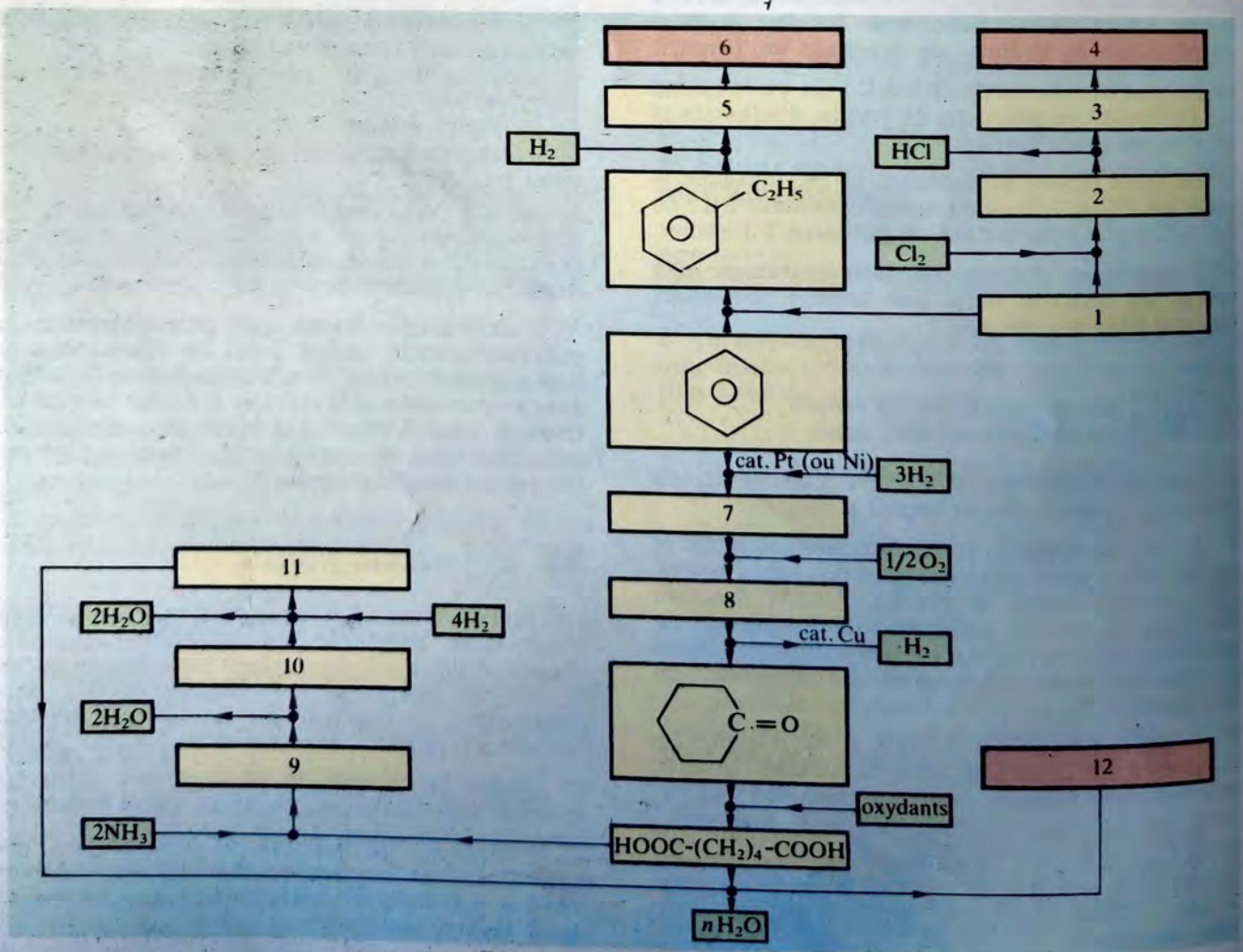
L'organigramme ci-après représente les principales étapes industrielles de la synthèse de trois polymères numérotés 4, 6 et 12. les grands rectangles correspondent à des molécules organiques obtenues par réactions entre deux composés situés eux aussi dans des rectangles. Un point • signifie qu'il y a réaction chimique ; les flèches → indiquent le sens des transformations.

1° Identifier le nom et la formule des composés 1, 2, 3 et 5. En déduire le motif, le nom et l'abréviation normalisée des polymères 4 et 6.

2° Indiquer la formule, le nom et la fonction des composés 7, 9, 10 et 11, sachant que 8 est le cyclohexanol. En déduire le motif, le nom et l'abréviation normalisée du polymère 12.

3° Indiquer d'autres réactifs permettant de passer de 1 à 2. Comment appelle-t-on la réaction qui donne 3 à partir de 2 ?

Corrigé.



www.biblio-sciences.org



En ruisselant parmi les roches, l'eau dissout de nombreux composés minéraux. Contrairement aux apparences, l'eau de ce torrent n'est donc pas pure.

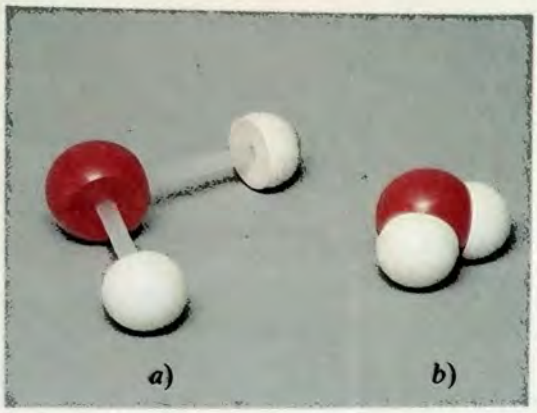
5

Acides et bases

SOLUTIONS AQUEUSES ET PH

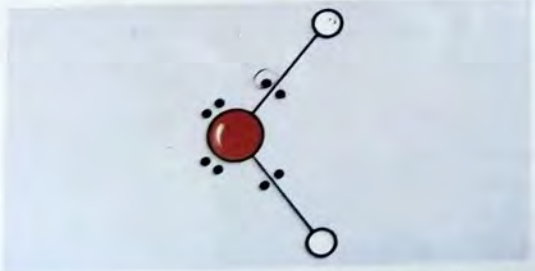
L'eau est la substance la plus répandue à la surface du globe ; elle intervient dans de très nombreuses activités domestiques, agricoles et industrielles. Elle est aussi le solvant le plus utilisé en chimie, non seulement en raison de son abondance mais aussi pour ses propriétés physicochimiques particulières. L'une des plus importantes propriétés de l'eau est son ionisation partielle.
*Dans ce premier chapitre consacré aux acides et aux bases, nous allons étudier la réaction d'*ionisation partielle *de l'eau et quelques-unes de ses conséquences.*

www.biblio-sciences.org

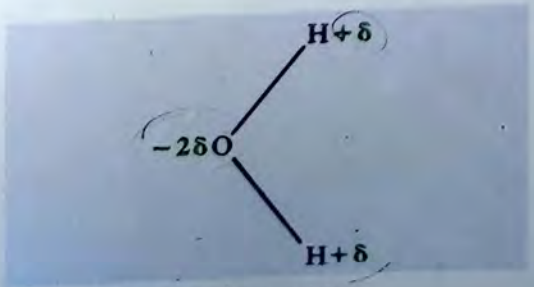


1. *a) Modèle éclaté de la molécule d'eau.*
b) Modèle compact de la molécule d'eau.

On appelle dipôle électrostatique un ensemble de deux charges ponctuelles opposées ($-q$ et q) non confondues.



2. *Structure électronique de la molécule d'eau. Le doublet qui assure la liaison O—H est plus proche de l'atome d'oxygène que de l'atome d'hydrogène.*



3. *La molécule d'eau est polaire.*

1 Solutions aqueuses

1.1 *Structure de la molécule d'eau*

La molécule d'eau est une molécule angulaire : les liaisons O—H font entre elles un angle voisin de 105° (*doc.* 1).
Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est entouré de quatre doublets d'électrons : deux doublets qu'il partage avec les atomes d'hydrogène et deux doublets non liants (*doc.* 2).
L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, les doublets d'électrons qui assurent les liaisons O—H sont plus proches de l'atome d'oxygène que des atomes d'hydrogène. L'atome d'oxygène présente ainsi une charge partielle **-2δ**, alors que chaque atome d'hydrogène porte une charge **$+\delta$** (*doc.* 3).

La liaison O—H est dite *polarisée.*

Les molécules d'eau sont **polaires.**

L'eau est un solvant *polaire.*

1.2 *Hydratation des ions en solution aqueuse*

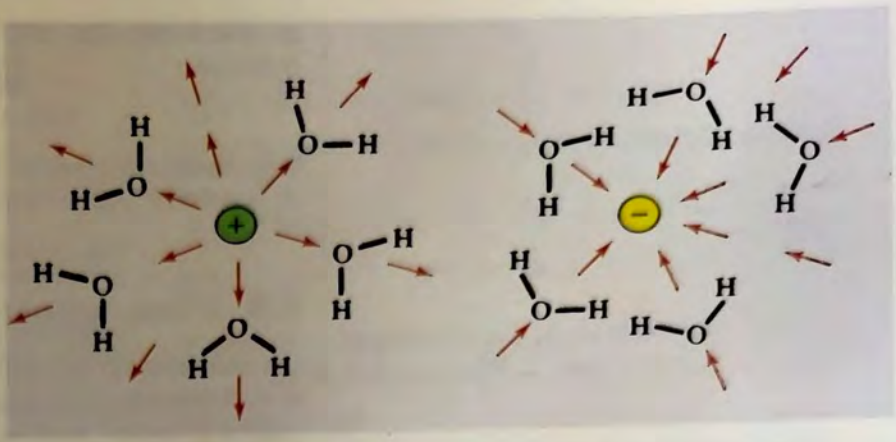
Les molécules d'eau étant polaires, chacune d'elles se comporte comme un *dipôle électrostatique.*
Considérons une solution aqueuse ionique, c'est-à-dire contenant des ions — anions et cations — dissous. Chaque ion crée dans son voisinage un champ électrostatique. Sous l'action de ce champ, les molécules d'eau s'orientent et s'approchent des ions. Ceux-ci fixent ainsi plusieurs molécules d'eau : on dit qu'ils *s'hydratent (doc.* 4).

En solution aqueuse, les ions sont *hydratés.*

1.3 *Mise en solution d'un composé ionique*

À l'état solide, un composé ionique (par exemple, le chlorure de sodium) est constitué d'un empilement régulier d'anions et de cations. Les forces électrostatiques qui s'exercent entre ces divers ions assurent la cohésion du cristal.
Nous avons vu en classe de Seconde que, lors de la mise en solution aqueuse d'un composé ionique, l'eau provoquait à la fois :
— la **dislocation** du réseau cristallin ;
— l'**hydratation** des anions et des cations ;
— la **dispersion** des ions dans la solution.
Ces trois étapes, qui en fait ont lieu simultanément, constituent le phénomène de **dissolution.**
La destruction du réseau cristallin nécessite un apport d'énergie : elle est **endothermique,** tout comme la dispersion. En revanche, l'hydratation des ions est **exothermique.** Aussi, selon le composé ionique considéré, la dissolution peut être :
— soit **endothermique** (nitrate d'ammonium NH_4NO_3, chlorure d'ammonium NH_4Cl ...) ;
— soit **athermique** (chlorure de sodium NaCl, chlorure de potassium KCl ...) ;
— soit **exothermique** (sulfate de cuivre anhydre $CuSO_4$, hydroxyde de sodium NaOH ...).

www.biblio-sciences.org



4. *Hydratation des cations et des anions en solution aqueuse.* ▶



5. *La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction chimique, puisque la solution obtenue colore en rouge l'hélianthine et donne un précipité blanc en présence de nitrate d'argent.*

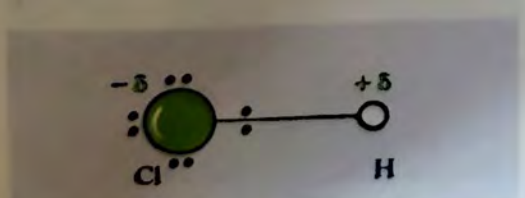
1.4 *Mise en solution d'un composé moléculaire polaire*

- ***Expérience***

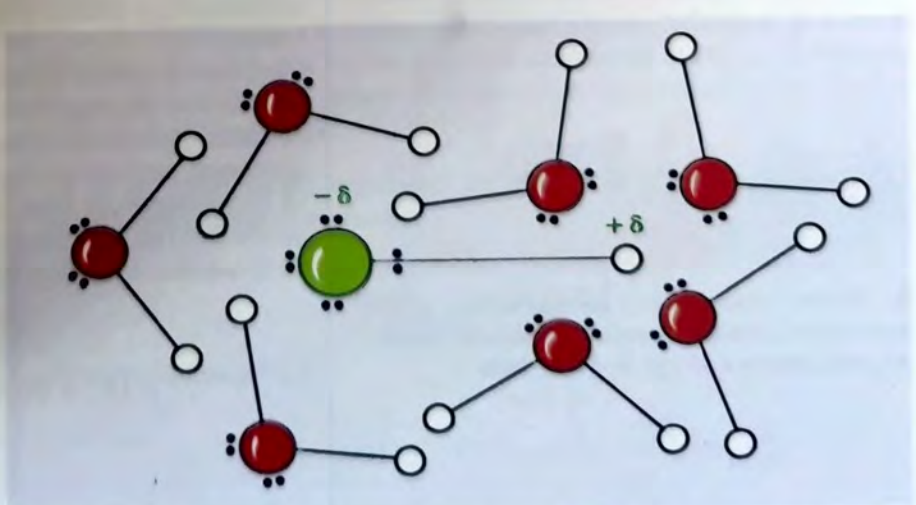
Dans un ballon rempli de gaz chlorure d'hydrogène HCl, sec, versons de l'eau distillée et agitons vigoureusement.
La solution obtenue colore en rouge l'hélianthine et donne un précipité blanc en présence de nitrate d'argent. Elle contient donc des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- (*doc.* 5).

- ***Interprétation***

La molécule de chlorure d'hydrogène est polaire : l'atome de chlore, plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, attire davantage le doublet de liaison (*doc.* 6). Lorsque le gaz entre en contact avec l'eau, il se produit une forte attraction entre les molécules d'eau et les molécules de chlorure d'hydrogène (*doc.* 7). Les liaisons H—Cl sont rompues, et les molécules de chlorure d'hydrogène se dissocient pour donner des ions chlorure Cl^- et hydronium H_3O^+ hydratés.



6. *La molécule de chlorure d'hydrogène est polaire.*



7. *Lors de la mise en solution aqueuse du chlorure d'hydrogène, de fortes interactions entre les molécules d'eau et les molécules de chlorure d'hydrogène s'établissent.*

www.biblio-sciences.org

La **dissolution du chlorure d'hydrogène** dans l'eau est une **réaction chimique** :

$$H_2O + HCl \longrightarrow H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq} .$$

Nous étudierons en détail dans le *chapitre* 6 cette réaction, déjà vue en classe de Seconde (*).

1.5 *L'eau, solvant ionisant*

Les phénomènes rappelés ci-dessus permettent de préciser le rôle de l'eau lors de la dissolution de composés ioniques ou polaires.

L'eau a un effet :

- **ionisant :** lorsque l'on met en solution des *molécules polaires,* la déformation de leur(s) liaison(s) polarisée(s) sous l'action du champ électrostatique créé par les dipôles du solvant (en l'occurrence, l'eau) peut conduire à l'*ionisation* de ces molécules ;

- **dissociant :** lorsque l'on met en solution un *composé solide ionique,* le solvant assure la destruction de l'édifice cristallin en *séparant* les anions et les cations ;

- **hydratant :** les ions en solution aqueuse s'entourent d'un certain nombre de molécules d'eau (*doc.* 4, *p.* 85). Ce nombre est d'autant plus grand que l'ion est de petite taille et fortement chargé ;

- **dispersant :** les ions hydratés, qu'ils proviennent de l'ionisation de molécules polaires ou de la dissociation d'un composé solide ionique, se *dispersent* dans l'ensemble de la solution.

L'eau est donc un solvant *ionisant, dissociant, hydratant* et *dispersant.*

L'étude des acides et des bases en solution aqueuse va nous permettre de préciser l'importance de ces diverses propriétés.

1.6 *Solution, solvant, soluté, concentration*

On appelle **solution** un mélange homogène liquide. Le composé le plus abondant d'une solution porte le nom de **solvant**, les autres composés étant des **solutés.**

L'eau sera le solvant de toutes les solutions que nous étudierons cette année. Les solutés pourront être des composés ioniques (hydroxyde de sodium, éthanoate de sodium ...) ou moléculaires, polaires ou non (dioxyde de carbone, ammoniac, acide éthanoïque ...).

La concentration en quantité de matière, ou **concentration**, d'un constituant A (notée $C(A)$ ou $[A]$) dissous dans un volume V de solution est égale au quotient de la quantité de matière $n(A)$ du constituant A par le volume V de la solution :

$$[A] = C(A) = \frac{n(A)}{V}$$

- $[A]$: concentration (**mol . ℓ^{-1}**)
- $n(A)$: quantité de matière (**mol**)
- V : volume (ℓ)



8. *Matériel nécessaire pour la préparation de solutions dont la concentration est bien déterminée (fioles jaugées, pipettes à un trait ou à deux traits...).*

(*) Voir *Physique et chimie Seconde*, collection Eurin-Glé, § 33.2, *p.* 318.

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Préparation d'une solution

Le thiosulfate de sodium cristallisé est un solide blanc de formule $Na_2S_2O_3, 5H_2O$.
On dissout 4,96 g de thiosulfate de sodium solide dans une fiole jaugée de 200 mℓ, et l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

1° Calculer la concentration de la solution ainsi préparée.
2° En déduire les concentrations de la solution en ions sodium Na^+ *et thiosulfate* $S_2O_3^{2-}$.
3° Avec la solution ainsi obtenue, on souhaite préparer 100 mℓ de solution de thiosulfate de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}. *Préciser la méthode à utiliser.*

1° Le thiosulfate de sodium cristallisé a pour masse molaire :

$$M = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 + 5 \times (16 + 2),$$

soit : $M = 248$ g . mol^{-1} .

La masse 4,96 g est celle d'une quantité de matière $n_0\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O)$ telle que :

$$n_0\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O) = \frac{m\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O)}{M\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O)},$$

soit : $n_0\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol ,

d'où l'on déduit la concentration $C = C\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O)$ de la solution :

$$C = C\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O) = \frac{n_0\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O)}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-1}},$$

soit : $\boldsymbol{C = 10^{-1}\ mol\ .\ \ell^{-1}}$.

2° Lors de la dissolution, on a la réaction :

$$Na_2S_2O_3, 5H_2O \xrightarrow{\text{eau}} 2Na^+ + S_2O_3^{2-}.$$

On constate que :

$$n\,(Na^+) = 2\,n\,(S_2O_3^{2-}) = 2\,n_0\,(Na_2S_2O_3, 5H_2O),$$

soit : $\boldsymbol{C(Na^+) = [Na^+] = 2 \cdot 10^{-1}\ mol\ .\ \ell^{-1}}$,

$\boldsymbol{C(S_2O_3^{2-}) = [S_2O_3^{2-}] = 10^{-1}\ mol\ .\ \ell^{-1}}$.

3° La solution préparée ci-dessus doit être diluée 10 fois. Il suffira donc d'en mettre 10 mℓ dans une **fiole jaugée** de 100 mℓ et de compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Les 10 mℓ seront prélevés avec précision grâce à une **pipette** à un trait ou à deux traits (*doc.* 8).

2 pH de solutions aqueuses



9. *S.P.L. Sørensen (1868-1939).*
Ce chimiste danois introduisit en 1909 le concept de pH.

2.1 *Définition du* pH

Comme nous l'avons étudié en classe de Seconde, les propriétés acides ou basiques d'une solution aqueuse sont liées à sa concentration en ions hydronium H_3O^+. Cette concentration peut varier de quelques mol . ℓ^{-1} à 10^{-14} ou 10^{-15} mol . ℓ^{-1}. La représentation graphique ou l'utilisation de valeurs si différentes, et parfois très petites, n'est pas sans poser quelques problèmes. Aussi, en 1909, le chimiste danois Sørensen (*doc.* 9) introduisit une nouvelle grandeur, plus pratique, le pH.

Le pH est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions hydronium exprimée en mol . ℓ^{-1} :

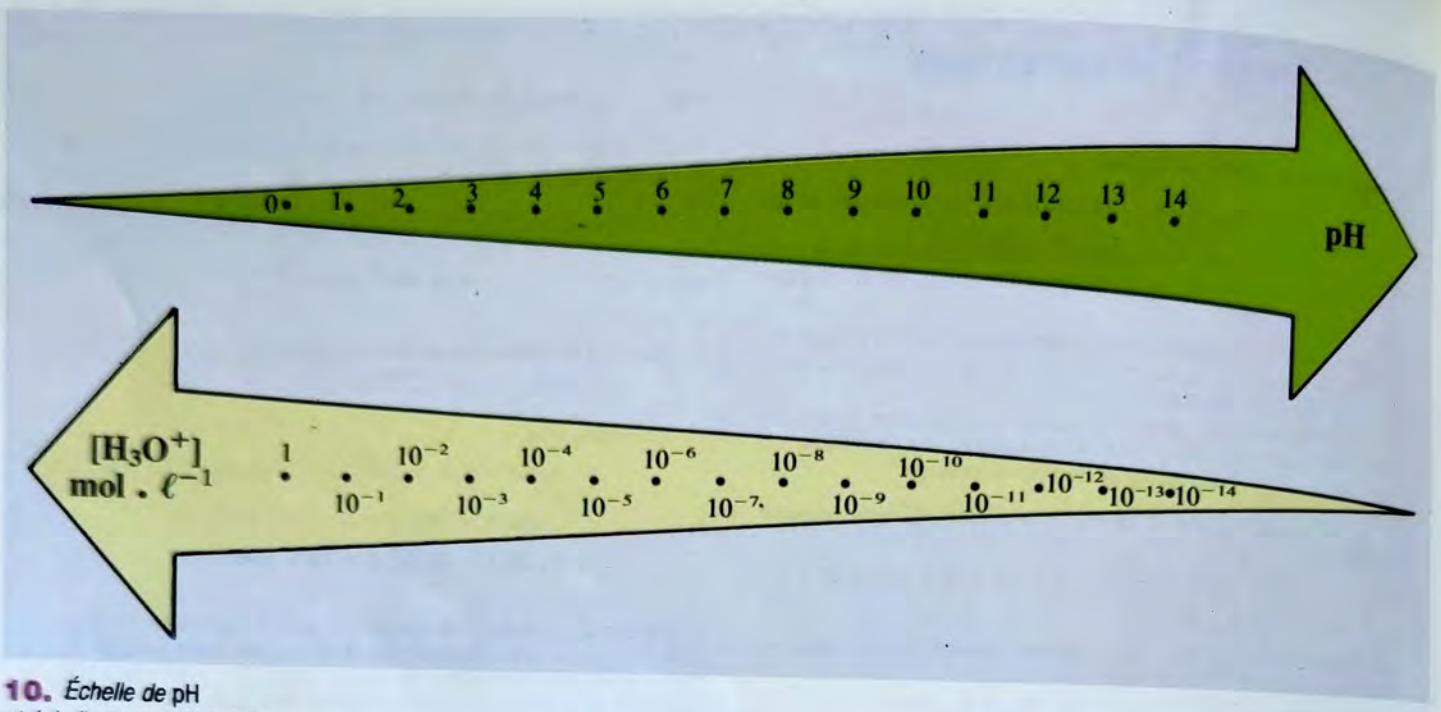
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

relation équivalente à :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol\ .\ \ell^{-1}$$

Le pH d'une solution est d'autant plus faible que sa concentration en ions H_3O^+ est élevée (*doc.* 10, *p.* 88).

www.biblio-sciences.org



10. *Échelle de* pH *et échelle de concentration.*

$\ln a \cdot b = \ln a + \ln b$

$\ln \frac{a}{b} = \ln a - \ln b$

$\ln a^n = n \ln a$

$\log_y a = \frac{\ln a}{\ln y}$

$\log_{10} a = \log a = \frac{\ln a}{\ln 10} \approx \frac{\ln a}{2{,}3}$

Par suite :

$\log a \cdot b = \log a + \log b$

$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$

$\log a^n = n \log a$

$\log 10^x = x$

11. *Quelques propriétés des fonctions logarithme népérien* (ln) *et logarithme décimal* (log).

Remarque

On ne peut appliquer la fonction logarithme qu'à un nombre sans dimension. La relation donnée ci-dessus devrait s'écrire :

$$\text{pH} = -\log \frac{[H_3O^+]}{C_0}, \quad \text{avec } C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

C'est pour alléger l'écriture que l'on note :

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+],$$

$[H_3O^+]$ étant exprimée en mol . ℓ^{-1}.

2.2 *Limite de validité de la relation* pH = − log $[H_3O^+]$

Si l'on mesure le pH d'une solution contenant 0,1 mol . ℓ^{-1} d'ions H_3O^+, on trouve environ 1,1, alors que la relation pH = − log $[H_3O^+]$ donne pH = 1. Comment expliquer cet écart ? Dans le cas des solutions très concentrées, il se produit d'importantes interactions entre les ions. Ces interactions font que la relation pH = − log $[H_3O^+]$ n'est plus applicable et qu'elle doit être remplacée par une relation plus complexe, découlant de mesures électrochimiques.

Cette année, nous limiterons notre étude aux **solutions diluées** et nous admettrons que la relation pH = − log $[H_3O^+]$, telle qu'elle a été définie précédemment, peut toujours s'appliquer.

2.3 *Échelle de concentration et échelle de* pH

Considérons trois solutions *A*, *B* et *C* telles que :

$[H_3O^+]_A = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}, soit : $\text{pH}_A = 2$;

$[H_3O^+]_B = 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, soit : $\text{pH}_B = 3$;

$[H_3O^+]_C = 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1}, soit : $\text{pH}_C = 4$.

Si l'on compare les solutions *A* et *B* :

$$\Delta [H_3O^+]_{AB} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

et :

$$\Delta \text{pH} = 1.$$

www.biblio-sciences.org

Si l'on compare à présent *B* et *C*, on retrouve bien :

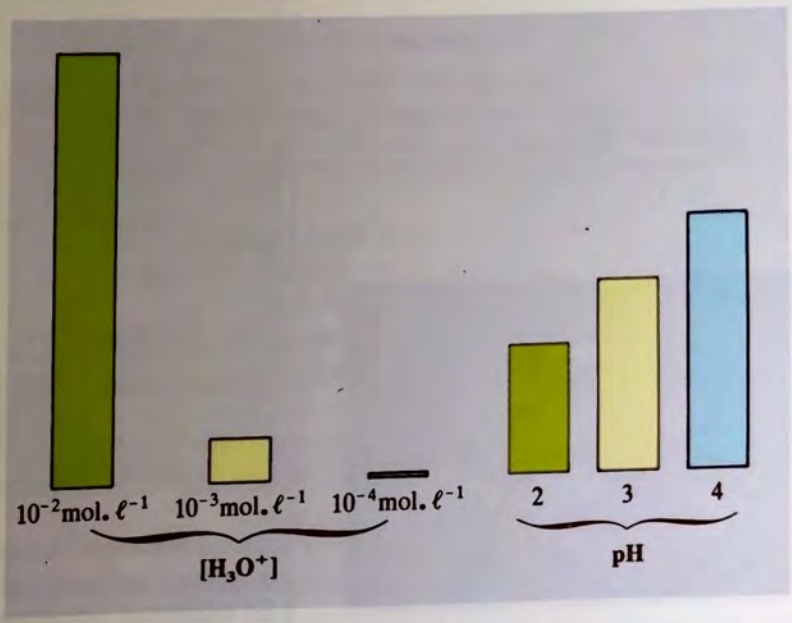
$$\Delta \text{ pH} = 1 ,$$

mais : $$\Delta [H_3O^+]_{BC} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} = \frac{\Delta [H_3O^+]_{AB}}{10} .$$

Une même variation de pH peut donc correspondre à des variations de concentrations en $[H_3O^+]$ très différentes (*doc.* 12).

La fonction logarithme nivelle les différences de concentrations.

12. *La fonction logarithme nivelle les différences de concentration.* ▶





13. *Le* pH *figure aujourd'hui fréquemment sur les emballages des produits de consommation courante.*

APPLICATION

***Calcul d'un* pH *et d'une concentration en ions* H_3O^+**

1° Calculer le pH *d'une solution où* $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.
2° L'étiquette d'une eau minérale gazeuse indique pH = 6,3. *En déduire la concentration en ions* H_3O^+ *de cette eau.*

L'utilisation d'une calculatrice est vivement conseillée pour de tels calculs.

1° L'application de la relation :

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

donne : $$\text{pH} = - \log (2 \cdot 10^{-3}) = 2{,}699 ,$$

que l'on arrondit à : **pH = 2,7.**

2° On utilise dans ce cas l'expression :

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} ,$$

qui donne immédiatement :

$$\mathbf{[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}} .$$

On exprimera toujours les concentrations sous la forme $x \cdot 10^{-q}$, où x est un nombre réel compris entre 1 et 10, et q un nombre entier relatif, le plus souvent un entier naturel.

www.biblio-sciences.org



14. *Quelques papiers indicateurs de* pH.



15. *Pour déterminer le* pH *d'une solution avec un papier-*pH*, on touche le papier avec un agitateur qui a été trempé dans la solution à étudier.* **(On ne plonge jamais le papier dans la solution.)**



16. *Le* pH*-mètre permet la lecture directe du* pH *d'une solution.*

2.4 *Détermination du* pH

• *Détermination rapide et approchée : utilisation des indicateurs colorés*

Les indicateurs colorés seront étudiés au *chapitre* 8. Rappelons cependant que ce sont généralement des substances organiques dont la couleur dépend du pH :

indicateur	teinte	zone de virage	teinte
vert de malachite (1er vir.) jaune d'alizarine R (1er vir.)	jaune rouge	0,1-2,0 1,9-3,3	vert jaune
hélianthine	rouge	3,1-4,4	jaune
bleu de bromophénol rouge d'alizarine S (1er vir.) bleu de bromocrésol rouge de méthyle	jaune jaune jaune rouge	3,0-4,6 3,7-5,2 3,8-5,4 4,2-6,2	bleu violet bleu jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2-8,8	rouge
phénolphtaléine	incolore	8,2-10,0	rose
rouge d'alizarine S (2e vir.) jaune d'alizarine R (2e vir.) vert de malachite (2e vir.) carmin d'indigo	violet jaune vert bleu	10,0-12,0 10,1-12,1 11,5-13,2 11,6-14,0	jaune violet incolore jaune

Comme ils changent de teinte dans un domaine de pH assez étroit, ils permettent le repérage approximatif du pH d'une solution (voir *exercices* 8 et 9, *p.* 102).
En mélangeant judicieusement plusieurs indicateurs colorés, il est possible d'obtenir un indicateur universel de pH. Il est souvent très commode d'utiliser un papier indicateur de pH, encore appelé *papier*-pH : il s'agit d'un papier imprégné d'un indicateur universel, puis séché et présenté sous la forme de rouleaux ou de languettes (*doc.* 14).
De tels indicateurs permettent une détermination rapide, mais approchée (à 1 unité près), du pH d'une solution (*doc.* 15).

• *Détermination précise du* pH : *le* pH*-mètre*

La détermination précise du pH d'une solution se fait à l'aide d'un pH-mètre (voir *fiche technique, p.* 97). Cet appareil est constitué d'un millivoltmètre électronique relié à deux électrodes :

— une **électrode de référence,** dont le potentiel $E_{réf}$ est constant (à température constante) et indépendant du pH ;

— une **électrode de verre,** dont le potentiel E_{verre} est une fonction affine du pH.

La force électromotrice e de la pile formée par ces deux électrodes plongées dans une solution est donc une fonction affine du pH de cette solution :

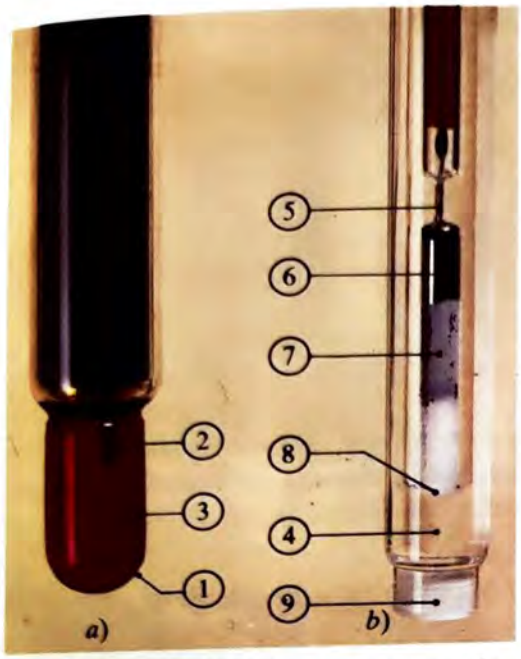
$$e = E_{verre} - E_{réf},$$

soit :

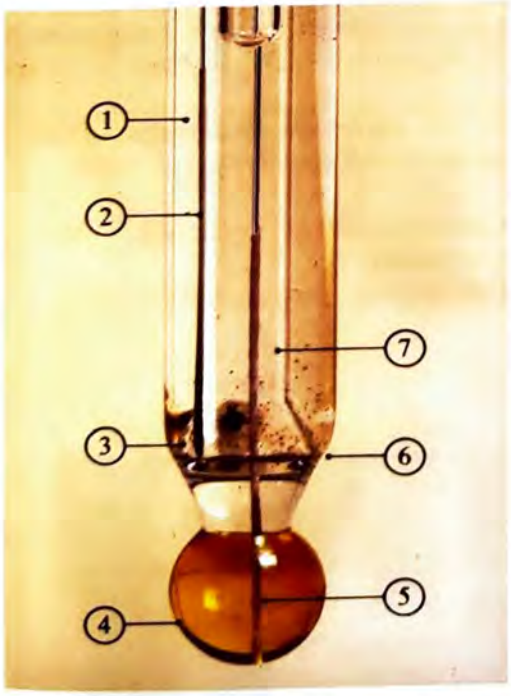
$$e = a - b \cdot pH.$$

Un étalonnage préalable du pH-mètre avec une solution étalon permet d'effectuer ensuite une lecture directe du pH (*doc.* 16).
Les pH-mètres utilisent indifféremment des électrodes séparées (*doc.* 17) ou combinées (*doc.* 18).

www.biblio-sciences.org



17. *a) Électrode de verre : ① membrane active ; ② référence interne ; ③ liquide de remplissage.*
b) Électrode de référence : ④ solution de KCl ; ⑤ fil de platine ; ⑥ mercure ; ⑦ calomel Hg_2Cl_2 ; ⑧ bouchon poreux imprégné de KCl ; ⑨ pastille poreuse.



18. *Électrodes combinées : ① solution de KCl + AgCl ; ② électrode de référence AgCl/Ag ; ③ cristaux de KCl ; ④ membrane active ; ⑤ référence interne ; ⑥ pastille poreuse ; ⑦ liquide de remplissage.*

Les électrodes de verre usuelles donnent de bons résultats pour les solutions dont le pH est compris entre 1 et 11. Pour mesurer des pH supérieurs à 11, il faut utiliser des électrodes spéciales.

En manipulant avec soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution à 0,05 unité près.

APPLICATION

Mesure d'un pH, calcul d'une concentration

La mesure du pH d'une solution donne pH = 4,3.
1° Calculer la concentration en ions H_3O^+ de la solution.
2° Le pH étant connu à 0,05 unité près, déterminer l'incertitude absolue et l'incertitude relative qui en résultent sur la concentration $[H_3O^+]$.

1° D'après la définition du pH on a :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH},$$

soit : $$\mathbf{[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot \ell^{-1}}.$$

2° Le pH de la solution étant connu à 0,05 unité près, on a :

$$4{,}25 \leqslant pH \leqslant 4{,}35,$$

soit : $$\begin{cases} [H_3O^+]_{max} = 10^{-4{,}25} = 5{,}62 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot \ell^{-1}, \\ [H_3O^+]_{min} = 10^{-4{,}35} = 4{,}47 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot \ell^{-1}, \end{cases}$$

d'où : $$\Delta\,[H_3O^+] = 1{,}15 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot \ell^{-1},$$

et : $$\mathbf{\frac{\Delta\,[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 0{,}23,\ soit\ 23\ \%}.$$

Une incertitude de 0,05 unité sur la mesure du pH entraîne une incertitude relative de 23 % sur la concentration en ions H_3O^+.

- ***Conséquences***

Toute concentration déterminée à partir d'une mesure de pH est entachée de cette incertitude expérimentale. C'est la raison pour laquelle on ne doit exprimer sa valeur qu'avec un nombre « raisonnable » de chiffres significatifs.
Par exemple, si une solution a un pH de 3,2, la calculatrice donne :

$$10^{-pH} = 6{,}3096 \cdot 10^{-4},$$

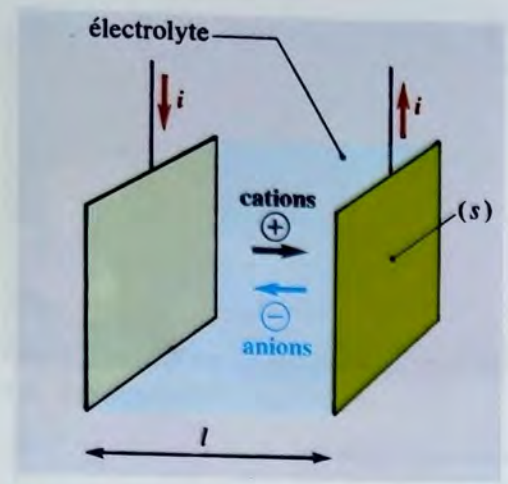
que l'on écrira : $$[H_3O^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot \ell^{-1}$$

3 Produit ionique de l'eau

3.1 *Conductibilité électrique de l'eau*

Plongeons dans un électrolyte deux plaques métalliques inattaquables, parallèles, de même surface *s*, distantes de *l* et placées en vis-à-vis. Lorsqu'on les soumet à une *d.d.p. u*, il apparaît un courant, d'intensité *i*, traduisant une circulation d'ions entre les deux plaques (*doc.* 19, *p.* 92).

www.biblio-sciences.org



19. *Dans l'électrolyte situé entre les deux plaques, les cations se déplacent dans le sens du courant i (⟶) et les anions dans le sens contraire (⟵).*





20. *a) Un conductimètre mesure la conductance de l'électrolyte situé entre les plaques de la cellule conductimétrique. Il est gradué en siemens et en sous-multiples du siemens.*

b) Cellule conductimétrique. L'alimentation de la cellule conductimétrique par un courant alternatif permet d'éliminer les phénomènes d'électrolyse.

Un électrolyte, comme un conducteur métallique, obéit à la loi d'Ohm :

$$u = R \cdot I \quad \text{ou} \quad I = G \cdot u$$

où $G = \frac{1}{R}$ est la conductance de la solution comprise entre les deux plaques. La conductance G s'exprime, de façon simple, en fonction de s et de l :

$$G = \gamma \cdot \frac{s}{l}$$

où γ est la conductivité électrique de la solution. La conductivité γ (inverse de la résistivité ρ de la solution) s'exprime en **siemens par mètre,** de symbole $\mathbf{S \cdot m^{-1}}$. Elle dépend de la nature des ions (de leur charge, de leur volume ...) et de leurs concentrations.

La relation $\gamma = G \cdot \frac{l}{s}$ permet, si l'on connait l et s, de déterminer γ à partir de la simple mesure de G. Celle-ci s'effectue avec un conductimètre (*doc.* 20).

La mesure de la conductivité de l'eau du robinet donne 10^{-1} à 10^{-2} $S \cdot m^{-1}$. Cette conductivité est essentiellement due à la présence d'ions minéraux dissous (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^- ...). Pour éliminer ces impuretés, il faut purifier l'eau par distillation ou déminéralisation (voir *document*, en fin de chapitre). C'est en réalisant quarante-deux distillations successives dans une verrerie spéciale que l'Allemand Friedrich Kohlrausch (1840-1910) parvint à préparer de l'*eau pure*. La conductibilité de l'eau pure ainsi obtenue est faible :

$$\gamma = 5{,}5 \cdot 10^{-6}\ S \cdot m^{-1}\ .$$

Au lycée, on peut étudier la conductibilité d'une solution en mesurant l'intensité du courant qui la traverse. À cette fin, on utilise un voltmètre à électrodes de platine monté en série avec un milliampèremètre et un générateur de courant alternatif (*doc.* 21).

Expérimentalement, on observe que, pour une tension d'alimentation voisine de 50 V, l'intensité du courant est d'environ 50 mA pour de l'eau du robinet et de 0,5 mA pour de l'eau distillée.

Même de l'eau très pure, encore appelée « eau de conductivité », laisserait passer un courant de quelques microampères.

Ces deux séries de mesures montrent que l'eau pure contient des ions.

3.2 pH *de l'eau pure*

Le pH de l'eau très pure a pu être mesuré : **à 25 °C, il vaut 7,0.**

De l'eau pure contient donc des ions hydronium H_3O^+, en concentration telle que :

$$[H_3O^+] = 10^{-7}\ mol \cdot \ell^{-1}\ .$$

Remarque

Après avoir étalonné un pH-mètre, si nous mesurons le pH d'une eau fraîchement distillée et conservée à l'abri de l'air, nous trouvons 6,3.

Le pH de l'eau distillée est donc inférieur à 7. Nous verrons au *chapitre* 7 que ce résultat est dû à la dissolution dans l'eau du dioxyde de carbone atmosphérique.

www.biblio-sciences.org



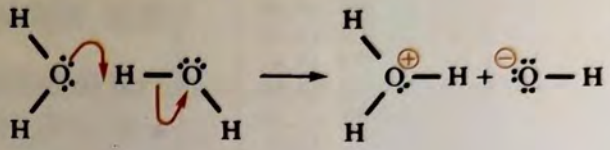
21. *Un montage simple qui permet l'étude de la conductivité d'une solution.*

3.3 *Interprétation : autoprotolyse de l'eau*

La présence dans l'eau d'ions H_3O^+ résulte de l'ionisation partielle de l'eau. Cette réaction, déjà rencontrée en classe de Seconde, conduit à un **équilibre chimique** entre **l'eau, les ions hydronium H_3O^+** et **les ions hydroxyde OH^-** :

$$H_2O + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^- .$$

Une molécule d'eau perd un proton H^+ pour donner un ion hydroxyde OH^- (*doc. 22a*) ; une autre molécule d'eau capte le proton pour donner un ion hydronium H_3O^+ (*doc. 22b*). Cet échange de proton entre deux molécules d'eau est appelé **autoprotolyse de l'eau.** La formation d'ions H_3O^+ et OH^- s'explique bien à partir de la structure de la molécule d'eau :



APPLICATION

Dissociation de l'eau pure

Calculer, à 25 °C, le pourcentage de molécules d'eau dissociées.
On donne :
$M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ *et* $\mu(H_2O) = 1\,000 \text{ g} \cdot \ell^{-1}$.

Dans un litre d'eau, c'est-à-dire 1 000 g d'eau, la quantité d'eau est :

$$n(H_2O) = \frac{1000}{18} = 55{,}5 \text{ mol} .$$

Or, le pH de l'eau pure valant 7 à 25 °C :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Donc, dans un litre d'eau à 25 °C :

$$n(H_3O^+) = 10^{-7} \text{ mol} .$$

On en déduit le pourcentage x de molécules d'eau dissociées :

$$x = \frac{10^{-7}}{55{,}5} \times 100 \approx 1{,}8 \cdot 10^{-7} \% .$$

Retenons que, en moyenne, **sur un milliard de molécules d'eau, deux seulement sont dissociées !** L'autoprotolyse de l'eau est très limitée. C'est la raison pour laquelle on considère que l'eau est un composé moléculaire.

3.4 *Produit ionique de l'eau*

La réaction d'autoprotolyse de l'eau fournit autant d'ions OH^- que d'ions H_3O^+. Or, à 25 °C, pH = 7, donc :

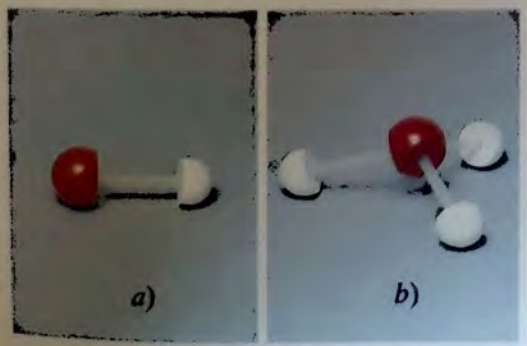
$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- est appelé **produit ionique de l'eau.** On le note K_e :

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

À 25 °C, $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, donc :

$$\boxed{K_e = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C}}$$



22. a) *Modèle éclaté de l'ion hydroxyde.*
b) *Modèle éclaté de l'ion hydronium.*

www.biblio-sciences.org

Pour des raisons de commodité, on utilisera souvent le pK_e défini par $pK_e = -\log K_e$. À 25 °C, $pK_e = 14$.

Si maintenant, au lieu de l'eau pure, on considère une solution aqueuse quelconque, les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- ne sont plus nécessairement égales. On peut alors établir — et nous l'admettrons — que dans toute solution aqueuse à 25 °C :

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

température (°C)	K_e	pK_e
0	$0{,}11 \cdot 10^{-14}$	14,96
10	$0{,}30 \cdot 10^{-14}$	14,53
20	$0{,}69 \cdot 10^{-14}$	14,16
25	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	14,00
30	$1{,}48 \cdot 10^{-14}$	13,83
40	$2{,}95 \cdot 10^{-14}$	13,53
50	$5{,}50 \cdot 10^{-14}$	13,26
60	$9{,}55 \cdot 10^{-14}$	13,02
70	$15{,}50 \cdot 10^{-14}$	12,80
80	$25{,}10 \cdot 10^{-14}$	12,60
90	$38{,}00 \cdot 10^{-14}$	12,42
100	$55{,}00 \cdot 10^{-14}$	12,26

23. *Le produit ionique K_e croît avec la température.*

Remarque

Nous admettrons, pour une raison analogue à celle évoquée dans le *paragraphe* 2.1, que K_e est un nombre sans dimension.

3.5 *Influence de la température*

Le produit ionique de l'eau croît avec la température (*doc.* 23) :

- à 0 °C, $K_e = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$, soit $pK_e = 14{,}96$;
- à 100 °C, $K_e = 5{,}5 \cdot 10^{-13}$, soit $pK_e = 12{,}26$.

Dans le corps humain (à 37 °C), $K_e = 2{,}4 \cdot 10^{-14}$, soit $pK_e = 13{,}6$.

Par la suite, et sauf indication contraire, les solutions étudiées seront prises à la température de **25 °C.** Nous aurons donc $\mathbf{K_e = 10^{-14}}$.

4 pH de solutions aqueuses acides ou basiques

4.1 *Solution neutre*

Une solution aqueuse est dite *neutre* si elle contient autant d'ions hydroxyde que d'ions hydronium.

Alors : $[H_3O^+] = [OH^-]$,

or : $[H_3O^+]\,[OH^-] = K_e$,

donc, pour une solution neutre :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_e}, \quad \text{soit} \quad pH = \frac{1}{2} pK_e .$$

Pour une solution neutre : $pH = \frac{1}{2} pK_e$.

- À 25 °C, le pH d'une solution neutre vaut **7,0.**
- Dans le corps humain, $pK_e = 13{,}6$: le pH d'une solution neutre vaut, dans ces conditions, 6,8.

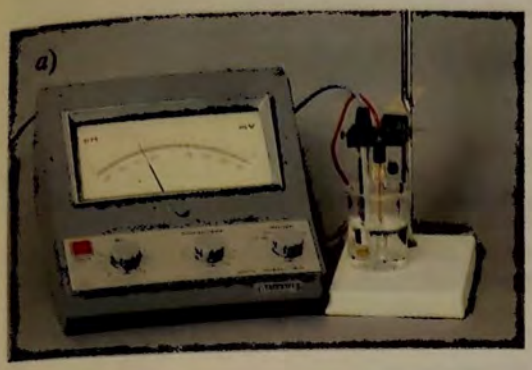
Remarque

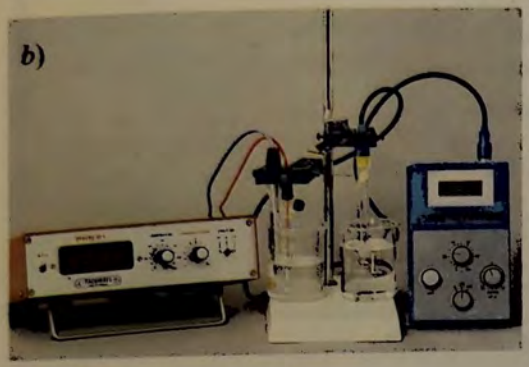
L'eau pure est neutre, mais toute solution neutre n'est pas nécessairement de l'eau pure ! C'est le cas, par exemple, d'une solution de chlorure de sodium.

4.2 *Solution acide*

Une solution aqueuse est dite *acide* si elle contient plus d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

www.biblio-sciences.org





24. *a)* pH-*mètre analogique.*
b) pH-*mètres numériques.*

liquides	pH
jus de citron	2,3
Coca-cola	2,6
vinaigre	2,8
vin blanc	2,8-3,6
jus de raisin	4
eau Perrier	5,5
eau de pluie	5,5-6,5
eau Volvic	7
sang (à 37 °C)	7,38-7,45
eau de mer	8,5
eau de Javel	11

25. pH *de quelques liquides courants.*

Alors : $[H_3O^+] > [OH^-]$,

or : $[OH^-] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}$,

donc : $[H_3O^+]^2 > K_e$,

soit : $2 \log [H_3O^+] > \log K_e$,

c'est-à-dire : $-\log [H_3O^+] < -\dfrac{1}{2} \log K_e$,

ou encore : $pH < \dfrac{1}{2} pK_e$.

Pour une solution acide : $pH < \dfrac{1}{2} pK_e$.

À 25 °C, une solution est acide si son pH est inférieur à 7.

4.3 *Solution basique*

Une solution aqueuse est dite *basique* si elle contient plus d'ions hydroxyde que d'ions hydronium.

Alors : $[H_3O^+] < [OH^-]$,

d'où : $[H_3O^+]^2 < K_e$,

soit : $2 \log [H_3O^+] < \log K_e$,

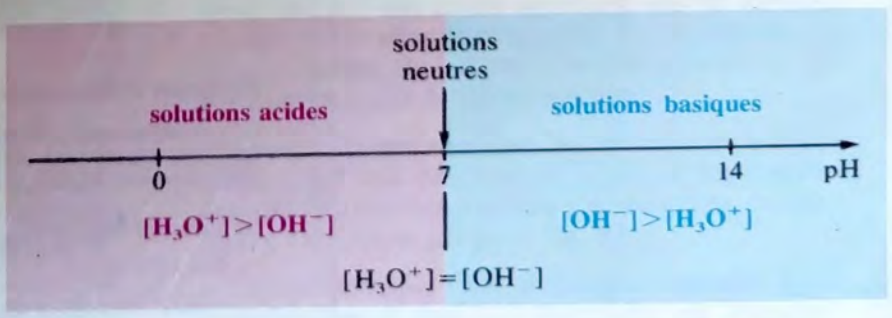
c'est-à-dire : $-\log [H_3O^+] > \dfrac{1}{2}(-\log K_e)$,

ou encore : $pH > \dfrac{1}{2} pK_e$.

Pour une solution basique : $pH > \dfrac{1}{2} pK_e$.

À 25 °C, une solution est basique si son pH est supérieur à 7.

4.4 *Conclusions*



La relation définissant le *produit ionique* s'applique à toute solution aqueuse diluée. Aussi, par la suite, nous limiterons notre étude à des solutions dont le pH sera compris entre 0 et 14. C'est le cas de la plupart des liquides usuels (*doc.* 25), mais des solutions de pH négatif ou supérieur à 14 existent.

www.biblio-sciences.org



26. *Exemples de solutions utilisées pour préparer des solutions étalons de pH.*

APPLICATION

pH et concentration

1° À 25 °C, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH a un pH qui vaut 11,8. En déduire les concentrations en ions H_3O^+ et OH^-.
2° Une solution d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, encore appelée « eau de chaux », a une concentration en ions hydroxyde égale à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}.
Calculer son pH, à 25 °C.

1° On a : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$,

soit : $\mathbf{[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-12}\ mol \cdot \ell^{-1}}$.

D'après la définition du produit ionique :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]},$$

soit : $\mathbf{[OH^-] = 6,2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot \ell^{-1}}$.

2° À partir de $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, la définition du produit ionique permet de calculer $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 4 \cdot 10^{-12}\ \text{mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Or $pH = -\log [H_3O^+]$, donc $\mathbf{pH = 11,4}$.

4.5 *Électroneutralité des solutions*

Toute solution est électriquement neutre.

L'équation qui traduit cette propriété est l'**équation d'électroneutralité** : elle indique que la quantité de charges positives apportées par les cations est égale à la quantité de charges négatives apportées par les anions.

- Dans l'eau pure, $[H_3O^+] = [OH^-]$.
- Dans une solution aqueuse, il faut tenir compte de la charge apportée par chaque ion. Ainsi par exemple, l'ion Na^+ apporte une charge + e, l'ion Al^{3+} apporte une charge + 3e, l'ion $S_2O_3^{2-}$ apporte une charge − 2e ...

APPLICATION

Équation d'électroneutralité

Écrire l'équation d'électroneutralité pour une solution aqueuse obtenue en dissolvant du chlorure de sodium NaCl et du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ dans de l'eau.

La solution contient :

— des cations :

H_3O^+ (charge + e), Na^+ (charge + e), Al^{3+} (charge + 3e) ;

— des anions :

OH^- (charge − e), Cl^- (charge − e), SO_4^{2-} (charge − 2e).

D'où l'équation d'électroneutralité :

$$[H_3O^+] + [Na^+] + 3\,[Al^{3+}] = [OH^-] + [Cl^-] + 2\,[SO_4^{2-}].$$

www.biblio-sciences.org

Fiche technique

Le pH-mètre

(voir cours, p. 90)

▪ Un pH-mètre permet la mesure directe du pH d'une solution. Il comprend :
— une **sonde de mesure ;**
— un **voltmètre électronique.**

La sonde de mesure

▪ La sonde de mesure est constituée d'une électrode de référence et d'une électrode de verre.

▪ **L'électrode de référence** la plus employée est l'électrode au calomel (*doc.* 17*b*, *p.* 91), mettant en jeu le couple rédox chlorure de mercure (I) (le *calomel*) Hg_2Cl_2 / mercure Hg. La demi-pile ainsi formée peut être schématisée par : Pt | Hg | Hg_2Cl_2 | KCl ¦¦

Elle a un potentiel $E_{réf}$ qui ne dépend, à une température donnée, que de la concentration en chlorure de potassium ; à 20 °C, lorsque la solution de KCl est saturée, $E_{réf}$ vaut 0,247 V.

▪ **L'électrode de verre** (*doc.* 17*a*, *p.* 91) est constituée :
— d'une boule de verre remplie, soit par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}, soit par une solution de chlorure de potassium maintenue à pH = 7 ;
— d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent.

Le verre de la membrane constituant l'extrémité de l'électrode contient, entre autres, des ions sodium ; en solution aqueuse, quelques-uns de ces ions Na^+ sont remplacés par des ions H_3O^+. Le potentiel E_{verre} de l'électrode de verre dépend de la quantité d'ions H_3O^+ présents dans la membrane. L'expérience montre que ce potentiel est une fonction affine du pH de la solution étudiée :

$$E_{verre} = a' - b \,.\, \text{pH} \,.$$

(Les coefficients a' et b dépendent de la température.)

▪ La *f.é.m.* e de la pile constituée par ces deux électrodes et la solution étudiée est telle que :

$$e = E_{verre} - E_{réf} = (a' - E_{réf}) - b \,.\, \text{pH} = a - b \,.\, \text{pH}.$$

Souvent, les deux électrodes sont combinées (*doc.* 18, *p.* 91), ce qui diminue l'encombrement de la sonde. L'électrode de référence correspond alors au couple AgCl/Ag.

Le voltmètre électronique

▪ La résistance de la sonde étant très élevée (de 10^7 à 10^8 Ω), il n'est pas possible de mesurer la *f.é.m.* e avec un voltmètre ordinaire. Donc, on intercale entre la sonde et le dispositif de mesure un amplificateur. L'ensemble amplificateur et voltmètre constitue un **voltmètre électronique.** Un pH-mètre est donc un voltmètre électronique adapté à la mesure du pH et dont l'écran est gradué en unités pH (voir *schéma* ci-dessous). Il peut être analogique ou numérique (*doc.* 24, *p.* 95).

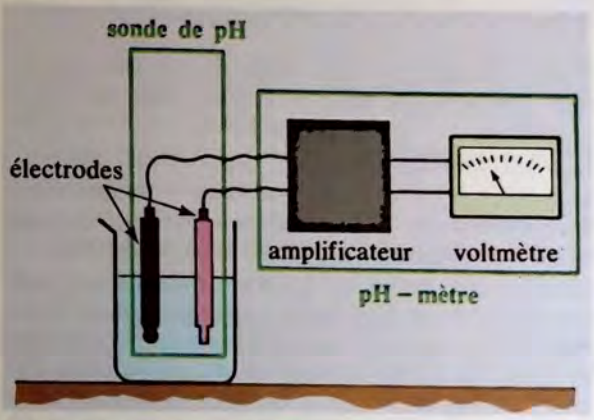


Schéma de principe d'un pH-*mètre.*

Les mesures au pH-mètre

▪ Toute mesure au pH-mètre est précédée :
— si nécessaire, d'un réglage des zéros mécanique et électrique ;
— si possible (suivant la nature du pH-mètre), d'**un réglage de la température** θ ; ce réglage permet, par simple indication de la valeur de θ, de corriger le coefficient ***b*** ;
— **dans tous les cas,** d'un **réglage de standardisation :** en plongeant les électrodes dans une solution étalon de pH connu (*doc.* 26, *p.* 96) et en agissant sur le bouton tarage ou « standardisation », on affiche la valeur exacte du pH de la solution étalon. On compense ainsi le coefficient ***a***.

▪ Avant chaque mesure, les électrodes seront rincées à l'eau distillée et séchées au papier Joseph. Entre deux séries de mesures, le pH-mètre est laissé en position zéro.

▪ Les électrodes **ne doivent jamais être conservées à sec :** l'électrode au calomel saturée doit être plongée dans une solution de KCl saturée et l'électrode de verre dans de l'eau distillée.

www.biblio-sciences.org

DOCUMENT

Obtention de l'eau pure

Les eaux des rivières, des lacs et des nappes phréatiques contiennent des débris de roches, des minéraux en solution, des substances organiques en suspension et des gaz dissous. La nature et la concentration des matières présentes dans l'eau dépendent de son lieu d'extraction (*doc.* 1).

L'eau potable

Pour obtenir de l'eau potable à partir d'une eau naturelle, plusieurs opérations sont nécessaires.

Dans un premier temps, l'eau est clarifiée par sédimentation ou par floculation (précipitation des substances en suspension), puis filtrée. Afin d'éliminer les bactéries pathogènes, l'eau est désinfectée par addition de dichlore ou d'ozone. Une filtration sur charbon actif permet enfin d'éliminer les goûts ou odeurs désagréables.

L'eau ainsi obtenue subit alors une série de mesures physico-chimiques (pH, conductivité...) et de tests chimiques et biochimiques pour vérifier qu'elle satisfait bien aux normes définies par la législation sur les eaux potables.

	Badoit	Contrex	Évian	Vichy	Vittel	Volvic
calcium Ca^{2+}	222	451	78	78	202	10
magnésium Mg^{2+}	92	66	24	9	36	6
sodium Na^{+}	172	8	5	1744	3	8
potassium K^{+}	—	3	1	115	—	6
hydrogéno-carbonate HCO_3^-	1420	386	357	4263	402	64
sulfate SO_4^{2-}	—	1058	10	182	306	7
chlorure Cl^-	—	6	2	329	—	8
nitrate NO_3^-	—	1	4	—	—	2

1. *Composition (en* mg . ℓ^{-1}*) de quelques eaux minérales.*

température (°C)	0	10	20	30
dioxygène O_2	49	38	31	26
dioxyde de carbone CO_2	1700	1200	880	665
diazote N_2	23	19	16	13
sulfure d'hydrogène H_2S	4670	3400	2600	2040

2. *Solubilité (en* cm^3 . ℓ^{-1} *sous une pression de* 1 bar*) de quelques gaz dans l'eau, en fonction de la température. La solubilité des gaz décroît lorsque la température s'élève.*

L'eau du robinet

L'eau du robinet, bien que potable, n'est pas pure : elle contient des gaz et des minéraux dissous, parfois en concentrations non négligeables.

Le dioxygène O_2, par ses propriétés oxydantes, et le dioxyde de carbone CO_2, par ses propriétés acides, sont susceptibles de réagir avec des solutés dissous dans l'eau. Le cas échéant, il conviendra donc de les éliminer ou de réduire fortement leur concentration. Une ébullition prolongée (*doc.* 2) et une conservation à l'abri de l'air donnent de bons résultats.

L'eau du robinet contient des **anions** tels que les ions chlorure Cl^-, nitrate NO_3^-, sulfate SO_4^{2-}, phosphate PO_4^{3-}, carbonate CO_3^{2-} et hydrogénocarbonate HCO_3^-, et des **cations** tels que les ions sodium Na^+, potassium K^+, magnésium Mg^{2+} et calcium Ca^{2+}. Une eau contenant beaucoup d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} est dite « **dure** ».

Une eau dure empêche les savons de mousser et entartre les canalisations. Aussi faut-il « l'adoucir » pour certains usages, tels que le lavage à la machine (voir ci-après).

La purification, à des fins chimiques, de l'eau du robinet s'effectue, soit par **distillation,** soit par **échanges d'ions.**

La distillation

Lorsque de l'eau est portée à ébullition, les substances minérales présentes dans l'eau étant très peu **volatiles,** la vapeur qui se dégage contient essentiellement de l'eau. Il suffit alors de condenser cette vapeur à l'aide d'un réfrigérant à eau pour obtenir une eau d'excellente qualité. Un distillateur de laboratoire donne une eau dont la conductivité est inférieure à 100 µS . m^{-1}. L'utilisation d'un distillateur en silice, et non en verre, améliore encore la qualité de cette eau.

www.biblio-sciences.org

L'échange d'ions

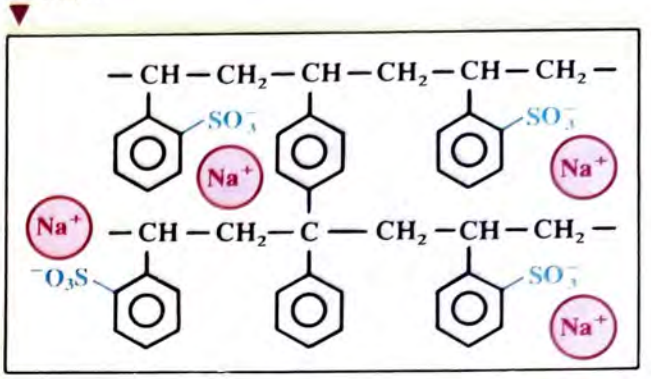
L'élimination des ions peut aussi se faire à l'aide d'un échangeur d'ions. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe présents dans la solution.

Les premiers échangeurs utilisés furent des aluminosilicates naturels, appelés *zéolites* : les ions alcalins (Na^+, K^+) ou alcalinoterreux (Ca^{2+}, Mg^{2+}) logés dans les interstices de ces composés très poreux peuvent, en effet, être remplacés par des ions de la solution. Aujourd'hui, les échanges d'ions s'effectuent essentiellement avec des **résines échangeuses d'ions.**

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel sur lequel sont fixés des groupes ionisables : on distingue les résines anioniques et les résines cationiques. Les **résines cationiques** échangent des cations (*doc.* 3), leur groupe actif étant un anion de type sulfonate RSO_3^-, phosphate RPO_3^{2-} ou carboxylate RCO_2^-. Les **résines anioniques** échangent des anions, leur groupe actif étant un cation de type alkyl-ammonium $RN(CH_3)_3^+$. L'échange d'ions est d'autant plus efficace que la surface de contact entre la résine et la solution est grande. C'est la raison pour laquelle les résines se présentent sous la forme de minuscules grains.

L'aptitude d'une résine à échanger des ions repose sur l'affinité plus ou moins grande de ses groupes actifs pour les différents types d'ions présents.

3. *Structure d'une résine « polystyrénique » à échange cationique.*

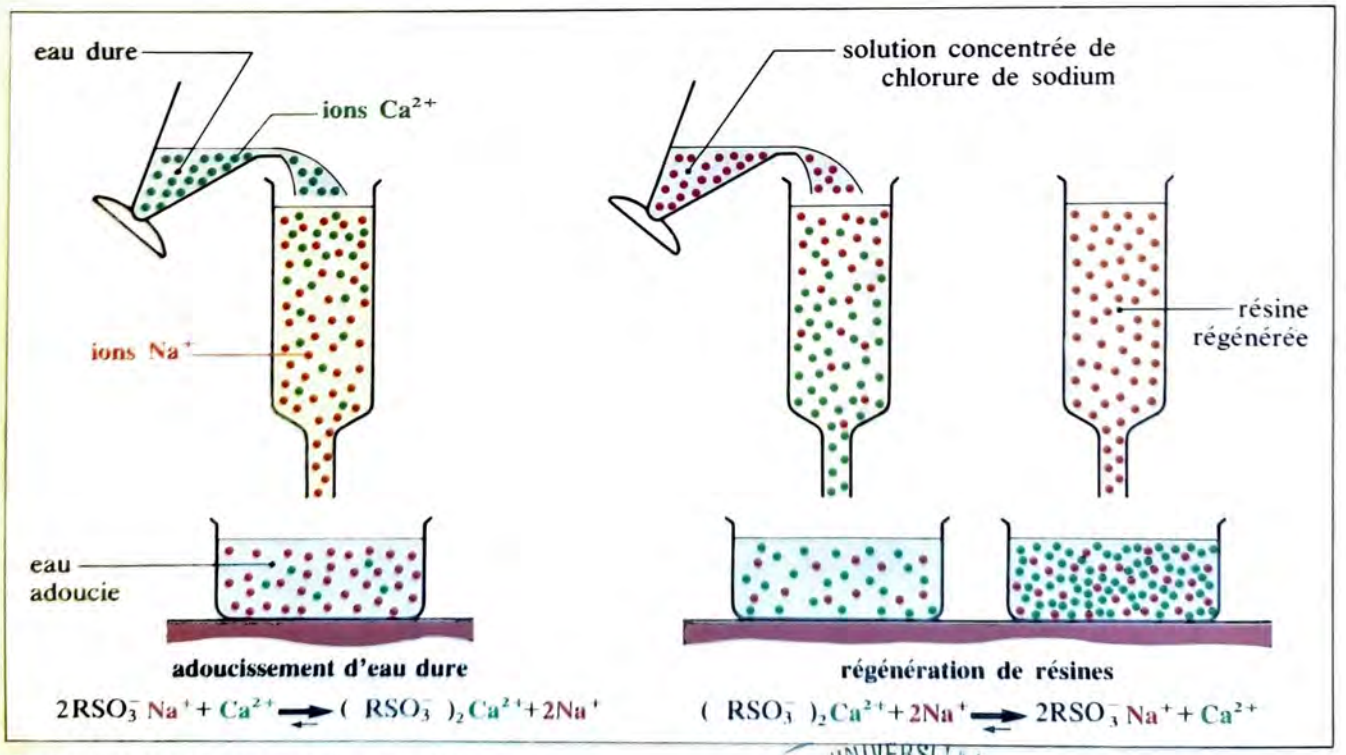


Ainsi, une résine ayant une plus grande affinité pour les ions Ca^{2+} que pour les ions Na^+ peut donner lieu à l'échange suivant :

$$2\,(RSO_3^-\,Na^+) + Ca^{2+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} (RSO_3^-)_2\,Ca^{2+} + 2\,Na^+$$

résine (1) — solution (1) — résine (2) — solution (2)

À la sortie de la résine, l'eau, qui s'est appauvrie en ions Ca^{2+} (réaction dans le sens 1), est « adoucie ». Le passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium permet ensuite de régénérer la résine (réaction dans le sens 2) : les adoucisseurs à usage domestique fonctionnent sur ce principe (*doc.* 4).



4. *Schéma de fonctionnement d'un adoucisseur d'eau.*

BIBL. UNIVERSITAIRE SECTION SCIENCES LYON

www.biblio-sciences.org

Déminéralisation de l'eau

La **déminéralisation** de l'eau (on dit aussi parfois désionisation) consiste à éliminer la plupart des ions naturellement présents dans l'eau. À cette fin, on fait passer l'eau au travers de deux résines, l'une cationique, l'autre anionique.
Considérons une solution contenant des cations M^+ et des anions X^-. Son passage sur une résine cationique de type acide $RSO_3^-H^+$ permet de remplacer les ions M^+ par des ions H_3O^+ :

$$\underset{\text{résine}}{RSO_3^-H^+} + \underset{\text{solution}}{M^+ X^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{résine}}{RSO_3^-M^+} + \underset{\text{solution}}{H_3O^+X^-}$$

La solution acide obtenue passe ensuite sur une résine anionique de type basique :

$$\overset{+}{R}N(CH_3)_3\ OH^- .$$

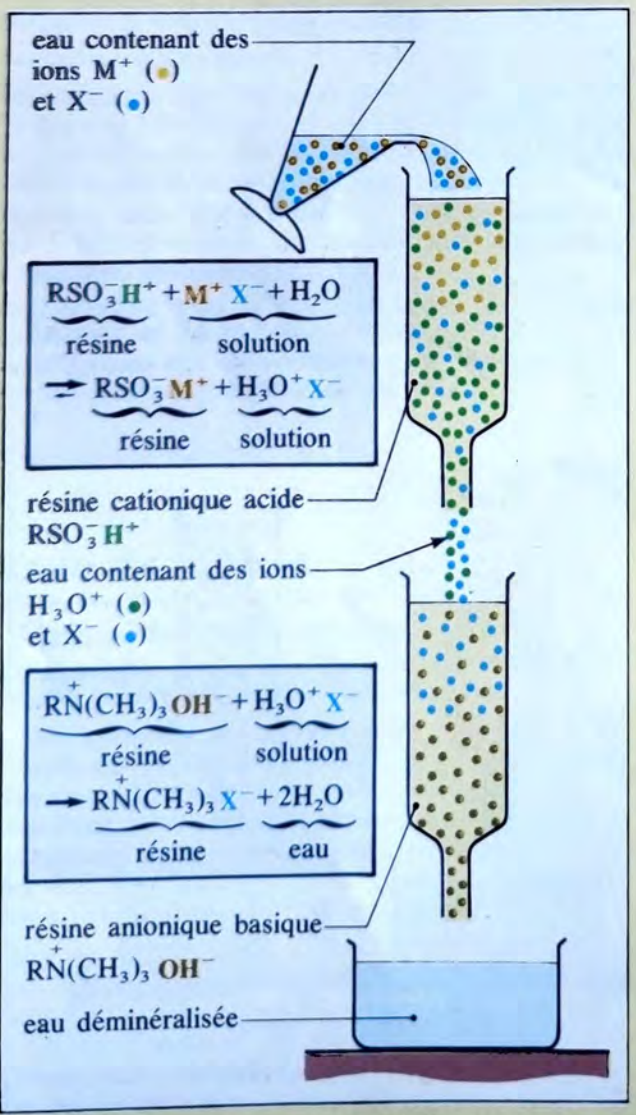
Les ions X^- de la solution sont remplacés par des ions hydroxyde OH^-. Les ions OH^- réagissent alors avec les ions H^+ (en réalité, H_3O^+) :

$$\overset{+}{R}N(CH_3)_3\ OH^- + H_3O^+\ X^- \rightleftharpoons \overset{+}{R}N(CH_3)_3\ X^- + 2H_2O .$$

Le *document* 5 résume les deux étapes de la déminéralisation.

Les déminéralisateurs industriels et les appareils de laboratoire fonctionnent sur ce principe, les deux résines étant, ou non, mélangées dans la même cartouche.

L'eau ainsi obtenue est très pure, de conductivité inférieure à 100 $\mu S \cdot m^{-1}$ (*doc.* 6). Afin d'améliorer encore la qualité de cette eau, on utilise des cartouches spéciales « haute performance ».



5. *Déminéralisation de l'eau : principe de fonctionnement.*



6. *De nombreux appareils (batterie d'automobile, fer à repasser ...) fonctionnent avec de l'eau déminéralisée.*

Quelques questions

1. Comment passe-t-on d'une eau naturelle à une eau potable ?

2. On veut préparer une solution dont on connaît la concentration en sulfate de fer (II). Pourquoi faut-il dégazer l'eau utilisée ? Comment peut-on effectuer ce dégazage ?

3. Qu'est-ce qu'une eau « dure » ?

4. Rappeler le principe de la distillation.

5. Qu'est-ce qu'une résine échangeuse d'ions ? une résine anionique ? une résine cationique ?

6. Donner le principe de fonctionnement d'un adoucisseur d'eau.

7. Donner le principe de la déminéralisation de l'eau.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Qu'est-ce qu'une molécule polaire ?

2. Les molécules d'eau et de chlorure d'hydrogène sont polaires ; justifier cette propriété à partir de leurs structures géométrique et électronique.

3. Nommer et définir les diverses étapes de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

4. Lors de la mise en solution aqueuse d'un composé polaire, l'eau a des effets ionisant, dissociant, hydratant et dispersant. Préciser la nature de chacun de ces effets.

5. Une dissolution peut être endothermique, athermique ou exothermique ; justifier.

6. Définir les mots suivants : solution, solvant, soluté.

7. Définir la concentration d'un soluté en solution ; indiquer son unité usuelle.

8. Définir le pH d'une solution. De quel facteur le pH de l'eau pure dépend-il ?

9. Comment détermine-t-on le pH d'une solution aqueuse de façon approchée ? de façon précise ?

10. Quel est le principe de fonctionnement d'un pH-mètre ?

11. Qu'appelle-t-on électrode de pH combinée ?

12. Quelles sont les expériences permettant d'affirmer que l'eau très pure contient des ions ?

13. Donner la formule et le nom des ions présents dans l'eau pure.

14. Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Interpréter celle-ci à partir de la structure électronique de l'eau.

15. Définir le produit ionique de l'eau. Quelle est sa valeur à 25 °C ? Comment varie-t-il avec la température ?

16. Définir une solution neutre, une solution acide, une solution basique ; situer ces trois solutions sur un axe gradué en pH.

17. Que traduit l'équation d'électroneutralité d'une solution ? L'écrire pour une solution obtenue par dissolution de chlorure de calcium et de nitrate de cuivre dans de l'eau pure, sachant que les ions dissous ne réagissent ni entre eux ni avec l'eau.

1 A — *Molécules polaires ; molécules non polaires.*

Parmi les corps suivants, indiquer ceux dont la molécule est polaire :

a) H_2, HBr, O_2, NH_3, CH_3Cl, CCl_4 ;

b) diiode, dioxyde de carbone, dichlorométhane, benzène.

Corrigé.

2 A — *Composés ioniques.*

Donner le nom et la formule de tous les composés ioniques de formule C_nA_m que l'on peut *a priori* envisager avec les ions suivants :

a) *anions :* Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} ;

b) *cations :* Na^+, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}.

Corrigé.

3 A B — *pH, pOH, pK_e.* ★

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

1° Définir le pOH d'une solution.

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

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

Corrigé.

4 A C — *Réactions d'autoprotolyse.* ★★

Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau. En vous inspirant de cette équation, écrire les autoprotolyses de l'ammoniac NH_3 et de l'éthanol C_2H_5OH purs.

Corrigé.

5 A B — *pH et température.*

À 37 °C, le produit ionique K_e de l'eau est tel que $pK_e = 13{,}6$. Définir, à cette température, une solution neutre, acide ou basique. La salive a, à 37 °C, un pH de 6,85. Est-elle acide ou basique ?

Corrigé.

6 A B C — *Du pH aux concentrations.*

À 25 °C, on mesure le pH de trois solutions aqueuses *A*, *B* et *C* ; on trouve :

$$pH_A = 2{,}7, \quad pH_B = 5{,}8 \quad \text{et} \quad pH_C = 11{,}3.$$

Déterminer les concentrations en ions hydronium et hydroxyde de chacune de ces solutions.

www.biblio-sciences.org

7 A B — Concentrations et pH.

Compléter le tableau suivant (à 25 °C) :

$[H_3O^+]$ (mol . ℓ^{-1})	$[OH^-]$ (mol . ℓ^{-1})	pH	nature de la solution
4×10^{-10}	$2,5 \times 10^{-5}$	9,4	Basique
$2,2 \times 10^{-13}$	$4,5 . 10^{-2}$	12,7	Basique
$2,5 \times 10^{-3}$	4×10^{-12}	2,6	acide
$6,2 . 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-6}$	8,2	Basique
$5,0 \times 10^{-13}$	$1,8 . 10^{-2}$	12,3	Basique
$2,5 \times 10^{-8}$	4×10^{-7}	7,6	Basique
$8,6 . 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-9}$	5,1	acide
$3,2 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-3}$	11,5	Basique

Corrigé.

8 A B — pH et indicateurs colorés.

1° À 25 °C, une solution aqueuse a une concentration en ions H_3O^+ de $1,6 . 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1}. Quel est son pH ?
En utilisant deux indicateurs bien choisis, on souhaite vérifier, à une unité de pH près, ce résultat. En vous aidant du tableau des indicateurs, *p.* 90, proposer deux indicateurs adaptés à la solution étudiée.

2° Mêmes questions pour une solution telle que :
$[OH^-] = 1,6 . 10^{-5}$ mol . ℓ^{-1}.

Corrigé.

9 A B — Indicateurs colorés.

On considère les indicateurs colorés suivants :
a) hélianthine, *b)* bleu de bromocrésol,
c) rouge de méthyle.
Sur un axe gradué en pH, placer les zones de virage de ces indicateurs (voir *tableau des indicateurs, p.* 90). Quelle teinte chacun d'eux prend-il avec les solutions aqueuses *A*, *B*, *C* et *D* telles que :
$pH_A = 2,8$; $[H_3O^+]_B = 5 . 10^{-5}$ mol . ℓ^{-1} ;
$pH_C = 4,9$; $[OH^-]_D = 6,3 . 10^{-8}$ mol . ℓ^{-1} ?

10 A B — pH et température. ★

1° À partir du *document* 23, *p.* 94, calculer le pH de l'eau pure aux diverses températures indiquées ; on dressera un tableau où figureront les températures t(°C), T(K) et le pH.

2° Tracer pH = $f(1/T)$; conclure.

3° À l'aide du graphe pH = $f(1/T)$, déterminer la température à laquelle le pH de l'eau pure est 6,7. Déterminer également le pH de l'eau pure à 15 °C.

Corrigé.

11 A B — Acide ou basique ? ★

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

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

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

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

Corrigé.

12 B — Quantité de matière et concentration. ★

Dans une fiole jaugée de 250 mℓ, on met :
- 25 mℓ de solution de NaCl à 0,8 mol . ℓ^{-1} ;
- 50 mℓ de solution de $CaBr_2$ à 0,5 mol . ℓ^{-1} ;
- $3 . 10^{-2}$ mol de chlorure de calcium ;
- 10,3 g de bromure de sodium solide.

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

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

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

13 C — Électroneutralité d'une eau minérale. ★

L'étiquette d'une eau de Volvic indique la concentration massique (exprimée en mg . ℓ^{-1}) des principaux ions présents dans l'eau vendue sous cette marque :
a) cations : calcium (10,4), magnésium (6,0), sodium (8,0), potassium (5,4) ;
b) anions : chlorure (7,5), nitrate (4,0), sulfate (6,7), hydrogénocarbonate (64,0).

1° Donner la formule de chacun des ions.

2° Calculer leur concentration en mmol . ℓ^{-1}.

3° Compte tenu de la précision des mesures, l'électroneutralité de la solution est-elle vérifiée ?

14 C — Préparation d'une solution. ★★

On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à 0,5 mol . ℓ^{-1}, d'une solution de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ à 0,8 mol . ℓ^{-1}, d'une solution de chlorure de potassium à 1 mol . ℓ^{-1} et de chlorure de magnésium cristallisé, de formule :
$MgCl_2, 6\ H_2O$.
On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, NO_3^- et Cl^- tels que :
$[Mg^{2+}] = 0,2$ mol . ℓ^{-1} ; $[NO_3^-] = 0,25$ mol . ℓ^{-1} ;
$[Ca^{2+}] = 0,1$ mol . ℓ^{-1} ; $[K^+] = 0,25$ mol . ℓ^{-1}.

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

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

3° Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org



Le chlorure de sodium, ici cristallisé, est la matière première utilisée pour la préparation de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium.

6

Acides et bases

L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET L'HYDROXYDE DE SODIUM EN SOLUTION AQUEUSE

Le chlorure de sodium est la matière première de la fabrication industrielle de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium. Ces deux produits jouent un rôle important dans l'industrie chimique, tant en chimie organique qu'en chimie minérale.
Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler quelques-unes des propriétés des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium, déjà abordées en classe de Seconde.

www.biblio-sciences.org



1. *L'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent à une solution obtenue par la dissolution de HCl dans l'eau donne un précipité blanc de chlorure d'argent.*

1 Solution aqueuse d'acide chlorhydrique

1.1 *Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique*

La préparation d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a déjà été évoquée au chapitre précédent. L'expérience décrite dans la *fiche expérimentale, p.* 110, montre que le chlorure d'hydrogène est très soluble dans l'eau. Sous la pression atmosphérique normale, un litre d'eau peut dissoudre 23,5 moles de chlorure d'hydrogène à 0 °C et 18,5 moles à 20 °C.
La dissolution est **exothermique.**

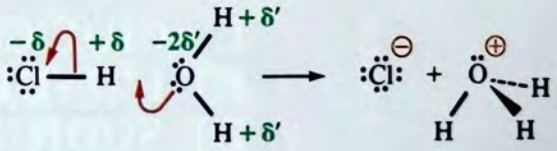
1.2 *Nature de la solution obtenue : étude qualitative*

La solution obtenue colore en rouge l'hélianthine initialement jaune : elle est donc **acide.** Comme il est facile de le vérifier (*doc.* 1), la solution obtenue donne un précipité blanc en présence d'ions argent Ag^+ : elle contient donc des ions chlorure Cl^-.

La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction chimique : les molécules HCl réagissent avec les molécules d'eau H_2O pour donner des ions H_3O^+ et Cl^- :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- .$$

Cette réaction s'interprète bien à partir de la structure des molécules HCl et H_2O, toutes deux polaires :



On peut considérer que le chlorure d'hydrogène libère un proton selon le **schéma :**

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- .$$

Ce proton est capté par une molécule d'eau selon le **schéma :**

$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+ .$$

Ces deux processus *schématiques* ne doivent pas être confondus avec des équations de réactions chimiques. Comme les demi-équations électroniques étudiées en oxydoréduction en classe de Première, elles permettent simplement de mettre en évidence le transfert d'une entité chimique, ici un **proton.**
Le chlorure d'hydrogène peut céder un **proton** : c'est un **acide, l'acide chlorhydrique.**

Par la suite, nous appellerons acide tout composé susceptible de céder au moins un proton.



2. *Certains détartrants contiennent de l'acide chlorhydrique ; c'est le cas de ces deux produits.*

www.biblio-sciences.org



3. *Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à* 10^{-2} mol . ℓ^{-1} *est* 2.

Remarques

- HCl peut indifféremment être appelé chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique : le premier nom précise sa composition qualitative, le second insiste sur ses propriétés. Nous verrons qu'il en est de même pour HF, HBr, HI, H_2S...
- La solution aqueuse obtenue par dissolution du gaz chlorure d'hydrogène HCl dans l'eau doit être appelée *solution (aqueuse) d'acide chlorhydrique.*

1.3 *Étude quantitative de la solution d'acide chlorhydrique*

Mesurons, à 25 °C, le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.
Nous lisons (*doc.* 3) : **pH = 2,0 .**
Exploitons cette mesure :

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}, \quad \text{d'où} \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

L'équation d'électroneutralité permet d'écrire :

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

d'où :

$$[Cl^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+] ,$$

soit :

$$[Cl^-] \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Ce résultat nous permet de conclure que la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau est presque totale ; nous admettrons qu'elle l'est complètement.

La réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau est une réaction totale : l'acide chlorhydrique est un acide fort.

Nous généraliserons cette définition par la suite (voir *chapitre* 7).

1.4 *Relation entre le* pH *et la concentration de l'acide chlorhydrique en solution*

Mesurons le pH de solutions d'acide chlorhydrique, de concentrations C en acide dissous ; on trouve :

— pour $C = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}, pH = 2,0 ;
— pour $C = 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, pH = 3,0 ;
— pour $C = 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1}, pH = 4,0 .

Ces mesures sont compatibles avec le fait que la réaction d'équation-bilan :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

est totale. La réaction étant totale, on peut en effet écrire :

$$n(H_3O^+) = n(Cl^-) = n_0(HCl)_{\text{mis en solution}} ,$$

d'où :

$$[H_3O^+] = C$$

et :

$$\text{pH} = -\log C .$$

- ***Cas de solutions concentrées***

Si on mesure le pH de solutions à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} et à 1 mol . ℓ^{-1} en acide chlorhydrique, on trouve respectivement 1,1 et 0,2, alors que l'application de la formule ci-dessus donnerait 1,0 et 0,0. La réaction de HCl avec H_2O peut toujours être considérée comme quasiment totale, mais la relation pH = − log $[H_3O^+]$ n'est plus applicable, par suite des interactions très fortes entre les ions.



4. *Le silicium intervient dans de très nombreux composants électroniques ; son élaboration nécessite du chlorure d'hydrogène très pur.*

www.biblio-sciences.org

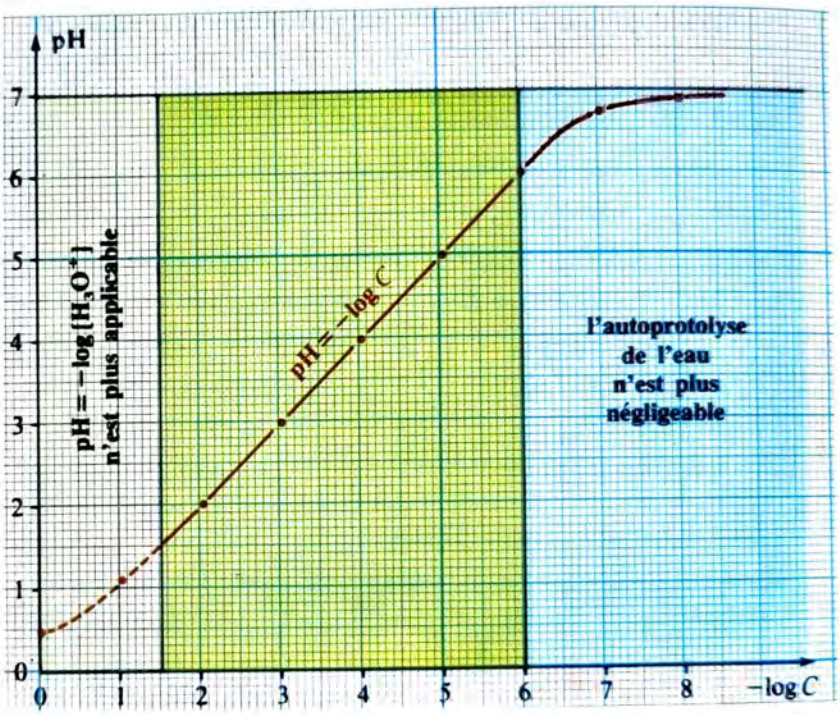
• ***Cas de solutions très diluées***

Pour les solutions très diluées, la relation $pH = -\log [H_3O^+]$ est applicable, mais la réaction de HCl avec H_2O n'est plus la seule à prendre en compte : il faut en effet tenir compte des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau, car ces derniers ne sont plus en quantité négligeable devant ceux provenant de la dissolution de HCl. Cela revient, dans l'équation d'électroneutralité, à ne plus négliger $[OH^-]$ devant $[Cl^-]$. Pour des solutions très diluées, le pH tend vers celui de l'eau pure, c'est-à-dire 7 à 25 °C. Retenons le résultat suivant :

Pour des solutions d'acide chlorhydrique ni trop concentrées ni trop diluées, c'est-à-dire de concentration C(mol . ℓ^{-1}) telle que $10^{-6} < C < 10^{-2}$, le pH est donné par : $pH = -\log C$.

Le *document* 5 illustre ce résultat.

5. pH = $f(-\log C)$ pour l'acide chlorhydrique. ▶



APPLICATION

Dissolution d'acide chlorhydrique

À 25 °C, on dissout, dans 5 ℓ d'eau, 1,5 ℓ d'acide chlorhydrique HCl *pris à 25 °C sous 101,3 kPa.*

1° Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique mise en solution.
2° En déduire la concentration et le pH de la solution.
3° On ajoute 10 ℓ d'eau à la solution ci-dessus. Calculer le nouveau pH de la solution.

Données : *À 25 °C et sous une pression de 101,3 kPa, le volume molaire V_{mol} sera pris égal à 24,5 ℓ . mol^{-1}.*

1° Soit V le volume d'acide chlorhydrique mis en solution à 25 °C ; la quantité de matière correspondante est :

$$n_0\,(HCl) = \frac{V}{V_{mol}} = \frac{1,5}{24,5} \approx 6,1 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\ .$$

2° La concentration C de la solution s'écrit :

$$C = \frac{n_0\,(HCl)}{V\,(\text{solution})} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{5}\ ,$$

soit : $C \approx 1,2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \ell^{-1}$.

L'acide chlorhydrique est un acide fort, donc :

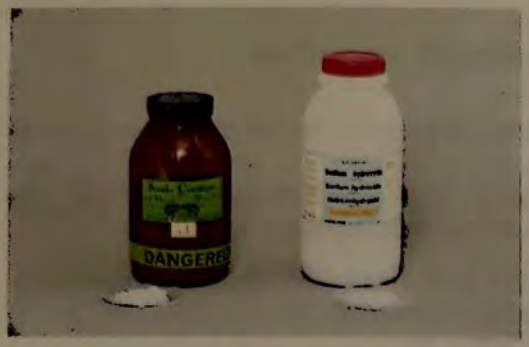
$$pH = -\log C\ , \quad \text{soit} \quad \mathbf{pH = 1,9}\ .$$

3° La quantité d'acide chlorhydrique mise en solution n'ayant pas été modifiée, la nouvelle solution d'acide chlorhydrique a pour concentration :

$$C' = \frac{n\,(HCl)}{V'(\text{solution})} = \frac{6,1 \cdot 10^{-2}}{15} \approx 4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \ell^{-1}\ ,$$

d'où : $\mathbf{pH = 2,4}$.

www.biblio-sciences.org



6. *L'hydroxyde de sodium (ou soude caustique) peut se présenter sous la forme de pastilles.*



7. *Ces produits, très efficaces pour déboucher les éviers, contiennent de l'hydroxyde de sodium presque pur.*



8. *Comme leur nom ne l'indique pas, les « cristaux de soude » sont des cristaux de carbonate de sodium.*

2 Solution d'hydroxyde de sodium

2.1 *L'hydroxyde de sodium solide*

L'hydroxyde de sodium, encore appelé *soude* ou *soude caustique,* est un solide blanc qui se présente le plus souvent sous forme de paillettes ou de pastilles (*doc.* 6). C'est un cristal ionique constitué par un empilement ordonné d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxyde OH^-. La formule NaOH attribuée à l'hydroxyde de sodium est une formule statistique (*) : **il n'existe pas de molécule NaOH.**

2.2 *Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium*

L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau : à 25 °C, un litre d'eau peut en dissoudre 27 moles, soit 1 080 g.

Lors de la dissolution, l'édifice cristallin est détruit, les ions Na^+ et OH^- étant hydratés et dispersés. La faible énergie de cohésion du cristal et la forte énergie d'hydratation des ions OH^- rendent cette dissolution très exothermique.

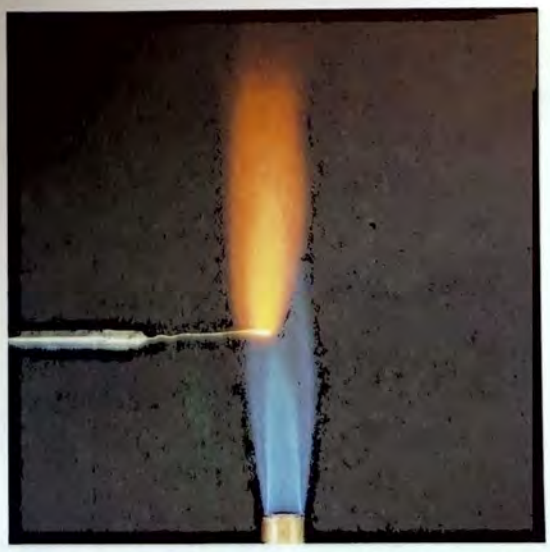
Le bilan de la dissolution est donné par l'équation :

$$NaOH_{solide} \xrightarrow{eau} Na^+_{aq} + OH^-_{aq} .$$

Il est facile de vérifier que la solution est conductrice et qu'elle contient les ions Na^+ et OH^- (*doc.* 9 et 10).

(*) Elle traduit les proportions statistiques relatives des divers éléments Na, O et H constituant l'hydroxyde de sodium.

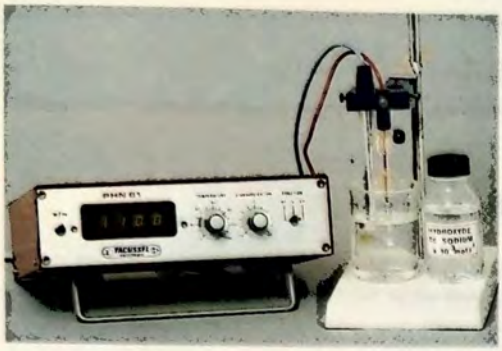
9. *Un fil de platine préalablement trempé dans une solution d'hydroxyde de sodium colore en jaune la flamme du bec Bunsen : la solution contient des ions* Na^+.





10. *Par addition de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium à une solution de sulfate de cuivre (II), on fait apparaître un précipité d'hydroxyde de cuivre (II)* $Cu(OH)_2$ *: la solution ajoutée contient des ions* OH^-.

www.biblio-sciences.org



11. *Le* pH *d'une solution d'hydroxyde de sodium à* 10^{-3} mol . ℓ^{-1} *est* 11.

2.3 *Étude quantitative de la solution d'hydroxyde de sodium*

La solution d'hydroxyde de sodium colore en rose la phénolphtaléine (zone de virage : 8-10) : elle est **basique.**
Comme nous l'établirons au *chapitre* 7, l'ion hydroxyde OH^- est une base ; c'est lui qui confère à la solution son caractère basique.

Préparons une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-3} mol . ℓ^{-1} et mesurons son pH avec un pH-mètre préalablement étalonné.
À 25 °C, nous lisons (*doc.* 11) : **pH = 11** .

Exploitons cette mesure :

$$[H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}, \quad \text{soit} \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

L'équation d'électroneutralité conduit à :

$$[OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+] \approx [Na^+] ,$$

soit :

$$[Na^+] \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Ce résultat nous permet de conclure que la réaction de l'hydroxyde de sodium avec l'eau est presque totale ; nous admettrons qu'elle l'est complètement.

La réaction de l'hydroxyde de sodium avec l'eau est une réaction totale (*).

2.4 *Relation entre le* pH *et la concentration de l'hydroxyde de sodium en solution*

Mesurons le pH de solutions d'hydroxyde de sodium, de concentrations C en hydroxyde de sodium ; on trouve :

— pour $C = 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, pH = 11,0 ;
— pour $C = 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1}, pH = 10,0 .

La réaction d'équation-bilan :

$$NaOH_{solide} \xrightarrow{\text{eau}} Na^+ + OH^-$$

étant totale, on peut écrire :

$$n(OH^-) = n(Na^+) = n_0(NaOH)_{\text{mis en solution}} ,$$

d'où :

$$[OH^-] = C .$$

Alors :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{C} ,$$

donc :

$$\log [H_3O^+] = \log K_e - \log C ,$$

c'est-à-dire :

$$pH = pK_e + \log C .$$

À 25 °C, **pH = 14 + log C** , pour une solution d'hydroxyde de sodium.

(*) Tant que la solution n'est pas saturée.

www.biblio-sciences.org

• *Cas de solutions concentrées*

Pour des solutions concentrées, la réaction de l'hydroxyde de sodium avec l'eau est toujours totale, mais les interactions entre ions sont trop fortes pour que la relation :

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

puisse être appliquée.

Rappelons, en outre, que les électrodes de verre classiques sont mal adaptées à la mesure de pH trop élevés (supérieurs à 11).

• *Cas de solutions très diluées*

Dans le cas de solutions très diluées, la relation :

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

est applicable, mais la réaction de dissolution de NaOH n'est plus la seule à prendre en compte : il faut, en effet, tenir compte des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau. On ne peut plus négliger $[H_3O^+]$ devant $[Na^+]$ dans l'équation d'électroneutralité.

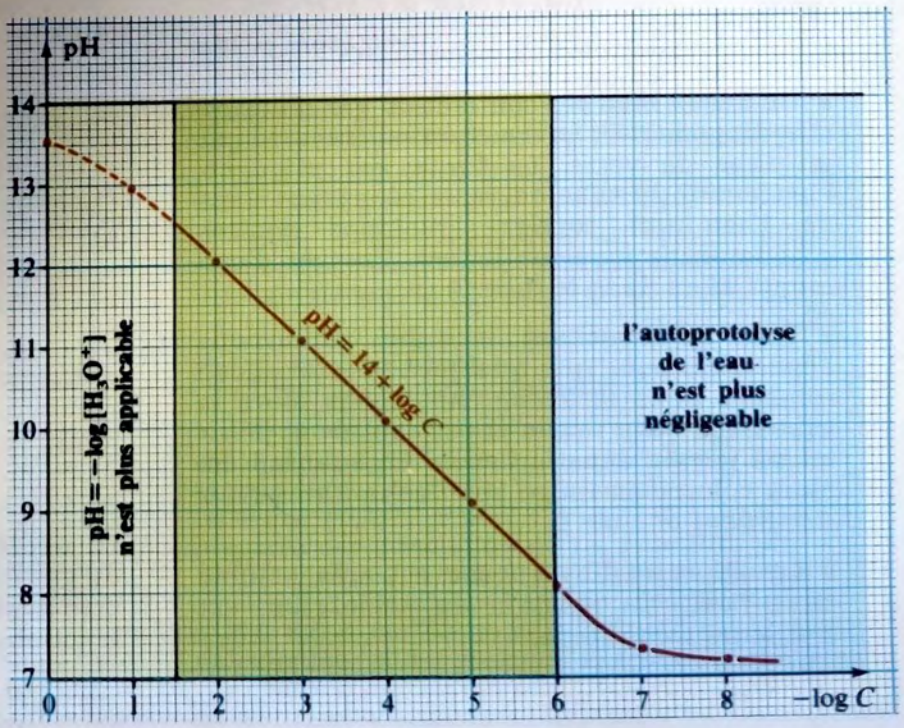
Pour des solutions très diluées, le pH tend vers celui de l'eau pure, c'est-à-dire 7 à 25 °C.

Retenons le résultat suivant :

Pour des solutions d'hydroxyde de sodium ni trop concentrées ni trop diluées, c'est-à-dire de concentration C (mol . ℓ^{-1}) telle que $10^{-6} < C < 10^{-2}$, le pH est donné par :

$$pH = 14 + \log C .$$

Le *document* 12 illustre ce résultat.



12. pH = $f(-\log C)$ pour l'hydroxyde de sodium. ▶

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Solution d'hydroxyde de sodium

À 25 °C, on dissout, dans 20 ℓ d'eau distillée tenue à l'abri de l'air, 5 g d'hydroxyde de sodium pris dans un flacon laissé ouvert à l'air libre durant plusieurs heures.

On mesure le pH *de la solution ainsi préparée en utilisant une électrode de verre spéciale, pour milieu nettement basique ; on lit :* pH = 11,5 .

La valeur lue est-elle en accord avec les données de l'énoncé ? Si non, proposer une interprétation possible.

Calculons la concentration de la solution :

$$C = \frac{n_0(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{5}{40 \times 20},$$

soit : $C = 6{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} .

Le pH de la solution est donc tel que :

$$\text{pH} = 14 + \log C = 11{,}8 .$$

La valeur réelle du pH lui est inférieure de 0,3 unité. Cela signifie que la concentration réelle est plus faible que la concentration C calculée : l'hydroxyde de sodium, très avide d'eau (*doc.* 13), a fixé la vapeur d'eau de l'atmosphère ; le « solide » pesé contenait donc de l'eau en plus de l'hydroxyde de sodium.



13. *L'hydroxyde de sodium cristallisé est déliquescent : il absorbe l'eau de l'atmosphère et s'y dissout.*

Fiche expérimentale

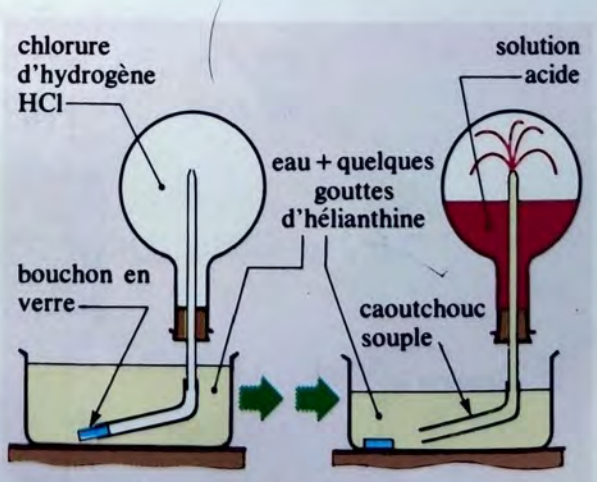
Dissolution du chlorure d'hydrogène

(voir cours, p. 104)

- Un flacon bien sec contient du gaz chlorure d'hydrogène HCl. Le bouchon est traversé par un tube de verre. Le flacon est retourné, l'extrémité du tube de verre plongeant dans de l'eau qui contient quelques gouttes d'hélianthine (couleur jaune). Un peu d'eau monte alors dans le tube.

- Tout en bouchant le tube, retournons l'ensemble pour que quelques gouttes d'eau tombent dans le flacon. Replaçons alors le tube dans l'eau : celle-ci est aspirée et jaillit tel un geyser dans le flacon. La solution est alors colorée en rouge par l'hélianthine (voir *document* ci-contre).

- Le chlorure d'hydrogène est très soluble dans l'eau ; la réaction de dissolution est d'ailleurs très rapide.



Le chlorure d'hydrogène HCl *est très soluble dans l'eau.*

La dépression provoquée par la dissolution du gaz dans les premières gouttes introduites crée une aspiration suffisante pour provoquer le jet observé.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Décrire une expérience montrant que le chlorure d'hydrogène est très rapidement soluble dans l'eau.

2. Quels sont les ions présents dans la solution obtenue par dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau ? Écrire l'équation de la réaction de dissolution.

3. À partir de l'exemple du chlorure d'hydrogène, définir un acide.

4. Que signifie la phrase : « L'acide chlorhydrique est un acide fort » ?

5. Quels sont les pH des solutions d'acide chlorhydrique dont les concentrations sont respectivement égales à 10^{-2}, 10^{-5} et 10^{-8} mol . ℓ^{-1} ? Justifier.

6. Quels sont les ions présents dans la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau ? Quelles expériences simples permettent de les mettre en évidence ?

7. Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau. Quelles caractéristiques cette réaction présente-t-elle ?

8. Quels sont les pH des solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations 10^{-3}, 10^{-6} et 10^{-8} mol . ℓ^{-1} ? Justifier.

Le volume molaire V_m sera pris égal à 24,5 ℓ à 25 °C, sous une pression de 101,3 kPa.

1 AB — Indicateurs colorés et dilution.

On dispose des indicateurs colorés suivants : jaune d'alizarine, vert de malachite, rouge d'alizarine. Ces trois indicateurs possèdent deux zones de virage, l'une en milieu acide, l'autre en milieu basique comme l'indique le *tableau, p.* 140. À partir d'une solution *A* d'acide chlorhydrique à $5 . 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}, on prépare des solutions *B*, *C* et *D* par dilution : *B* est préparée en diluant 100 fois *A*, *C* en diluant 100 fois *B*, et *D* en diluant 100 fois *C*.
À partir d'une solution *A'* d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol . ℓ^{-1}, on prépare, en faisant les mêmes dilutions que ci-dessus, les solutions *B'*, *C'* et *D'*.

1° Sachant que log 5 = 0,7, déterminer sans calculatrice le pH des solutions *A*, *B*, *C*, *D* et *A'*, *B'*, *C'*, *D'*.

2° Sur un axe gradué en pH, placer les deux zones de virage en indiquant les teintes correspondantes des trois indicateurs considérés.

3° Positionner les solutions sur ce schéma ; en déduire leur teinte avec chacun des trois indicateurs.

2 AB — pH d'une eau industrielle.

Une eau industrielle ne contenant que de l'acide chlorhydrique a un pH égal à 4,2. Quelle dilution faut-il faire subir à cette eau avant de la rejeter en rivière si l'on veut que son pH soit supérieur à 6,2. On admettra que l'eau utilisée pour la dilution a un pH voisin de 7.

Corrigé.

3 AB — Expérience du jet d'eau.

Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau, *p.* 110, a un volume de 0,75 ℓ ; il a été rempli sous une pression de 101,3 kPa à 25 °C avec du chlorure d'hydrogène sec. En fin d'expérience, on obtient 0,6 ℓ de solution, tout le gaz HCl étant dissous.

1° Calculer la quantité (en mol) de gaz HCl dissous.

2° En déduire le pH de la solution ainsi préparée.

Corrigé.

4 AB — Dilutions et pH.

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

1° À l'aide de cette solution, on souhaite préparer 2 ℓ de solution ayant un pH égal à 3 ; comment procéder ? On précisera, notamment, la verrerie nécessaire pour cette préparation.

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

Corrigé.

5 AB — Préparation de solutions d'hydroxyde de sodium

On dispose d'une solution *A* de NaOH, de pH = 12.

1° Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50 mℓ de *A* pour obtenir une solution *B* de pH = 10,7 ?

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

Corrigé.

6 AB — Comparaison de solutions acides. ★

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

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

7 [A][B] Comparaison de solutions basiques. ★

On dispose à 25 °C de quatre solutions d'hydroxyde de sodium A', B', C' et D' : A' a un pH = 11,6 ; B' est telle que $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, C' a été obtenue par dissolution de 2 g d'hydroxyde de sodium dans 10 ℓ d'eau ; D' a été obtenue par addition de 400 mℓ d'eau à 100 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium de pH = 12,1.
Calculer le pH des solutions B', C' et D', et classer ces quatre solutions par basicité croissante.

8 [B][C] Prévoir l'évolution du pH. ★★

On dispose de deux solutions, l'une d'acide chlorhydrique, de pH = 2, l'autre d'hydroxyde de sodium, de pH = 11. Indiquer ce que l'on observe et comment varie qualitativement le pH lorsque l'on ajoute à l'une ou l'autre de ces solutions l'un des produits suivants :
a) chlorure de sodium solide ; *b*) eau distillée ; *c*) nitrate d'argent solide ; *d*) hydroxyde de sodium solide ; *e*) fer en poudre ; *f*) acide chlorhydrique en solution à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}, 10^{-2} mol . ℓ^{-1} et 10^{-3} mol . ℓ^{-1}.

9 [C] Mélange de solutions d'acides. ★

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

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

Corrigé.

10 [C] Mélange de bases. ★

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

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

Corrigé.

11 [C] Autres mélanges. ★★

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 souvent appelée *eau de chaux*. On dissout 0,5 g d'hydroxyde de calcium dans 500 mℓ d'eau.

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

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

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

Corrigé.

12 [C] Solution commerciale d'acide chlorhydrique. ★

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

1° Déterminer la concentration de la solution commerciale.

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

Corrigé.

13 [C] Solutions d'acide sulfurique. ★

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré, en première approximation, comme un diacide fort. On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique de densité (par rapport à l'eau) égale à 1,815 et contenant 90 % d'acide pur H_2SO_4 (pourcentage en masse).

1° On souhaite préparer 1 ℓ d'une solution A d'acide sulfurique à 1 mol . ℓ^{-1}. Quel volume de solution commerciale utiliser pour cela ?

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

3° La solution précédemment obtenue sert à préparer deux solutions plus diluées : 500 mℓ d'une solution B de pH = 1,5 et 250 mℓ d'une solution C de pH = 1. Quels volumes de A utiliser pour cela ?

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

Corrigé.

14 [C] Lessive de soude. ★

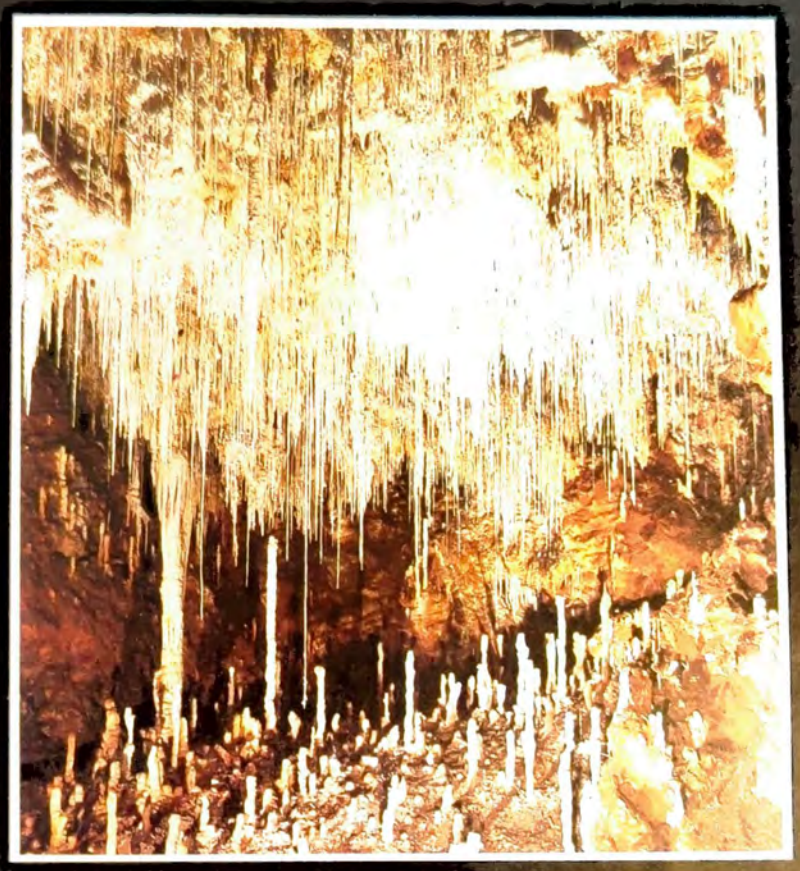
La *lessive de soude* est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium que l'on trouve facilement en droguerie.

1° Un flacon commercial de 1 ℓ de lessive de soude, de densité (par rapport à l'eau) 1,333, contient en masse 30 % d'hydroxyde de sodium NaOH pur. Quelle est la concentration de la lessive de soude ?

2° On veut préparer, pour une séance de travaux pratiques, 2 ℓ d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH = 12,5. Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ? Comment le mesurer ?

3° On verse 25 mℓ de solution commerciale dans 1 ℓ d'eau. Quel est le pH de la solution obtenue ?

www.biblio-sciences.org



Stalagmites et stalactites dans la grotte de la Clamouse (34). La lente formation des stalagmites et des stalactites met en jeu le couple acido-basique HCO_3^-/CO_3^{2-}.

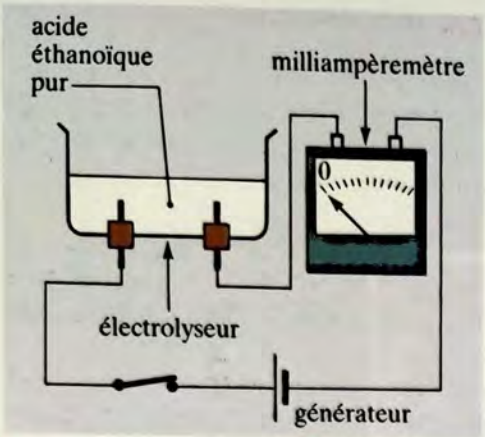
7

Acides et bases

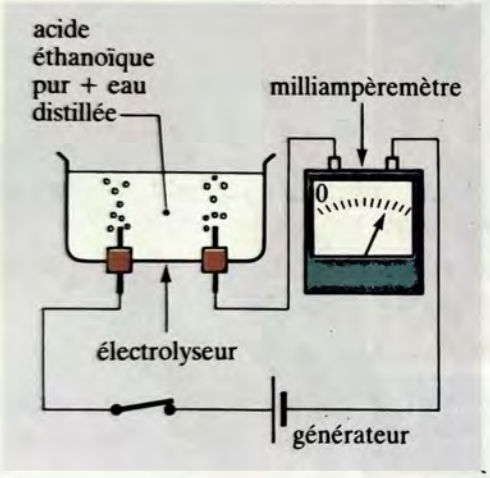
COUPLES ACIDE/BASE

La mesure du pH d'une solution nous permet de savoir si celle-ci est acide ou basique. Dans ce chapitre, nous allons étudier des composés chimiques qui, dissous dans l'eau, donnent des solutions acides ou basiques. Nous pourrons alors généraliser les résultats dégagés dans le chapitre précédent en donnant la définition d'un acide et d'une base, puis en étudiant leurs réactions avec l'eau.

www.biblio-sciences.org



1. *L'acide éthanoïque pur n'est pas un électrolyte : il n'est pas ionisé.*



2. *L'aiguille du milliampèremètre dévie : l'eau a provoqué l'ionisation de l'acide éthanoïque.*



3. *Une solution d'acide éthanoïque fait virer le bleu de bromothymol du vert au jaune : la solution est acide. Remarquons qu'en solution dans l'éthanol le bleu de bromothymol est jaune orangé.*

1 L'acide éthanoïque : un acide faible

L'acide éthanoïque, ou acide acétique, de formule CH_3COOH, a déjà été rencontré en chimie organique (voir *chapitre* 2, *p.* 25). On l'obtient, par exemple, en oxydant de l'éthanol C_2H_5OH ou de l'éthanal CH_3CHO.
À 20 °C, c'est un liquide incolore possédant une odeur piquante caractéristique. Il est miscible à l'eau en toutes proportions ; sa dissolution est faiblement exothermique.

1.1 *La solution aqueuse d'acide éthanoïque est ionique*

Branchons en série un électrolyseur, un générateur de tension et un milliampèremètre.
Versons avec précaution (*) de l'acide éthanoïque pur dans l'électrolyseur et fermons l'interrupteur (*doc.* 1). L'aiguille du milliampèremètre reste immobile, même sur le calibre le plus faible.

L'acide éthanoïque pur CH_3COOH n'est pas ionisé.

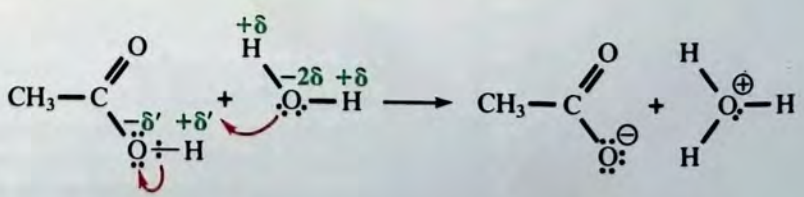
Ajoutons maintenant de l'eau distillée à l'électrolyseur et homogénéisons le milieu avec un agitateur (*doc.* 2). L'aiguille du milliampèremètre dévie nettement et des bulles de gaz apparaissent au niveau des électrodes.

La solution aqueuse d'acide éthanoïque conduit le courant : elle contient des ions.

Versons à présent quelques gouttes de bleu de bromothymol dans une solution diluée d'acide éthanoïque. L'indicateur vire du vert au jaune (*doc.* 3). La solution est donc acide : elle contient plus d'ions hydronium H_3O^+ que l'eau pure.
La dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau est une réaction chimique. Des molécules CH_3COOH réagissent avec des molécules H_2O pour donner des ions **hydronium H_3O^+** et des ions **éthanoate**, ou **acétate, CH_3COO^-**.

CH_3COOH peut céder un proton : c'est un acide.

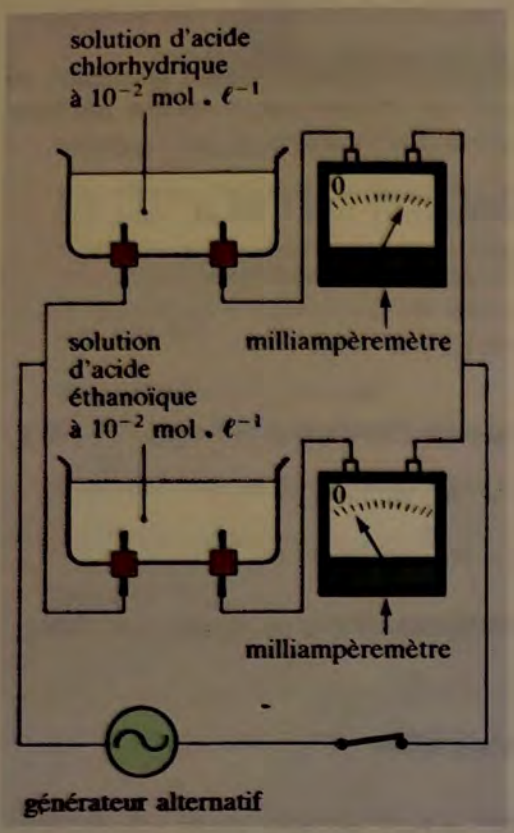
Cette réaction s'explique bien si on considère la polarité des molécules mises en jeu :



Cette réaction nous rappelle celle qui se produit entre l'acide chlorhydrique et l'eau (voir *chapitre* 6, *p.* 104). L'acide éthanoïque et l'acide chlorhydrique se comportent-ils de la même façon dans l'eau ?

(*) L'acide éthanoïque pur est dangereux : il peut provoquer des brûlures graves s'il entre en contact avec la peau.

www.biblio-sciences.org



4. *Le courant traversant la solution d'acide éthanoïque est beaucoup moins intense que le courant traversant la solution d'acide chlorhydrique.*

CH_3COOH peut céder un proton : c'est un acide.
Sa réaction avec l'eau n'est pas totale : c'est un acide faible.

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}},$$

soit : $[OH^-] = 10^{-pK_e+pH} = 10^{-(pK_e-pH)}$,

d'où : $[OH^-] = 10^{-(14-pH)}$ à 25 °C.

1.2 *L'acide éthanoïque est un acide faible*

Réalisons le montage représenté dans le *document* 4 : deux électrolyseurs placés chacun en série avec un milliampèremètre sont soumis à la même tension alternative (environ 50 V). Les deux électrolyseurs identiques contiennent, l'un une solution d'acide chlorhydrique, l'autre une solution d'acide éthanoïque, les deux solutions ayant la même concentration de 10^{-2} mol . ℓ^{-1}.
Les indications des milliampèremètres sont très différentes : l'intensité du courant traversant la solution d'acide éthanoïque (environ 10 mA) est beaucoup plus faible que celle qui traverse la solution d'acide chlorhydrique (environ 220 mA).
La conductivité d'une solution ionique dépend de la nature (charge, volume...) et de la concentration des ions qui la constituent. Les ions chlorure Cl^- et les ions éthanoate CH_3COO^- ayant la même charge et un volume du même ordre de grandeur, nous pouvons conclure que la solution d'acide éthanoïque contient moins d'ions que celle d'acide chlorhydrique.

Toutes les molécules CH_3COOH ne sont pas ionisées dans l'eau. La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est pas totale. Nous dirons que l'acide éthanoïque est un *acide faible*.

L'étude pH-métrique d'une solution d'acide éthanoïque va nous permettre de préciser ce résultat.

1.3 *Étude quantitative de la solution d'acide éthanoïque*

Mesurons le pH d'une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}. Nous trouvons : pH = 3,4. Cette valeur confirme ;

— que des ions H_3O^+ se sont formés lors de la dissolution de l'acide éthanoïque, suivant **la réaction d'ionisation** d'équation :

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ ;$$

— que la réaction d'ionisation **n'est pas totale**, puisque l'on ne trouve pas pH = 2 comme pour une solution d'acide chlorhydrique de même concentration.

Calculons, à partir de la valeur du pH, la concentration des diverses espèces présentes. La solution contient des espèces moléculaires (H_2O, CH_3COOH) et des espèces ioniques (CH_3COO^-, H_3O^+, OH^-).

- ***Exploitation de la mesure du* pH**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{-(pK_e-pH)},$$

d'où, à 25 °C :

$$[OH^-] = 10^{-(14-3,4)} = 10^{-10,6} \approx 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La concentration des ions OH^- est très faible par rapport à celle des ions H_3O^+ ; les ions OH^- seront dits **ultraminoritaires**.

- ***Équation d'électroneutralité***

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-].$$

Or : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$,

donc : $[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1}.

www.biblio-sciences.org

• ***Conservation de la matière***

Tout l'acide éthanoïque dissous dans l'eau pour préparer la solution de concentration égale à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} se retrouve dans la solution, soit sous forme de molécules CH_3COOH, soit sous forme d'ions CH_3COO^-, d'où :

$$C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

soit : $$[CH_3COOH] = 10^{-2} - [CH_3COO^-],$$

soit : $$[CH_3COOH] \approx 9{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

En conclusion, dans une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, on a :

$$[CH_3COO^-] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

$$[CH_3COOH] \approx 96 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

4 % seulement des molécules d'acide sont ionisées par réaction avec l'eau.

Donc :

L'acide éthanoïque est un acide faible.

Les espèces en solution sont classées en « majoritaires », « minoritaires » et « ultra-minoritaires » suivant l'ordre relatif de leurs concentrations.
On admet généralement le classement suivant :

[maj.] ⩾ 100 [min.] ⩾ 10 000 [ultramin.]

La concentration des ions CH_3COO^- et H_3O^+ est faible devant celle de l'acide éthanoïque CH_3COOH : ces deux ions sont des espèces **minoritaires** ; l'acide éthanoïque est l'espèce **majoritaire** par rapport à toutes les autres espèces.

Dans les calculs ci-dessus, nous avons négligé la concentration des ions OH^-, faible devant celle des autres espèces. Du point de vue chimique, cela revient donc **à négliger la réaction d'autoprotolyse de l'eau :**

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

par rapport à **la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque :**

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+.$$

L'ionisation de l'acide éthanoïque est **la réaction prépondérante** du milieu. Plus généralement, une réaction est dite prépondérante lorsque les produits provenant **uniquement** des autres réactions (ici l'autoprotolyse de l'eau) sont ultra-minoritaires.

Dans ces conditions, les quantités de matière de toutes les espèces qu'elle fait intervenir ne dépendent que de cette seule réaction. L'ion éthanoate CH_3COO^- et l'ion hydronium H_3O^+ sont formés en proportions égales par la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque. Ils ont des concentrations voisines. Aussi écrirons-nous :

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+].$$

Remarque

Le rapport α de la quantité de molécules d'acide ionisées à la quantité totale de molécules d'acide mises en solution est souvent appelé **degré d'ionisation** ou **coefficient de dissociation** de l'acide. Dans le cas présent, $\alpha = 0{,}04$, soit $\alpha = 4$ %.

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Dilution d'un acide faible

Une solution d'acide éthanoïque à 10^{-3} mol . ℓ^{-1} a un pH égal à 3,9 à 25 °C.

1° Déterminer la concentration de chacune des espèces chimiques présentes dans la solution.

2° En déduire le pourcentage de molécules d'acide ionisées. Conclure.

1° La définition du pH donne :

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

Le produit ionique $K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$ conduit à :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-(pK_e - pH)} ,$$

soit, à 25 °C :

$$[OH^-] = 10^{-10,1} \approx 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

En écrivant l'équation d'électroneutralité :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] ,$$

et en remarquant que $[OH^-] \ll [H_3O^+]$, il vient :

$$\mathbf{[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \approx 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}} .$$

L'équation de conservation de la matière s'écrit :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C ,$$

soit : $[CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-]$,

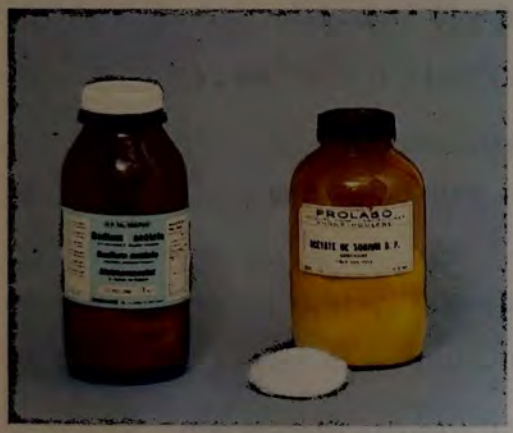
d'où : $\mathbf{[CH_3COOH] \approx 8{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}}$.

2° Le pourcentage de molécules d'acide ionisées est égal à :

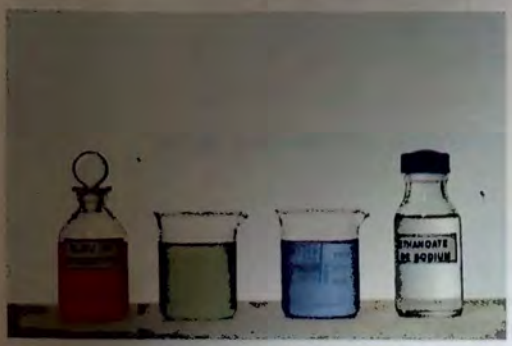
$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]} \times 100 = \frac{1{,}3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} \times 100 ,$$

soit **13 %.**

Pour une concentration d'acide éthanoïque égale à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, ce pourcentage était de 4 %; donc **la dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanoïque.**



5. *L'éthanoate de sodium, ou acétate de sodium, est un solide blanc.*



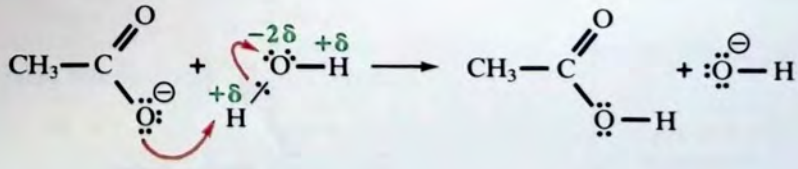
6. *Une solution d'éthanoate de sodium fait virer le bleu de bromothymol du vert au bleu : la solution est basique. L'ion éthanoate peut capter un proton : c'est une base.*

2 L'ion éthanoate : une base faible

L'éthanoate de sodium, ou acétate de sodium, de formule CH_3COONa, est un solide blanc (*doc.* 5). C'est un composé ionique très soluble dans l'eau : à 20 °C, 1 litre d'eau peut en dissoudre environ 15 moles, soit 1 230 g ; sa dissolution s'accompagne d'une dissociation complète en ions Na^+ et CH_3COO^-.

2.1 *L'ion éthanoate est une base*

Ajoutons quelques gouttes de bleu de bromothymol à une solution d'éthanoate de sodium fraîchement préparée avec de l'eau distillée et conservée à l'abri de l'air. L'indicateur vire du vert au bleu (*doc.* 6). La solution est donc basique : elle contient plus d'ions hydroxyde OH^- que l'eau pure. Ces ions hydroxyde proviennent de la réaction de l'ion éthanoate avec l'eau :



L'ion éthanoate CH_3COO^- peut capter un proton. Nous dirons que c'est une *base*.

La réaction de l'ion éthanoate avec l'eau est-elle totale ? Pour répondre à cette question, il faut étudier le pH d'une solution d'éthanoate de sodium.

www.biblio-sciences.org

Pour déterminer les concentrations des différentes espèces présentes dans une solution dont on connaît le pH, il suffit d'exploiter un système d'équations obtenu en écrivant :

- la définition du pH :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} ;$$

- le produit ionique de l'eau :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-(pK_e - pH)} ;$$

- l'électroneutralité de la solution ;
- la (ou les) équation(s) de conservation de la matière, en prenant en compte si nécessaire les dilutions.

L'ion éthanoate CH_3COO^- peut capter un proton : c'est une base.
Sa réaction avec l'eau n'est pas totale : c'est une base faible.

2.2 *L'ion éthanoate est une base faible*

Mesurons à 25 °C le pH d'une solution d'éthanoate de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} fraîchement préparée avec de l'eau distillée conservée à l'abri de l'air. Nous trouvons pH ≈ 8, ce qui confirme le caractère basique de la solution.

Utilisons cette mesure pour déterminer les concentrations des diverses espèces. La solution contient des espèces moléculaires (H_2O, CH_3COOH) et ioniques (CH_3COO^-, Na^+, OH^-, H_3O^+).

- ***Exploitation de la mesure du pH***

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8} \text{ mol} . \ell^{-1} ,$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-6} \text{ mol} . \ell^{-1} .$$

Ici, l'ion H_3O^+ est ultraminoritaire.

- ***Électroneutralité de la solution***

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+] . \quad (1)$$

- ***Conservation de la matière***

$$[Na^+] = C = 10^{-2} \text{ mol} . \ell^{-1} ; \quad (2)$$

$$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = C = 10^{-2} \text{ mol} . \ell^{-1} . \quad (3)$$

En combinant les équations (2) et (3), on obtient :

$$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = [Na^+] , \quad (4)$$

qui, combinée avec (1), donne :

$$[CH_3COOH] = [OH^-] - [H_3O^+] ,$$

soit :

$$[CH_3COOH] \approx [OH^-] \approx 10^{-6} \text{ mol} . \ell^{-1} . \quad (5)$$

On constate que $[CH_3COOH] \ll C$. L'équation (3) donne alors :

$$[CH_3COO^-] \approx 10^{-2} \text{ mol} . \ell^{-1} .$$

Comme $\frac{[CH_3COOH]}{C} = 10^{-4}$, on peut affirmer que la réaction de l'ion éthanoate avec l'eau est très **limitée.**

Nous dirons alors que l'ion éthanoate est une base *faible*.

Remarques

- H_3O^+ est l'espèce ultraminoritaire ;
  OH^- et CH_3COOH sont les espèces minoritaires ;
  Na^+ et CH_3COO^- sont les espèces majoritaires.
- La relation (5) : $[CH_3COOH] \approx [OH^-]$, peut être obtenue directement en écrivant que la réaction de l'ion éthanoate avec l'eau, c'est-à-dire :

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^- ,$$

est la réaction prépondérante, la réaction d'autoprotolyse de l'eau étant alors négligée.

www.biblio-sciences.org

3 L'équilibre chimique d'ionisation

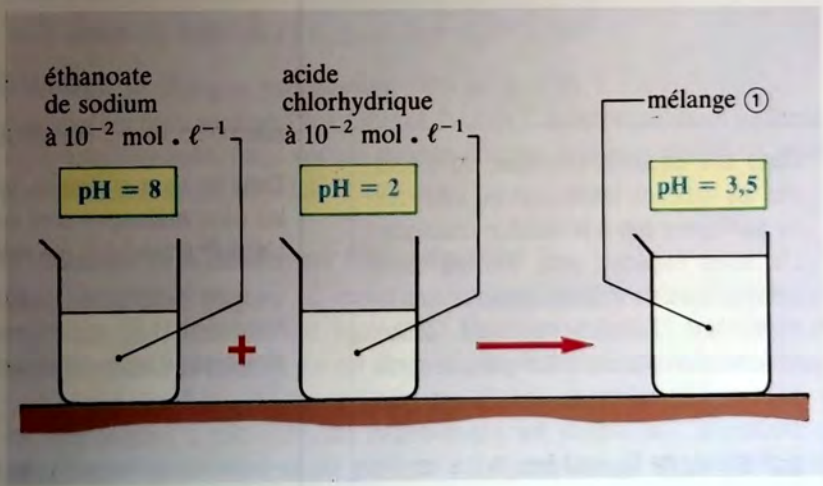
3.1 *Mise en évidence de la réaction inverse de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque*

À 20 mℓ d'une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'éthanoate de sodium fraîchement préparée (pH ≈ 8), ajoutons exactement 20 mℓ d'une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'acide chlorhydrique (pH = 2) et homogénéisons.

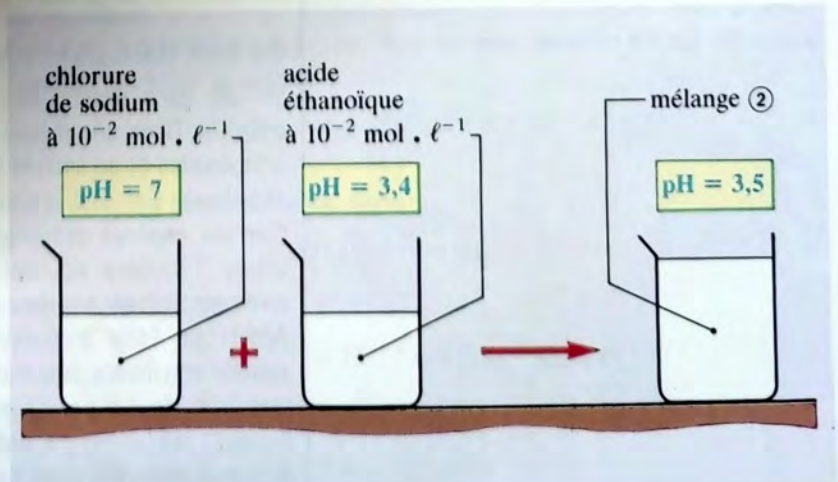
Mesurons le pH du mélange ① ainsi obtenu : nous trouvons pH ≈ 3,5 (*doc.* 7).

Par ailleurs, ajoutons 20 mℓ d'une solution de chlorure de sodium de concentration égale à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} (pH = 7) à 20 mℓ d'une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} (pH ≈ 3,4). Homogénéisons et mesurons le pH du mélange ② ainsi réalisé : nous trouvons également pH ≈ 3,5 (*doc.* 8).

Calculons les concentrations des espèces présentes dans chacun des deux mélanges. Ces deux mélanges contiennent les mêmes espèces moléculaires (H_2O, CH_3COOH) et ioniques (CH_3COO^-, Na^+, Cl^-, OH^- et H_3O^+).



7. *Après mélange et homogénéisation, le* pH *est égal à* 3,5. ▶



8. *Dans ce cas aussi, le* pH *est égal à* 3,5. ▶

www.biblio-sciences.org

• ***Exploitation des mesures de pH***

Pour les deux mélanges, pH = 3,5, d'où :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$
$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les ions hydroxyde OH^- sont ultraminoritaires ; par la suite, nous négligerons leur concentration.

• ***Électroneutralité de la solution***

Pour les deux mélanges :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [CH_3COO^-] + [Cl^-] + [OH^-]. \quad (1)$$

• ***Conservation de la matière***

Pour les deux mélanges, en tenant compte de la dilution :

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{20 \times 10^{-2}}{20 + 20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}, \quad (2)$$

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{20 \times 10^{-2}}{20 + 20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}. \quad (3)$$

En combinant les relations (1) et (2), il vient :

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+],$$

soit : $[CH_3COO^-] \approx 3{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

L'équation (3) donne alors :

$$[CH_3COOH] = 5 \cdot 10^{-3} - [CH_3COO^-],$$

soit : $[CH_3COOH] \approx 4{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

Dans les deux mélanges, toutes les espèces ont des concentrations identiques ; les deux **mélanges** sont donc **identiques.**

L'état final unique a été réalisé de deux façons différentes :

— dans le mélange ① , les ions éthanoate CH_3COO^- réagissent avec les ions hydronium H_3O^+ apportés par la solution d'acide chlorhydrique, pour former des molécules d'acide éthanoïque :

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \xrightarrow{1} CH_3COOH + H_2O ;$$

— dans le mélange ② , la dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanoïque (voir *application, p.* 117) :

$$CH_3COOH + H_2O \xrightarrow{2} CH_3COO^- + H_3O^+.$$

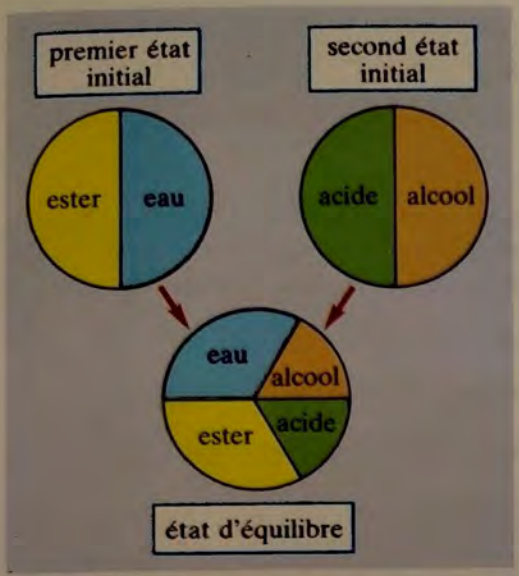
Ces deux **réactions** sont **inverses** l'une de l'autre.

En fait, dans chacun des deux mélanges, **ces deux réactions inverses existent.** Dans une même solution, elles sont donc **simultanées** : elles sont antagonistes et se limitent l'une l'autre, conduisant ainsi à **un état d'équilibre chimique.** Cet état d'équilibre est obtenu lorsque les concentrations des diverses espèces présentes dans la solution deviennent indépendantes du temps (l'équilibre est, en fait, atteint très rapidement). Les deux réactions inverses compensent alors mutuellement leurs effets.

Avant que l'état d'équilibre ne soit atteint, l'une des réactions (selon la composition initiale du mélange) l'emporte sur l'autre. Ainsi, pour le mélange ①, la réaction dans le sens 1 prédomine avant l'équilibre, alors que la réaction dans le sens 2 prédomine d'abord dans le mélange ②, **l'état d'équilibre obtenu étant le même dans les deux cas.**

Dans une équation chimique, on n'écrit pas les espèces (molécules ou ions) qui ne participent pas à la réaction chimique. De telles espèces sont souvent dites **spectatrices** ou **indifférentes.**
Ainsi, dans l'équation traduisant l'action de la solution d'acide chlorhydrique sur la solution d'éthanoate de sodium, les ions chlorure Cl^- et sodium Na^+, tous deux indifférents, ne figurent pas.

www.biblio-sciences.org



9. *Deux états initiaux différents conduisent au même état d'équilibre : l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau sont en équilibre chimique.*

Pour indiquer que chaque réaction est limitée par la réaction inverse, nous écrirons son équation-bilan avec une **double flèche**. Ainsi, l'équation de mise en solution de l'acide éthanoïque s'écrit :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ .$$

Nous avons déjà rencontré la notion d'**équilibre chimique** lors de l'étude de l'estérification-hydrolyse en classe de Première (*doc.* 9) et en classe de Terminale (voir *chapitre* 3, *p.* 46).

3.2 *Conséquences de l'existence de l'équilibre d'ionisation*

• ***L'équilibre acide éthanoïque - ion éthanoate existe quel que soit le* pH**

Dès que l'acide éthanoïque pur est mis en présence d'eau ou que l'éthanoate de sodium solide est dissous dans de l'eau, il y a coexistence des deux espèces CH_3COOH et CH_3COO^-, qui sont alors en équilibre **quelles que soient les autres espèces présentes.** Cet état d'équilibre peut se traduire par l'équation :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

ou par l'équation :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- , \qquad (2)$$

ces deux équations étant formellement équivalentes, compte tenu de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- . \qquad (3)$$

(On vérifie en effet que, formellement : (1) = (3) − (2).)
Bien que les deux espèces CH_3COOH et CH_3COO^- soient toujours en équilibre en solution aqueuse, nous verrons dans le *chapitre* 8 que le rapport de leurs concentrations est lié au pH de la solution.

• ***Influence de la dilution sur l'état d'équilibre***

Dans un bécher, plaçons 10 mℓ d'une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'acide chlorhydrique : son pH est égal à 2. Ajoutons alors 990 mℓ d'eau et homogénéisons la solution. Le pH de la solution est alors égal à 4, valeur qui correspond bien à une solution à 10^{-4} mol . ℓ^{-1} d'acide chlorhydrique.
Recommençons la même dilution avec une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'acide éthanoïque : initialement, le pH est égal à 3,4 ; après avoir dilué 100 fois la solution, nous trouvons un pH égal à 4,4. Dans ce cas, la concentration en ions H_3O^+ n'a été divisée que par 10, et non par 100 comme dans le cas de l'acide chlorhydrique.
Calculons la quantité d'acide ionisé dans les deux solutions d'acide éthanoïque.
Dans les deux cas, la réaction :

$$CH_3COOH + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

est la **réaction prépondérante, donc :**

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] .$$

Pour la solution initiale :

$$[CH_3COO^-] = 10^{-3,4} = 4 . 10^{-4} \text{ mol} . \ell^{-1} ,$$

d'où : $n(CH_3COO^-) = V . [CH_3COO^-] = 10 . 10^{-3} \times 4 . 10^{-4}$,

soit : $n(CH_3COO^-) = 4 . 10^{-6}$ mol .

www.biblio-sciences.org

En mettant **un excès** de l'un des réactifs (acide ou alcool), on augmente le rendement de formation de l'ester : on « déplace » l'équilibre dans le sens 1 :

$$\text{acide + alcool} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{ester + eau .}$$

Le même résultat peut être obtenu en distillant l'ester formé (voir *chapitre* 3 *p.* 48) ou en éliminant l'eau.

10. *« Déplacer » un équilibre est une méthode très utilisée en synthèse.*



11. *J.N. Brønsted (1879-1947).*
Ce chimiste danois proposa en 1923 de considérer les réactions acido-basiques comme des transferts de protons entre des espèces susceptibles de les céder, les **acides**, *et d'autres susceptibles de les capter, les* **bases**.

Pour la solution diluée :

$$[CH_3COO^-] = 10^{-4,4} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

d'où : $n(CH_3COO^-) = V' \cdot [CH_3COO^-] = 1 \times 4 \cdot 10^{-5}$,

soit : $n(CH_3COO^-) = 4 \cdot 10^{-5}$ mol .

Au cours de la dilution, la concentration des ions H_3O^+ et CH_3COO^- a été divisée par dix. Le volume de la solution étant cent fois plus grand après dilution, la quantité d'ions CH_3COO^- et H_3O^+ a donc été multipliée par dix :

$$n(H_3O^+)_{\text{après dilution}} = 10\, n(H_3O^+)_{\text{initial}},$$

$$n(CH_3COO^-)_{\text{après dilution}} = 10\, n(CH_3COO^-)_{\text{initial}}.$$

La dilution a favorisé l'ionisation de l'acide éthanoïque.

On dit aussi que l'on a *déplacé* l'équilibre dans le sens de l'ionisation de l'acide éthanoïque, ici dans le sens 1.
On retrouve ainsi l'un des résultats fournis par l'étude de l'estérification (*doc.* 10).

Remarque
Pour étudier les évolutions d'un système en équilibre, on notera qu'**il faut raisonner sur les quantités de matière,** et non sur les concentrations des espèces.

3.3 *L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate forment un couple acide/base*

L'étude des solutions aqueuses d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium nous a montré que :
— l'acide éthanoïque est un **acide faible dans l'eau ;**
— l'ion éthanoate est une **base faible dans l'eau ;**
— ces deux espèces sont en **équilibre chimique** suivant les réactions inverses 1 et 2 :

$$\underset{\text{acide}}{CH_3COOH} + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{base}}{CH_3COO^-} + H_3O^+ .$$

Le sens 1 correspond à la libération d'un proton H^+ par la forme acide CH_3COOH, le sens 2 à la capture d'un proton par la forme basique CH_3COO^-. Ces deux espèces constituent **un couple acide/base conjugués :** l'acide éthanoïque CH_3COOH est **l'acide conjugué** de la base ion éthanoate CH_3COO^- ; inversement, l'ion éthanoate CH_3COO^- est **la base conjuguée** de l'acide éthanoïque CH_3COOH.



12. *Les acides carboxyliques, de formule* R—COOH, *sont des acides faibles.*

4 Généralisation : couple acide/base

4.1 *Quelques définitions*

Les résultats de l'étude de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate peuvent être généralisés (*doc.* 11).

Un acide est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) susceptible de *céder* au moins un proton.

www.biblio-sciences.org



13. *L'acide méthanoïque* HCOOH, *aussi appelé acide formique, fut obtenu dès le début du* XVIII^e *siècle par distillation de fourmis.*
On le prépare aujourd'hui à partir du mélange $CO + H_2O$ *; c'est aussi un sous-produit de nombreuses synthèses organiques.*

Lors de la dissolution d'un acide dans l'eau, la réaction :

$$\text{acide} + H_2O \rightleftharpoons \text{base} + H_3O^+$$

est la réaction prépondérante, donc :

$$[\text{base}] \approx [H_3O^+] .$$



14. *L'éthanolate de sodium réagit vivement avec l'eau ; la solution obtenue colore en rose la phénolphtaléine.*

Dans l'eau, le proton est capté par une molécule d'eau ; il se forme donc un ion hydronium H_3O^+. On distingue les acides forts et les acides faibles.

Un acide HA est fort en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est totale :

$$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+ .$$

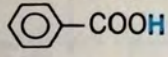
Exemples d'acides forts :

— l'acide chlorhydrique HCl ;
— l'acide bromhydrique HBr ;
— l'acide iodhydrique HI ;
— l'acide nitrique HNO_3 .

Un acide est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau n'est pas totale :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ .$$

Exemples d'acides faibles :

— l'acide éthanoïque CH_3COOH (*doc.* 12) ;
— l'acide méthanoïque HCOOH (*doc.*13) ;
— l'acide benzoïque  .

Certains cations sont des acides ; c'est le cas de :

— l'ion ammonium NH_4^+ ;
— l'ion méthylammonium $CH_3—NH_3^+$.

Pour ces acides de formule BH^+, on peut écrire :

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ .$$

Remarque
Nous verrons dans le *paragraphe* 4.7 qu'il existe des polyacides susceptibles de libérer deux, trois ou quatre protons.

Une base est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) susceptible de *capter* au moins un proton.

Dans l'eau, une base capte un proton d'une molécule d'eau ; il se forme donc un ion hydroxyde OH^-. On distingue les bases fortes et les bases faibles.

Une base est forte en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est totale :

$$A^- + H_2O \longrightarrow AH + OH^- .$$

Exemples de bases fortes :

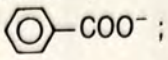
— L'ion **éthanolate** $C_2H_5O^-$, obtenu par exemple en faisant agir du sodium sur l'éthanol *absolu* (voir *chapitre* 1, *p.* 12), est une **base forte.** Sa réaction avec l'eau est vive : c'est une réaction totale (*doc.* 14) :

$$\underset{\text{ion éthanolate}}{C_2H_5O^-} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{éthanol}}{C_2H_5OH} + OH^- .$$

— Les ions *amidure* NH_2^-, *acétylure* C_2^{2-}, *oxyde* O^{2-} sont aussi des bases fortes (voir *exercices* 8 et 9, *p.* 132).

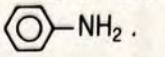
Une base est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.

www.biblio-sciences.org

Exemples de bases faibles :
— l'ion éthanoate CH_3COO^- ;
— l'ion méthanoate $HCOO^-$;
— l'ion hypochlorite ClO^- ;
— l'ion benzoate  ;
— l'ion fluorure F^- .

Pour ces bases de formule générale A^-, on peut écrire :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- .$$

Certains composés moléculaires sont des bases. C'est le cas de :
— l'ammoniac NH_3 ;
— l'éthylamine $C_2H_5NH_2$ (*doc.* 15) ;
— l'aniline  .

On peut, dans ce cas, écrire :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- .$$

Remarque
Nous verrons dans le *paragraphe* 4.7 qu'il existe des polybases susceptibles de capter deux, trois ou quatre protons.

Lors de la dissolution d'une base dans l'eau, la réaction :

$$\text{base} + H_2O \rightleftharpoons \text{acide} + OH^-$$

est la réaction prépondérante, donc :

$$[\text{acide}] \approx [OH^-] .$$

Par convention, un couple acide-base est toujours noté :

acide/base .

4.2 *Couples acide/base*

Dans tous les exemples d'acides ou de bases présentés ci-dessus, nous avons mis en évidence l'existence de deux formes : une **forme acide** (notée AH ou BH^+) et une **forme basique** (notée A^- ou B). Ces deux formes constituent un **couple acide/base,** les espèces acide et base étant dites **conjuguées.** Les deux formes sont reliées par le **schéma formel :**

$$\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + H^+ ,$$

soit, plus précisément :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

ou :

$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+ \qquad (NH_4^+/NH_3) ,$$

suivant que c'est la forme acide (BH^+) ou basique (A^-) qui est ionique.

Ces schémas formels ne sont pas des équations de réactions chimiques réelles : ils mettent seulement en évidence le transfert de protons entre les deux formes conjuguées.

Il est intéressant de noter l'analogie de ces schémas formels avec les demi-équations rédox :

$$Ox + n\,e^- \rightleftharpoons Réd$$

utilisées en classe de Première pour mettre en évidence le transfert d'électrons entre les formes Ox et Réd du couple rédox.

4.3 *Les couples de l'eau*

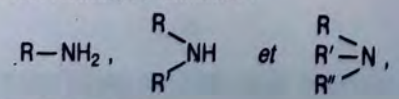
• L'**ion hydronium** H_3O^+ est un **acide,** puisqu'il est susceptible de céder un proton suivant le schéma formel :

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+ .$$

La molécule d'eau H_2O est ici la base conjuguée de l'acide H_3O^+. Nous pouvons donc définir le couple acide/base H_3O^+/H_2O , dans lequel **l'eau est la base.**



15. *Les amines, de formules :*



sont des bases faibles.

www.biblio-sciences.org

On dit qu'une espèce est un **ampholyte** ou qu'elle est **amphotère** si elle appartient à deux couples acide/base en étant la forme acide de l'un et la forme basique de l'autre.

• **L'ion hydroxyde OH^-** est une base, puisqu'il est susceptible de capter un proton suivant le schéma formel :

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O .$$

La molécule d'eau H_2O est ici l'acide conjugué de la base OH^-. Nous pouvons donc définir le couple acide/base **H_2O/OH^-**, dans lequel **l'eau est l'acide**.
L'eau H_2O est l'acide dans le couple H_2O/OH^- et la base dans le couple H_3O^+/H_2O. Pour qualifier cette propriété qu'a l'eau d'être à la fois un acide faible et une base faible, nous dirons que l'eau est **amphotère** ou que l'eau est un **ampholyte**.

Remarque
L'ion H_3O^+ donne avec l'eau l'équilibre :

$$H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+ .$$

Cet équilibre, analogue à celui de tout couple acide/base, traduit le transfert d'un proton de H_3O^+ sur H_2O. De même, pour l'ion OH^- :

$$OH^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + OH^- .$$

Il faut comprendre que ces équilibres, qui ne modifient pas la nature des partenaires, ne correspondent *pas du tout* à une absence de réaction ou à une inertie chimique !

4.4 *Mise en solution aqueuse d'un acide ou d'une base*

• Lors de la mise en solution de l'acide éthanoïque, on observe la réaction suivante :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ .$$

Cette réaction est le résultat de l'interaction de deux couples acide/base :

— le couple CH_3COOH/CH_3COO^-, auquel on associe le schéma formel :

$$\underset{\text{acide 1}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{CH_3COO^-} + H^+ ; \qquad (1)$$

— le couple H_3O^+/H_2O, auquel on associe le schéma formel :

$$\underset{\text{base 2}}{H_2O} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{acide 2}}{H_3O^+} . \qquad (2)$$

L'équation-bilan du **transfert de protons** entre ces deux couples est obtenue en combinant les schémas (1) et (2) : (1) + (2) donne en effet l'équation d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau :

$$\underset{\textbf{acide 1}}{CH_3COOH} + \underset{\textbf{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\textbf{base 1}}{CH_3COO^-} + \underset{\textbf{acide 2}}{H_3O^+} .$$

• L'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau (*doc.* 16, *p.* 126). La solution obtenue est basique. La dissolution s'accompagne d'une réaction chimique, que traduit l'équation :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- .$$

À nouveau, cette équation est le bilan du **transfert de protons** entre deux couples :

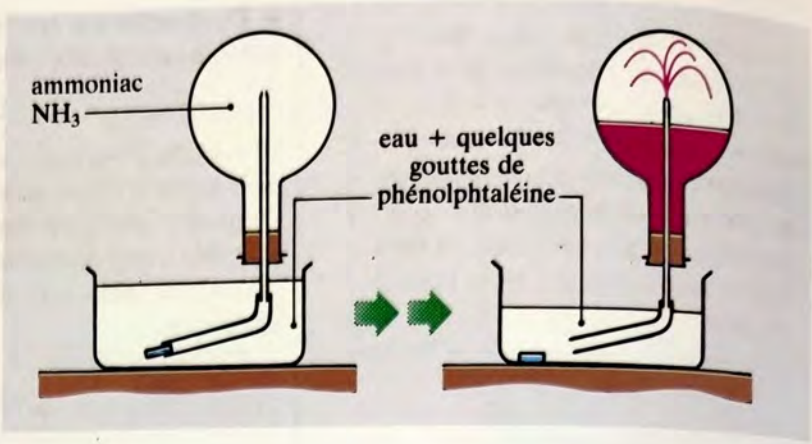
— le couple NH_4^+/NH_3, avec :

$$\underset{\text{base 1}}{NH_3} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{acide 1}}{NH_4^+} ; \qquad (3)$$

— le couple H_2O/OH^-, avec :

$$\underset{\text{acide 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base 2}}{OH^-} + H^+ . \qquad (4)$$

www.biblio-sciences.org



16. *L'ammoniac NH_3 est très soluble dans l'eau ; comme avec le chlorure d'hydrogène, on peut réaliser l'expérience du jet d'eau.* ▶

Le bilan (3) + (4) conduit à l'équation de mise en solution de l'ammoniac :

$$\underset{\text{base 1}}{NH_3} + \underset{\text{acide 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acide 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{base 2}}{OH^-}.$$

- Ces résultats peuvent être généralisés :

Toute réaction acido-basique est une interaction entre deux couples acide/base :

$$\text{acide 1} + \text{base 2} \rightleftharpoons \text{base 1} + \text{acide 2}.$$

Cette écriture est bien sûr à rapprocher de celle que nous avons vue en classe de Première à propos des réactions d'oxydoréduction entre des couples rédox :

$$n_2Ox_1 + n_1Réd_2 \rightleftharpoons n_2Réd_1 + n_1Ox_2.$$

Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons.
Une réaction acido-basique est un transfert de protons.

4.5 *Cas des acides forts et des bases fortes*

- L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort ; sa réaction avec l'eau est totale. Elle correspond, elle aussi, à une interaction entre deux couples, le couple HCl/Cl^- et le couple H_3O^+/H_2O :

$$\underset{\text{acide 1}}{HCl} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{base 1}}{Cl^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_3O^+}.$$

L'ion chlorure Cl^- est la base conjuguée de l'acide chlorhydrique HCl.
L'ion chlorure ne réagit pas avec l'eau. On dit que c'est une espèce **indifférente** dans l'eau.

Dans l'eau, la base conjuguée d'un acide fort est une base indifférente.

- L'ion éthanolate $C_2H_5O^-$ est une base forte ; sa réaction avec l'eau est totale. Elle correspond, elle aussi, à une interaction entre deux couples, le couple $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$ et le couple H_2O/OH^- :

$$\underset{\text{base 1}}{C_2H_5O^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{acide 1}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{base 2}}{OH^-}.$$

L'éthanol C_2H_5OH est l'acide conjugué de l'ion éthanolate $C_2H_5O^-$. L'éthanol ne réagit pas avec l'eau : c'est un acide **indifférent** dans l'eau.

Dans l'eau, l'acide conjugué d'une base forte est un acide indifférent.



17. *Ces liquides ont un point commun : ils contiennent tous de l'acide phosphorique H_3PO_4.*

www.biblio-sciences.org

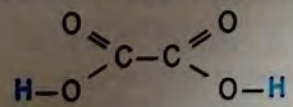
Les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium NaOH, d'hydroxyde de potassium KOH, d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ne contiennent, exception faite de l'eau, que l'ion hydroxyde OH^- comme base. Ce sont des solutions de base forte.



18. *L'eau de Seltz, comme l'eau Perrier, contient du dioxyde de carbone dissous : c'est une solution acide.*

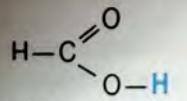
Pour savoir si un composé organique qui possède **deux atomes d'hydrogène** est un **diacide**, il faut étudier sa structure :

• L'acide oxalique ou éthanedioïque $H_2C_2O_4$, de formule développée :



est un diacide.

• L'acide formique ou méthanoïque H_2CO_2, de formule développée :



est un monoacide.

4.6 *Acides forts, acides faibles ; bases fortes, bases faibles*

Dans une solution aqueuse d'**acide fort**, l'**ion hydronium** H_3O^+ est, exception faite de l'eau, **le seul acide présent**. Dans une solution aqueuse de **base forte**, **l'ion hydroxyde** OH^- est, exception faite de l'eau, **la seule base présente**. Ainsi, dans une solution d'acide fort ou de base forte, seul intervient, au point de vue acido-basique, l'équilibre :

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O\ .$$

En revanche, dans une solution d'acide faible ou de base faible, intervient, couplé à l'équilibre précédent, au moins un autre équilibre acido-basique ; par exemple :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+\ .$$

4.7 *Polyacides, polybases ; espèces amphotères*

Certains acides peuvent libérer plusieurs protons : ce sont des **polyacides**. Inversement, certaines bases peuvent fixer plusieurs protons : ce sont des **polybases**. Étudions quelques exemples.

• L'acide sulfurique H_2SO_4 peut céder successivement deux protons : c'est un **diacide.**

$$\underset{\text{acide sulfurique}}{H_2SO_4} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ion hydrogénosulfate}}{HSO_4^-} + H_3O^+ \quad (\text{couple } H_2SO_4/HSO_4^-)\ .$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ion sulfate}}{SO_4^{2-}} + H_3O^+ \quad (\text{couple } HSO_4^-/SO_4^{2-})\ .$$

H_2SO_4 est un acide fort ; HSO_4^- est un acide presque fort, sa réaction avec l'eau étant presque totale. On considère souvent, par souci de simplification, que l'acide sulfurique est un **diacide fort** ; c'est une bonne approximation.

• L'acide phosphorique H_3PO_4 (*doc.* 17), rencontré en Première lors de l'étude des engrais, est un **triacide.** On peut ainsi envisager trois couples acide/base :

$$H_3PO_4/H_2PO_4^- \ ;\ H_2PO_4^-/HPO_4^{2-} \ ;\ HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}\ .$$

• Le dioxyde de carbone est un **diacide** (*doc.* 18) en solution aqueuse :

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \quad (\text{couple } CO_2/HCO_3^-)\ ;$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad (\text{couple } HCO_3^-/CO_3^{2-})\ .$$

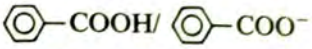
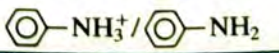
Ces réactions expliquent que de l'eau distillée abandonnée à l'air, et qui contient donc du dioxyde de carbone, ait un pH inférieur à 7. Nous verrons qu'elles jouent aussi un rôle essentiel dans les mécanismes respiratoires.

• De même, le dioxyde de soufre SO_2 est un **diacide.** On peut ainsi considérer les couples SO_2/HSO_3^- et HSO_3^-/SO_3^{2-}.
L'acide oxalique $H_2C_2O_4$ et l'acide sulfhydrique H_2S sont aussi des diacides.

• Les ions phosphate PO_4^{3-}, hydrogénophosphate HPO_4^{2-}, carbonate CO_3^{2-}, sulfite SO_3^{2-}, sulfure S^{2-}, oxalate $C_2O_4^{2-}$ peuvent capter successivement plusieurs (deux ou trois) protons : ce sont des **polybases.**

L'étude des polyacides et des polybases fait apparaître des espèces qui peuvent être à la fois la forme acide d'un couple et la forme basique d'un autre couple : ces espèces sont des **ampholytes.** On dit encore qu'elles sont **amphotères.** C'est le cas de l'ion HS^-, forme basique de H_2S/HS^- et forme acide de HS^-/S^{2-}. Il en est de même des ions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HSO_3^-, HCO_3^- et $HC_2O_4^-$.
Le *document* 19, *p.* 128, présente les couples acide/base les plus courants.

www.biblio-sciences.org

forme acide	forme basique	couple acide/base
L'ACIDE EST FORT		
acide bromhydrique	ion bromure	HBr/Br^-
acide chlorhydrique	ion chlorure	HCl/Cl^-
acide iodhydrique	ion iodure	HI/I^-
acide nitrique	ion nitrate	HNO_3/NO_3^-
acide perchlorique	ion perchlorate	$HClO_4/ClO_4^-$
acide sulfurique	ion hydrogénosulfate	H_2SO_4/HSO_4^-
ion hydronium	eau	H_3O^+/H_2O
L'ACIDE ET LA BASE SONT FAIBLES		
acide benzoïque	ion benzoate	
acide éthanoïque	ion éthanoate	CH_3COOH/CH_3COO^-
acide méthanoïque	ion méthanoate	$HCOOH/HCOO^-$
acide chloroéthanoïque	ion chloroéthanoate	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$
acide fluorhydrique	ion fluorure	HF/F^-
acide cyanhydrique	ion cyanure	HCN/CN^-
acide hypochloreux	ion hypochlorite	$HClO/ClO^-$
acide oxalique	ion hydrogénooxalate	$H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$
acide sulfhydrique	ion hydrogénosulfure	H_2S/HS^-
acide phosphorique	ion dihydrogénophosphate	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$
dioxyde de carbone	ion hydrogénocarbonate	CO_2/HCO_3^-
dioxyde de soufre	ion hydrogénosulfite	SO_2/HSO_3^-
ion hydrogénosulfate	ion sulfate	HSO_4^-/SO_4^{2-}
ion hydrogénosulfure	ion sulfure	HS^-/S^{2-}
ion hydrogénosulfite	ion sulfite	HSO_3^-/SO_3^{2-}
ion hydrogénocarbonate	ion carbonate	HCO_3^-/CO_3^{2-}
ion ammonium	ammoniac	NH_4^+/NH_3
ion méthylammonium	méthylamine	$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$
ion diméthylammonium	diméthylamine	$(CH_3)_2NH_2^+/(CH_3)_2NH$
ion triméthylammonium	triméthylamine	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$
ion éthylammonium	éthylamine	$C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$
ion diéthylammonium	diéthylamine	$(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$
ion triéthylammonium	triéthylamine	$(C_2H_5)_3NH^+/(C_2H_5)_3N$
ion anilinium	aniline	
LA BASE EST FORTE		
eau	ion hydroxyde	H_2O/OH^-
éthanol	ion éthanolate	$C_2H_5OH/C_2H_5O^-$
ammoniac	ion amidure	NH_3/NH_2^-

19. *Couples acide/base les plus courants. En rouge figurent ceux dont la connaissance est exigée par le programme.*

www.biblio-sciences.org

DOCUMENT

Le pH des milieux naturels

Les principaux phénomènes vitaux ne peuvent se produire que dans un milieu dont le pH est bien déterminé, en dehors duquel toute vie devient exceptionnelle, voire impossible.
Les équilibres acido-basiques que nous venons d'étudier jouent un rôle important dans tout milieu vivant : en biologie, en agriculture, en aquaculture, dans l'industrie alimentaire ... ; leur connaissance, comme nous allons le voir, est essentielle.

Importance du pH dans quelques milieux biologiques

Chez l'homme, le pH du sang est sensiblement constant : il varie peu, de 7,35 à 7,43. Nous verrons dans le *chapitre* 10 que le couple acido-basique dioxyde de carbone/ion hydrogénocarbonate joue un rôle essentiel dans la constance du pH du sang. En effet, tout écart de ce pH par rapport à ces valeurs peut être dramatique.
L'activité des enzymes participant aux différentes étapes du métabolisme dépend beaucoup du pH. Au cours de leur digestion, les aliments traversent des milieux aux pH très différents. La **salive** a un pH compris entre 6,8 et 7,2 ; c'est dans ce domaine que l'amylase salivaire, la ptyaline, a une activité maximale. Dans l'**estomac,** milieu très acide, le pH peut être égal à 1 ; il est principalement déterminé par l'acide chlorhydrique sécrété *in situ*. Une acidité plus forte peut endommager les parois stomacales. Il faut alors protéger les parois avec un emplâtre, ou bien réduire l'acidité en ingérant de l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$, plus connu sous son nom commercial (mais chimiquement incorrect) de bicarbonate de soude (*doc.* 1).
Dans l'**intestin grêle,** le pH varie entre 6 et 7. Dans les **excrétions,** le pH peut varier de façon considérable, de 4,5 à 8 pour l'urine (considérée comme normale à pH = 6,2) et de 6,5 à 7,5 pour les selles. Tout écart notable du pH avec les valeurs indiquées ci-dessus indique un trouble pathologique.



1. *Les « bicarbonates de soude » et « anti-H » sont des produits contenant l'ion hydrogénocarbonate ; ils sont utilisés pour atténuer les « aigreurs d'estomac ».*



2. *L'aquarium testé a un pH approximativement égal à 6,9 ; aucun traitement correctif n'est nécessaire.*

pH et pisciculture

Chaque espèce de poissons est adaptée à une « fourchette » de pH ; les aquariophiles et les éleveurs de poissons le savent bien, eux qui contrôlent régulièrement le pH de leurs aquariums ou de leurs bassins d'élevage (*doc.* 2). Un pH trop élevé ou trop faible peut entraîner des irritations cutanées, des colorations moins vives, voire une durée de vie plus brève. On constate le plus souvent un pH trop faible dû au dioxyde de carbone dissous et aux acides humiques provenant de la décomposition des plantes aquatiques. Dans ce cas, le pH peut être ramené à l'intérieur de la bonne « fourchette » par adjonction d'hydrogénocarbonate.
Dans les océans, des variations de pH, par exemple lors de la fonte des glaces, expliqueraient certaines migrations saisonnières des poissons.

www.biblio-sciences.org

pH et agriculture

Le pH d'un sol dépend bien évidemment de sa composition : il peut être voisin de 3,5 pour un terrain marécageux ou proche de 9 pour un sol très calcaire. On le détermine en mesurant le pH d'une solution obtenue par agitation d'un échantillon du sol à analyser dans de l'eau distillée. Pour cela, on peut utiliser un pH-mètre, mais il existe aussi dans le commerce des coffrets d'indicateurs prêts à l'emploi qui donnent le plus souvent une précision suffisante (*doc.* 3). Le pH d'un sol a bien sûr des répercussions sur la végétation : on verra fleurir la bruyère et les rhododendrons sur des sols acides ; en revanche, les clématites préféreront un sol basique.

Le rendement maximal d'une culture dépend également du pH : les betteraves à sucre ont un rendement maximal pour un pH compris entre 7 et 7,7 ; les patates douces préfèrent un sol dont le pH est compris entre 5,5 et 6.

La connaissance du pH d'un sol est donc très importante pour un agriculteur, qui adaptera la culture au sol dont il dispose ou amendera le sol afin de le rendre compatible avec la culture souhaitée. À un sol trop acide, il ajoutera de la chaux (ou oxyde de calcium) CaO qui, par dissolution dans l'eau, donnera de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$; en revanche, il ajoutera du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ ou du soufre, qui s'oxydera, à un sol très basique. Ces amendements devront être faits bien avant les plantations, car la modification du pH d'un sol s'effectue le plus souvent avec lenteur.



3. *Le sol étudié a un* pH *voisin de* 5,5 ; *la culture du fenouil* (5 ⩽ pH ⩽ 6) *aura un bon rendement.*

pH et industries agro-alimentaires

Des électrodes en verre d'un type spécial, récemment mis au point, ont permis de mesurer le pH de milieux semi-solides comme les fromages, les beurres, les gelées de fruits..., pendant leur fabrication. Cette technique contribue à l'élaboration de produits de meilleure qualité et se conservant mieux. Le pH est en effet très important dans les réactions de transformation du lait ; le goût et la couleur du beurre dépendent de son pH : le beurre a bon goût si son pH est compris entre 6 et 9 ; il prend un goût de savon si son pH est supérieur à 9 et un goût de suif si son pH est inférieur à 4. Il est blanc lorsque son pH est supérieur à 12 ou inférieur à 3, jaune dans les autres cas.

De même, un emmenthal qui pique au goût a un pH inférieur à 5. La quantité d'acide lactique (résultant de la transformation du lactose sous l'action des ferments lactiques) présent dans le lait de consommation est un indicateur de sa fraîcheur et de sa bonne conservation.

L'industrie sucrière fait, elle aussi, régulièrement appel à des mesures de pH. Ainsi, le jus de canne à sucre est acidifié avec du dioxyde de soufre jusqu'à pH = 3,8, puis rendu basique (pH = 7,2) par addition d'hydroxyde de calcium ; le sulfite de calcium $CaSO_3$, qui précipite alors, entraîne toutes les impuretés : le jus de canne est purifié. De même, l'obtention d'une gelée de groseilles ou de framboises limpide n'est possible que si, pendant la cuisson, le pH du liquide est maintenu entre 3,1 et 3,4. Signalons encore l'importance du pH dans la panification, la vinification, le brassage de la bière, la purification des eaux, l'industrie pharmaceutique (aspirine à pH = 8) et l'industrie des cosmétiques (savon acide, savon doux).

Quelques questions

1. Dans le cas d'une absorption trop importante d'alcool, le pH du sang diminue. Interpréter cette diminution. Conclure.

2. Quelle réaction peut-on prévoir dans l'estomac après l'absorption d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate de soude) ?

3. L'acide lactique est l'acide hydroxy-2 propanoïque. Écrire sa formule développée.

4. Du lait laissé à 20 °C a un pH qui diminue progressivement. Justifier cette évolution.

5. Sachant que du soufre enfoui dans la terre s'oxyde, justifier son emploi pour diminuer le pH des sols trop basiques.

6. Quelle réaction, vue dans le cours de chimie organique, permet de justifier qu'à pH = 10 le beurre a un goût de savon ?

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Définir un acide, un acide fort, un acide faible. Donner des exemples.

2. Décrire deux expériences montrant que l'acide éthanoïque est un acide faible.

3. Définir une base, une base forte, une base faible. Donner des exemples.

4. Décrire une expérience montrant que l'ion éthanoate est une base faible.

5. Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide éthanoïque ?

6. Peut-on, en étudiant la dilution d'une solution d'acide fort et d'une solution d'acide faible de même concentration, distinguer ces deux solutions ? Justifier, en précisant les expériences quantitatives à réaliser.

7. Définir un couple acide/base. Donner quelques exemples.

8. L'eau est-elle une base ou un acide ? Justifier.

9. L'ion hydrogénooxalate $HC_2O_4^-$ est *amphotère*. Que signifie ce terme ?

10. Justifier l'énoncé suivant : « La dissolution de l'ammoniac dans l'eau correspond à l'interaction de deux couples acide/base. »

11. Que penser de l'affirmation suivante tirée d'un manuel de chimie organique : « L'éthanol est un alcool ; c'est aussi un acide. »

12. Quelles analogies peut-on faire entre une réaction acido-basique et une réaction d'oxydoréduction ?

13. Citer le nom et la formule des couples acide/base les plus courants, en indiquant le cas échéant si l'une des formes acide ou base est forte.

On consultera le document 19, *p.* 128, *si cela est nécessaire.*

1 A Formule et nom de quelques couples acide/base.

On considère les espèces chimiques suivantes : C_6H_5-COOH, $HCOO^-$, C_2H_5OH, HF, HCl, F^-, Cl^-, CH_3-NH_2, $C_6H_5-COO^-$, $CH_3-\overset{+}{N}H_3$, $C_2H_5O^-$, $HCOOH$.

1° Préciser leur nom.

2° Former tous les couples acide/base possibles.

3° Repérer ceux dont l'une des formes acide ou base est forte.

Corrigé.

2 A Nom et formule de quelques couples acide/base.

On considère les espèces chimiques suivantes : ion ammonium, acide bromhydrique, diéthylamine, méthanol, ion hydroxyde, ammoniac, ion chloroéthanoate, ion bromure, ion méthanolate, acide chloroéthanoïque, aniline, eau, ion diéthylammonium, ion anilinium.

1° Préciser leur formule chimique.

2° Former tous les couples acide/base possibles.

3° Repérer ceux dont l'une des formes, acide ou base, est forte.

3 A Ampholytes.

On considère les espèces ampholytes suivantes : HCO_3^-, H_2O, NH_3, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HS^-, HSO_3^-, $HC_2O_4^-$, HSO_4^-.

1° Préciser leur nom.

2° Donner tous les couples acido-basiques auxquels elles participent.

3° Repérer ceux dont l'une des formes, acide ou base, est forte.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

4 A — Mise en solution dans l'eau.

Écrire les équations des réactions de l'eau avec les espèces suivantes : méthylamine, méthanoate de sodium, chlorure d'éthylammonium, acide chloroéthanoïque, amidure de sodium, chlorure de sodium.

1° Indiquer le rôle, acide ou basique, de l'eau dans chaque réaction.

2° Préciser si la réaction est totale ou non, ainsi que la nature, acide ou basique, de la solution obtenue.

5 A — Gaz acides ou basiques.

On prépare six solutions aqueuses en dissolvant dans de l'eau pure l'un des gaz suivants :

a) méthylamine ;
b) dioxyde de carbone ;
c) sulfure d'hydrogène ;
d) ammoniac ;
e) dioxyde de soufre ;
f) bromure d'hydrogène.

Les solutions obtenues en *a*) et *d*) font virer le bleu de bromothymol du vert au bleu, alors que les quatre autres le font virer du vert au jaune.

Interpréter ces résultats expérimentaux en écrivant les équations des réactions de ces gaz avec l'eau.

6 A — pH d'une eau minérale.

Une eau minérale présente les caractéristiques suivantes :

- Caractéristiques moyennes de minéralisation (en mg/ℓ) :

a) *cations :* calcium (71), magnésium (5,5), sodium (11,2), potassium (3,2) ;

b) *anions :* hydrogénocarbonate (250), sulfate (5), chlorure (20), fluorure (4), nitrate (1).

- pH = 7,45.

Parmi les ions présents, relever ceux qui contribuent à donner à cette eau minérale le pH indiqué. Écrire alors l'équation de leur réaction avec l'eau.

Corrigé.

7 A B C — Solutions acides ou basiques.

On dispose de six solutions *A*, *B*, *C*, *D*, *E* et *F* obtenues respectivement par la dissolution dans l'eau de nitrate de potassium (*A*), de cyanure de potassium (*B*), de carbonate de sodium (*C*), de bromure d'ammonium (*D*), de fluorure de calcium (*E*), et d'éthanoate d'ammonium (*F*).

1° Écrire la formule chimique des composés solides utilisés pour préparer ces solutions.

2° Indiquer, lorsque c'est possible, la nature, acide ou basique, de chaque solution.

Corrigé.

8 A B — Amendement d'un sol acide. ⋆

La mesure du pH des sols (voir *document* 3, *p.* 130) permet de mettre en évidence les sols acides. Il est possible de diminuer l'acidité d'un sol en lui apportant un amendement à base de chaux vive, c'est-à-dire d'oxyde de calcium CaO (on le considérera comme un solide ionique). La chaux vive, en réagissant avec l'eau du sol, donne de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$.

1° Donner les formules de l'ion calcium et de l'ion oxyde.

2° Écrire l'équation de la réaction de l'ion oxyde avec l'eau. Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ? Si oui, écrire les couples acide/base mis en jeu.

3° Que peut-on dire de l'ion hydroxyde dans cette réaction ?

Corrigé.

9 A B — Préparation de l'acétylène. ⋆

Nous avons vu, en classe de Première, que l'une des préparations de l'acétylène consiste à faire réagir de l'acétylure de calcium CaC_2 avec de l'eau : on obtient ainsi de l'acétylène et de l'hydroxyde de calcium.

1° Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

2° En admettant que l'acétylure de calcium soit sous forme ionique, écrire l'équation de l'action de l'eau sur l'ion acétylure C_2^{2-}.

Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ?

Corrigé.

10 A B — Couples rédox ; couples acide/base. ⋆⋆

L'eau de javel est une solution équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Si l'on ajoute une solution d'acide chlorhydrique à de

www.biblio-sciences.org

l'eau de javel, on observe simultanément les deux réactions suivantes :

$$ClO^- + Cl^- + 2H_3O^+ \longrightarrow Cl_2 + 3H_2O \quad (1)$$

$$ClO^- + H_3O^+ \longrightarrow HClO + H_2O \quad (2)$$

1° Indiquer si les réactions (1) et (2) sont des réactions d'oxydoréduction ou des réactions acido-basiques.

2° Repérer les couples rédox et acido-basiques effectivement mis en jeu. Que peut-on dire du rôle du dichlore dans la réaction (1) ?

11 A B — *L'ion hydrure en solution aqueuse.* ★★

L'hydrure de lithium LiH est un solide cristallisé ionique composé d'ions lithium Li^+ et d'ions hydrure H^-. Sa réaction avec l'eau est très vive ; l'équation correspondante est la suivante :

$$H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$$

1° Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ou (et) une réaction acido-basique ? Préciser alors des couples rédox ou (et) acide/base mis en jeu.

2° Que peut-on dire des rôles du dihydrogène dans cette réaction ?

Corrigé.

12 A B — *Solution d'acide perchlorique.* ★

L'acide perchlorique $HClO_4$ est un acide fort.

1° Écrire la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau.

2° Calculer les concentrations des ions présents dans 250 mℓ d'une solution contenant $4 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide perchlorique ; en déduire le pH de la solution.

3° On veut préparer, à partir de la solution ci-dessus, 1 ℓ de solution de pH = 3. Déterminer le volume de solution qu'il faut prélever pour cela, et indiquer le matériel nécessaire à cette préparation.

Corrigé.

13 A C — *Solution d'éthanolate de sodium.* ★

On fait réagir 0,46 g de sodium pur avec 100 cm^3 d'éthanol absolu. On admettra qu'il n'y a pas de variation sensible du volume au cours de la réaction.

1° Écrire l'équation de la réaction entre le sodium et l'éthanol.

2° Calculer la concentration de la solution alcoolique d'éthanolate de sodium ainsi préparée.

3° Avec beaucoup de précaution, on ajoute la solution d'éthanolate à de l'eau distillée afin d'obtenir 500 mℓ de solution. Écrire l'équation de la réaction accompagnant cette dissolution. Pourquoi faut-il procéder avec précaution ? Calculer le pH de la solution obtenue.

4° On fait à présent réagir 0,46 g de sodium pur avec 500 mℓ d'eau distillée.
Écrire l'équation de la réaction. Calculer le pH de la solution ainsi préparée.

Corrigé.

14 A B — *Dilution d'une solution acide.* ★

On mesure le pH de 100 mℓ d'acide méthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} : on trouve pH = 2,9. On ajoute alors 900 mℓ d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le pH : on trouve pH = 3,4.

1° Écrire l'équation d'ionisation de l'acide méthanoïque. L'ionisation est-elle totale ou partielle ? Justifier.

2° Calculer, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.

3° Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'acide ionisé ? En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque.

15 A B — *Dilution d'une solution basique.* ★

On mesure le pH de 50 mℓ 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° Écrire l'équation d'ionisation de la méthylamine.

2° Calculer, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.

3° Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'amine ionisée ?

En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'éthylamine.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

16 B C Réactions acido-basiques. ★

On dissout 0,144 g de benzoate de sodium C_6H_5COONa dans 100 mℓ d'eau pure. La solution obtenue a un pH égal à 8,1.

1° Calculer la concentration de chacune des espèces présentes en solution et le pourcentage des ions benzoate $C_6H_5COO^-$ qui ont capté un proton.

2° On ajoute 0,5 mℓ d'acide chlorhydrique à 1 mol . ℓ^{-1}. Le pH de la solution est alors égal à 4,2.
En négligeant la variation de volume provoquée par l'ajout d'acide chlorhydrique, répondre aux mêmes questions qu'au *1°*. Conclure sur l'évolution de l'équilibre acido-basique lors de l'ajout sans dilution d'un acide fort.

Corrigé.

17 B C Ammoniac en solution. ★★

Le volume molaire de l'ammoniac sera pris égal à 24,5 ℓ . mol^{-1}, à 25 °C et sous une pression de 101,3 kPa.
Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau (voir *document* 16, *p.* 126) a un volume de 1 ℓ ; il a été rempli, sous une pression de 101,3 kPa et à 25 °C, avec de l'ammoniac NH_3 sec. À la fin de l'expérience, on obtient 0,8 ℓ de solution, tout le gaz étant supposé dissous.

1° Calculer la quantité d'ammoniac dissous dans la solution et la concentration totale en espèces azotées.

2° Le pH de la solution est égal à 10,95. En déduire les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.

3° On ajoute, sans dilution sensible, $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide chlorhydrique : le pH est alors égal à 9,4. Déterminer à nouveau les concentrations de toutes les espèces en solution.

4° Pour les deux solutions, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$R = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}.$$

Conclure.

Corrigé.

18 B C L'acide benzoïque en solution. ★★

1° Quelle masse d'acide benzoïque C_6H_5COOH doit-on dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir 200 cm^3 d'une solution de concentration égale à 0,1 mol . ℓ^{-1} ?

2° Le pH de cette solution est 2,6. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.
L'acide benzoïque est-il un acide fort ? Justifier. Pouvait-on prévoir la réponse à partir de la seule donnée du pH ?

3° On prélève 10 cm^3 de cette solution et on lui ajoute 5 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}. Le pH est alors égal à 4,2. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.

4° Dans les deux cas, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$P = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}.$$

Conclure.

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- Appliquer $pH = -\log C$ pour un acide fort ; relation incorrecte pour un acide faible.
- Pour un acide faible, la réaction d'ionisation est la réaction prépondérante.
- Pour la question 3° *b*), montrer que :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}.$$

1 **1°** Soit une solution S_1 d'acide chlorhydrique de concentration molaire 10^{-1} mol.ℓ^{-1} (10^{-1} M). Le pH-mètre affiche sensiblement pH = 1 à 25 °C. On veut préparer, à partir de S_1, deux solutions S_2 et S_3 ayant respectivement pour concentrations 10^{-2} mol.ℓ^{-1} et 10^{-3} mol.ℓ^{-1}.

a) Quel est le matériel utilisé ? Comment procède-t-on ?

b) Quel est le pH de chacune des solutions S_2 et S_3 ? Justifier.

2° On recommence la même expérience à partir d'une solution S_1 d'un acide AH de concentration 10^{-1} mol.ℓ^{-1}. Le pH-mètre donne à 25 °C les valeurs de pH suivantes :

solution	S'_1	S'_2	S'_3
pH	2,9	3,4	3,9

a) En comparant les pH des solutions S_1 et S'_1, que peut-on conclure sur l'acide AH ?

b) En utilisant les résultats expérimentaux précédents, donner l'allure des courbes $pH = f(-\log C)$ pour chacun des deux acides (C étant la concentration molaire des solutions). Préciser cette allure lorsque la dilution augmente, les concentrations des solutions acides devenant très faibles. Quelle réflexion vous suggère la comparaison de ces deux courbes ?

3° *a*) Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution S'_1 d'acide AH.

b) Sachant que le degré d'ionisation α de l'acide AH est le rapport du nombre de moles d'acide ionisées au nombre de moles d'acide AH mises en solution, calculer sa valeur pour les trois solutions S'_1, S'_2, S'_3. Interpréter qualitativement la variation observée.

(*Sujet du Bac D*, Paris 1985.)

Conseils de résolution

- Pour résoudre la question 1°, écrire que la réaction de l'éthylamine avec l'eau est la réaction prépondérante.
- L'équation d'électroneutralité et l'équation de conservation de la matière permettent, en négligeant les espèces minoritaires et ultraminoritaires, de résoudre la question 2°. Ne pas oublier les dilutions.

2 **1°** Une solution aqueuse d'éthylamine $C_2H_5-NH_2$, de concentration molaire volumique $C = 0{,}1$ mol.ℓ^{-1}, a un pH de 11,8. Déterminer la proportion des molécules d'éthylamine ayant réagi avec l'eau et la quantité d'éthylamine présente dans 30 cm^3 de cette solution.

2° À 30 cm^3 de cette solution, on ajoute 10 cm^3 d'une solution de chlorure d'éthylammonium (le composé solide a pour formule $C_2H_5NH_3Cl$) de concentration 0,2 mol.ℓ^{-1}.
Le pH vaut alors 11,0.
Déterminer la concentration molaire volumique de ce mélange en éthylamine ainsi que la quantité d'éthylamine présente dans cette solution. Comparer ce dernier résultat à celui de la question précédente. Quelle réaction s'est produite ?

(*Sujet du Bac C-E*, Dijon 1986.)

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

☛ Appliquer $n(x) = [x] . V(x)$ et tenir compte des dilutions.

☛ Les ions H_3O^+ et OH^- sont ultraminoritaires dans la question 1°*b*) : on peut les négliger dans l'équation d'électroneutralité.

3 Toutes les solutions sont à la température de 25 °C.

1° *a*) Quelle masse de cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl faut-il dissoudre pour obtenir 500 cm^3 de solution aqueuse de concentration molaire $c = 0{,}100\ mol . \ell^{-1}$?
On donne les masses molaires atomiques :

N : 14,0 $g . mol^{-1}$; H : 1,0 $g . mol^{-1}$; Cl : 35,5 $g . mol^{-1}$.

b) La mesure du pH de la solution précédente donne 5,1.
Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite lors de la dissolution des cristaux et qui justifie le pH acide mesuré.
Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces en solution.

2° *a*) On place dans un bécher un volume $V = 20{,}0\ cm^3$ de la solution de chlorure d'ammonium de concentration molaire $c = 0{,}100\ mol . \ell^{-1}$.
Quelle est la quantité d'ions ammonium présents dans ce bécher ?
b) On place dans un second bécher un volume $V' = 5{,}0\ cm^3$ de solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $c' = 0{,}200\ mol . \ell^{-1}$.
Évaluer la quantité d'ions OH^- présents dans ce second bécher.
c) On mélange le contenu des deux béchers précédents. La mesure du pH du mélange donne 9,2.
Déterminer la quantité d'ions NH_4^+ et OH^- dans le mélange.
En déduire qu'une réaction a eu lieu lors du mélange. Écrire son équation-bilan. Cette réaction est-elle partielle ou pratiquement totale ?

(*Sujet du Bac C-E*, Polynésie française 1987.)

Conseils de résolution

☛ La relation :

$$pH = -\log C$$

conduit à C, puis à la quantité d'acide dissous en tenant compte du volume de la solution.

☛ La solution de chlorure de sodium étant neutre (pH = 7), l'évolution de pH observée est due à une dilution.

☛ Les ions H_3O^+ de S réagissent avec les ions éthanoate CH_3COO^-. On retrouve un système analogue à celui étudié dans le cours (voir *paragraphe* 3.1).

4 Toutes les solutions sont à la température de 25 °C.

1° Dans de l'eau pure, on fait barboter du chlorure d'hydrogène, puis on ajuste avec de l'eau le volume à 200 cm^3.
Soit S la solution obtenue. Le pH de cette solution est égal à 3,0.
Calculer la concentration des divers ions. Déterminer le volume de chlorure d'hydrogène dissous, mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

2° À 10 cm^3 de la solution S, on ajoute 40 cm^3 de solution de chlorure de sodium. Le pH de cette nouvelle solution S_1 est 3,7.
Comparer la quantité d'ions H_3O^+ présents dans les 50 cm^3 de S_1 avec la quantité d'ions H_3O^+ apportés par les 10 cm^3 de S.
Interpréter le résultat.

3° À 10 cm^3 de la solution S, on ajoute 40 cm^3 de solution d'éthanoate de sodium à $10^{-2}\ mol . \ell^{-1}$. Le pH du mélange S_2 obtenu est égal à 6,4.

a) Comparer la quantité d'ions H_3O^+ présents dans les 50 cm^3 de S_2 avec la quantité d'ions H_3O^+ apportés par les 10 cm^3 de S.
Interpréter qualitativement le résultat et écrire l'équation chimique correspondante.

b) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

c) Déterminer la concentration de chacune d'elles.

(*Sujet du Bac D*, Japon 1984.)

www.biblio-sciences.org

8



L'acide ascorbique (ou vitamine C) est présent dans de nombreux fruits.

Acides et bases

CONSTANTE D'ACIDITÉ. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE/BASE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la notion de couple acido-basique en montrant son analogie avec la notion de couple rédox. Nous nous proposons à présent de caractériser quantitativement l'équilibre acido-basique en solution aqueuse et d'en déduire une classification des couples acide/base.

www.biblio-sciences.org

1 Constante d'acidité

1.1 *Cas du couple* CH_3COOH/CH_3COO^-

Considérons le couple acide éthanoïque/ion éthanoate en solution aqueuse. Que la solution ait été obtenue par dissolution :
— soit d'**acide éthanoïque** seul,
— soit d'**éthanoate de sodium** seul,
— soit d'**acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium** dans des proportions quelconques,
elle est le siège d'un équilibre chimique représenté par l'équation :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ .$$

Les concentrations des diverses espèces en équilibre ne sont pas quelconques ; elles sont liées par une constante K_A, appelée **constante d'acidité** ou **constante de l'équilibre d'ionisation dans l'eau** ; par définition :

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

K_A ne dépend que de la température. Comme K_e, c'est une **grandeur sans dimension.** Sa valeur numérique s'exprime **sans unité.** Cependant, comme pour K_e, on calcule K_A en exprimant les concentrations des espèces considérées en mol . ℓ^{-1}. On définit aussi le **pK_A** par :

$$pK_A = -\log K_A$$

Pour l'acide éthanoïque, à 25 °C :

$$K_A \approx 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad \text{et} \quad pK_A \approx 4{,}75 .$$

1.2 *Vérification expérimentale*

À partir de mesures de pH, vérifions par deux méthodes différentes que les concentrations des espèces présentes dans une solution contenant de l'acide éthanoïque et des ions éthanoate sont liées par une constante K_A, dont nous pourrons déterminer la valeur numérique.

- ***Étude du pH de solutions d'acide éthanoïque***

Mesurons le pH d'une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} : nous trouvons pH = 3,4 à 25 °C.
La réaction prépondérante est ici :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ .$$

Comme dans le chapitre précédent, nous pouvons en conclure que :

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] .$$

Or :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ,$$

d'où :

$$[CH_3COO^-] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

www.biblio-sciences.org

L'équation de conservation de la matière pour l'acide éthanoïque et l'ion éthanoate s'écrit :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

soit : $$[CH_3COOH] \approx 9{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Calculons la valeur de l'expression :

$$\mathcal{R} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Elle vaut ici $1{,}7 \cdot 10^{-5}$; le calcul de $-\log(\mathcal{R})$ donne 4,8.
Diluons dix fois la solution étudiée précédemment et mesurons son pH : nous trouvons pH ≈ 3,9.
Un calcul analogue à celui effectué ci-dessus donne :

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

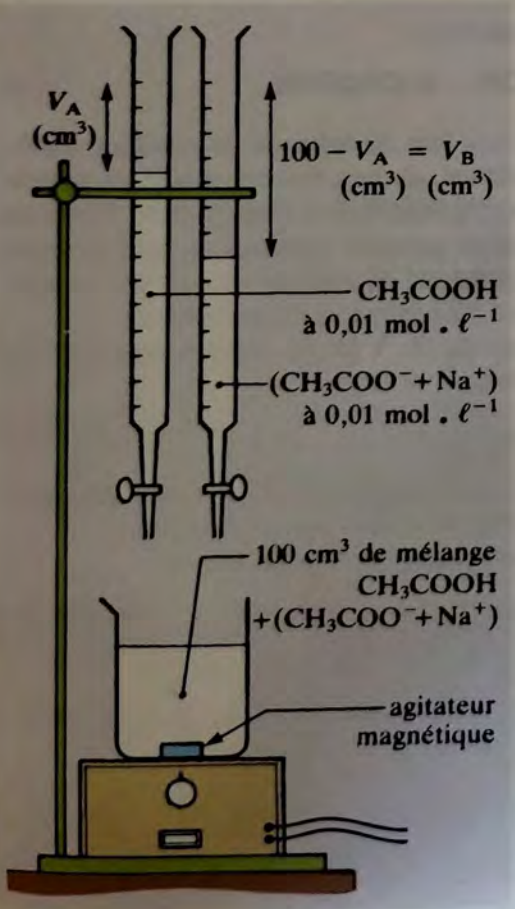
et : $$[CH_3COOH] = 10^{-3} - [CH_3COO^-] = 8{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Dans ce cas : $\mathcal{R} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$, d'où $-\log(\mathcal{R}) = 4{,}7$.

Étant donné la précision des mesures de pH, nous pouvons admettre que **l'ionisation de l'acide éthanoïque conduit à un équilibre chimique caractérisé par la constante :**

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Rappelons qu'une erreur de **0,05 unité** sur la mesure du pH entraîne une erreur de **12 %** sur $[H_3O^+]$.



1. *Préparation des mélanges :* $CH_3COOH + CH_3COO^-Na^+$.

- ***Étude du pH de mélanges de solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium***

Avec de l'eau distillée conservée à l'abri de l'air, préparons deux solutions à 10^{-2} mol . ℓ⁻¹ : une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH et une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa.

Étude préliminaire

Dans un bécher, mélangeons 60 mℓ de la solution d'acide éthanoïque et 40 mℓ de la solution d'éthanoate de sodium (*doc.* 1). Mesurons le pH du mélange à 25 °C : nous trouvons pH ≈ 4,6.
La solution étudiée contient des ions H_3O^+, OH^-, CH_3COO^- et Na^+ (ion *spectateur*) et de l'acide éthanoïque CH_3COOH. Déterminons la concentration de chacune des espèces présentes dans la solution, en tenant compte de la dilution.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 2{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les ions Na^+ présents dans 40 mℓ de solution d'éthanoate de sodium ont été dilués dans 40 + 60 = 100 mℓ de solution, d'où :

$$[Na^+] = \frac{n(Na^+)}{V_{total}},$$

soit : $$[Na^+] = \frac{40 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

L'équation d'électroneutralité :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$$

se simplifie en remarquant que, par rapport à Na^+, H_3O^+ est une espèce minoritaire et OH^- une espèce ultraminoritaire.

www.biblio-sciences.org

Donc : $[CH_3COO^-] \approx [Na^+]$,

d'où : $[CH_3COO^-] \approx 4 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.

La quantité d'ions éthanoate $n_f(CH_3COO^-)$ présents dans le mélange final se calcule alors facilement :

$$n_f(CH_3COO^-) = [CH_3COO^-] \cdot V_{\text{solution finale}},$$

d'où : $n_f(CH_3COO^-) \approx 4 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3}$,

soit : $\mathbf{n_f(CH_3COO^-) \approx 4 \cdot 10^{-4}\ mol}$.

Pour préparer le mélange étudié, on a introduit initialement $n_i(CH_3COO^-)$ ions éthanoate, tels que (*) :

$$n_i(CH_3COO^-) = [CH_3COO^-]_i \cdot V_{\text{solution initiale}},$$

d'où : $n_i(CH_3COO^-) \approx 10^{-2} \times 40 \cdot 10^{-3}$,

soit : $\mathbf{n_i(CH_3COO^-) \approx 4 \cdot 10^{-4}\ mol}$.

On constate donc que :

$$\mathbf{n_f(CH_3COO^-) \approx n_i(CH_3COO^-)}. \quad (1)$$

Soient $n_i(CH_3COOH)$ la quantité d'acide éthanoïque introduit pour préparer le mélange et $n_f(CH_3COOH)$ la quantité d'acide éthanoïque présent dans le mélange final.

L'équation de conservation de la matière :

$$n_f(CH_3COO^-) + n_f(CH_3COOH) = n_i(CH_3COO^-) + n_i(CH_3COOH)$$

donne, en tenant compte de l'équation (1) :

$$\mathbf{n_f(CH_3COOH) \approx n_i(CH_3COOH)}. \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) montrent que, **lors du mélange de solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, aucune réaction modifiant notablement les concentrations des réactifs majoritaires ne se produit.** Ce résultat est général, tout au moins tant que les quantités d'acide et de base conjugués qu'on a mélangées restent dans un rapport de un à dix : dans le cas contraire, les ions H_3O^+ ou OH^- ne sont plus minoritaires ou ultraminoritaires.
Nous allons utiliser ce résultat pour étudier le pH de divers mélanges d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium.

Lors du mélange des solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, seules les concentrations des espèces minoritaires (H_3O^+, OH^-) sont affectées notablement.

pH des mélanges d'acide et de base conjugués

À l'aide des solutions à 10^{-2} mol $\cdot \ell^{-1}$ d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, préparons divers mélanges et mesurons leur pH (*doc.* 2).
Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

volume de solution d'acide éthanoïque V_A (cm³)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
volume de solution d'éthanoate de sodium $V_B = 100 - V_A$ (cm³)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	3,8	4,15	4,4	4,6	4,75	4,9	5,10	5,35	5,7



2. *Un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium à 10^{-2} mol $\cdot \ell^{-1}$ a un pH égal à 4,75.*

(*) On ne tient pas compte ici des ions éthanoate présents dans la solution acide.

www.biblio-sciences.org

De la relation : $K_A = \dfrac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

on tire : $[H_3O^+] = \dfrac{K_A\,[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$,

soit : $-\log [H_3O^+] = -\log K_A - \log \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$,

ou encore : $pH = pK_A + \log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

Pour vérifier la relation donnant K_A, il apparaît donc intéressant de tracer la courbe :

$$pH = f\left(\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right).$$

Soient respectivement C_A et C_B les concentrations des solutions d'acide et de base utilisées pour préparer les mélanges, et V_A et V_B les volumes correspondants mélangés.
En utilisant les résultats établis ci-dessus, nous pouvons écrire :

$$[CH_3COO^-] \approx \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

et : $$[CH_3COOH] \approx \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}.$$

En réalisant des mélanges tels que $V_A + V_B$ ait toujours la même valeur, il vient :

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A}.$$

Comme, dans notre étude : $C_A = C_B = 10^{-2}$ mol $\cdot\ \ell^{-1}$,

on a : $$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx \frac{V_B}{V_A}.$$

On peut alors établir le tableau suivant :

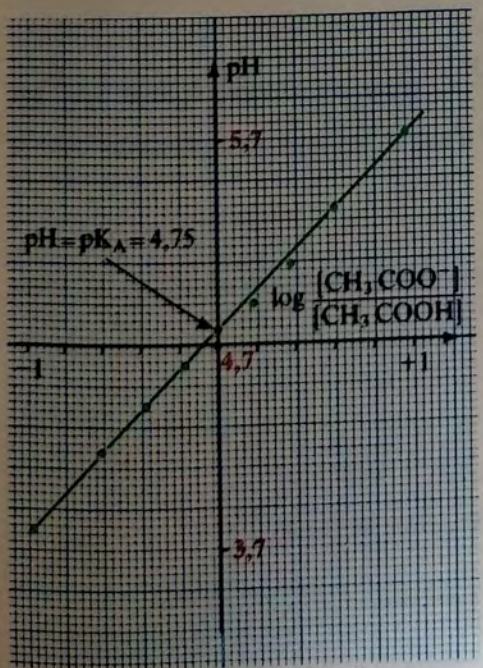
$\dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{7}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{3}$	4	9
$\log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	− 0,95	− 0,60	− 0,37	− 0,18	0	0,18	0,37	0,60	0,95
pH	3,8	4,15	4,4	4,6	4,75	4,9	5,1	5,35	5,7

et construire le graphe $pH = f\left(\log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$ (*doc.* 3).

Nous constatons que **le pH est une fonction affine de** $\log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

D'autre part, la valeur du pH lue sur le graphe pour $\log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0$ est **4,75**, ce qui correspond à la valeur du pK_A du couple étudié.

La relation $K_A = \dfrac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ est donc bien vérifiée.



3. *Graphe* $pH = f\left(\log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$.

L'acide éthanoïque a un pK_A *approximativement égal à 4,75 à 25 °C.*

www.biblio-sciences.org

température (°C)	K_A	pK_A
0	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1
25	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,2
50	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	8,5

4. *Variations des K_A et pK_A du couple NH_4^+/NH_3 en fonction de la température.*

Si une solution aqueuse contient deux couples acido-basiques A/B et A'/B', nous pouvons écrire :

- le produit ionique de l'eau :

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

- les deux constantes d'acidité :

$$K_A = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]} ;$$

$$K'_A = \frac{[B'] \cdot [H_3O^+]}{[A']} .$$

1.3 *Généralisation*

Le résultat établi pour le couple acide éthanoïque/ion éthanoate peut être généralisé à tous les couples acide/base A/B :

Pour tout couple acide/base A/B, l'équilibre d'ionisation d'équation :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

est caractérisé par une constante, appelée constante d'acidité ou constante d'équilibre d'ionisation dans l'eau, notée K_A et définie par :

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} .$$

De même que le produit ionique de l'eau K_e, la constante d'acidité K_A est sans dimension. K_A ne dépend que de la température (*doc.* 4) et du couple considéré. De la définition de K_A, on tire :

$$[H_3O^+] = \frac{K_A \cdot [A]}{[B]} ,$$

que l'on peut écrire : $- \log [H_3O^+] = - \log K_A - \log \frac{[A]}{[B]}$,

soit :

$$\boxed{pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}}$$

Cette relation est capitale pour l'étude des solutions acido-basiques.

La relation $K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$ entre les espèces A, B et H_3O^+ est toujours vérifiée, même si d'autres espèces sont présentes dans la solution.

Ainsi, dans toute solution aqueuse contenant le couple acide/base A/B, deux relations sont simultanément vérifiées :

- **le produit ionique de l'eau :**

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

qui correspond à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau ;

- **la constante d'acidité :**

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} ,$$

qui correspond à l'équilibre acido-basique de l'acide A et de sa base conjuguée B.

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3

Le pH d'une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'ammoniac est 10,6.

1° Calculer la concentration de toutes les espèces présentes dans la solution.

2° En déduire la constante d'acidité K_A du couple NH_4^+/NH_3.

1° La solution contient de l'ammoniac NH_3 et les ions OH^-, H_3O^+ et NH_4^+. Lors de la mise en solution de l'ammoniac, la **réaction prépondérante** est l'ionisation de NH_3 :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-,$$

d'où : $[NH_4^+] \approx [OH^-]$.

Or : $[OH^-] = 10^{-(14-pH)}$,

soit : $\mathbf{[NH_4^+] \approx 10^{-3,4} \approx 4 . 10^{-4}\ mol . \ell^{-1}}$.

Comme $[NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}, on trouve :

$$\mathbf{[NH_3] \approx 9,6 . 10^{-3}\ mol . \ell^{-1}}.$$

Enfin, $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, d'où :

$$\mathbf{[H_3O^+] = 2,5 . 10^{-11}\ mol . \ell^{-1}}.$$

La constante K_A se calcule aisément :

$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 6 . 10^{-10},$$

soit : $\mathbf{pK_A = 9,2}$.

2 Classification des couples acide/base faibles en solution aqueuse

2.1 *Force d'un acide, force d'une base*

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+. Réciproquement, une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+.

Voyons comment la connaissance des constantes d'acidité K_A (ou pK_A) et K'_A (ou pK'_A) de deux acides faibles quelconques nous permet de les comparer.
Considérons deux solutions à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} :
— solution S_1 d'*acide méthanoïque* ($\mathbf{K_A}$ ($HCOOH/HCOO^-$) = $1,8 . 10^{-4}$) ;
— solution S_2 d'*acide éthanoïque* ($\mathbf{K_A}$ (CH_3COOH/CH_3COO^-) = $1,8 . 10^{-5}$).
La mesure de leur pH à 25 °C donne, pour S_1, 2,9 et, pour S_2, 3,4.
Calculons à partir de ces mesures la concentration de chacune des espèces présentes dans les solutions.

- ***Solution S_1***

L'ionisation de l'acide méthanoïque :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

est la réaction prépondérante, donc :

$$\mathbf{[HCOO^-] \approx [H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 1,3 . 10^{-3}\ mol . \ell^{-1}}$$

et : $[HCOOH] = 10^{-2} - [HCOO^-] \approx 8,7 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}.

- ***Solution S_2***

Pour S_2, c'est l'ionisation de l'acide éthanoïque :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

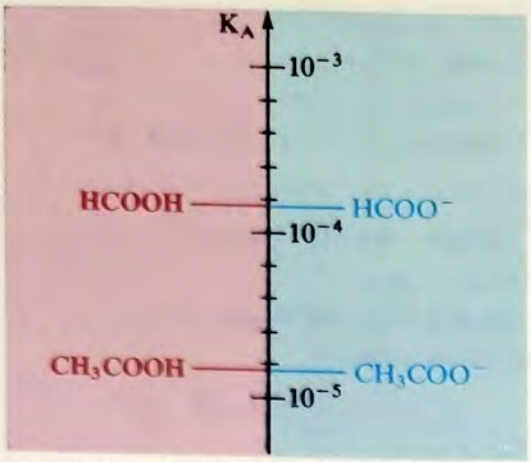
qui est la réaction prépondérante, donc :

$$\mathbf{[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 4 . 10^{-4}\ mol . \ell^{-1}}$$

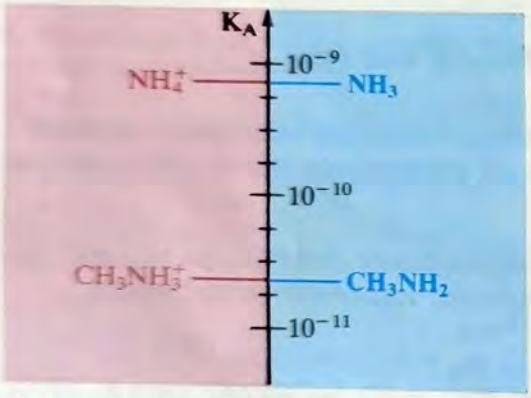
et : $[CH_3COOH] = 10^{-2} - [CH_3COO^-] \approx 9,6 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}.

En conclusion : $\mathbf{[HCOO^-] > [CH_3COO^-]}$.

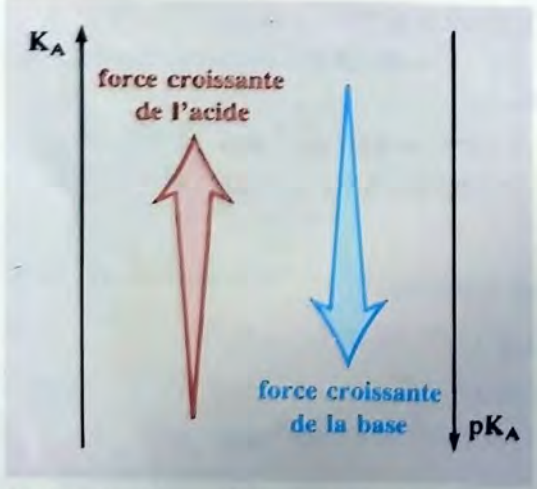
www.biblio-sciences.org



5. *L'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque. En effet :*
$K_A(HCOOH/HCOO^-) > K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$.



6. *La méthylamine est une base plus forte que l'ammoniac. En effet :*
$K_A(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) < K_A(NH_4^+/NH_3)$.



7. *Plus K_A est grand, plus l'acide est fort ; plus K_A est petit, plus la base est forte.*

Dans des solutions de même concentration, l'acide méthanoïque s'ionise plus que l'acide éthanoïque. Cédant plus facilement un proton que l'acide éthanoïque, l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque (*doc.* 5). Remarquons que $K_A(HCOOH/HCOO^-)$ est supérieur à $K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ et qu'à concentration égale l'acide le plus fort donne la solution ayant le pH le plus faible.
Ces résultats peuvent être généralisés :

Un acide est d'autant plus fort que le K_A du couple auquel il appartient est élevé et donc que le pK_A correspondant est faible.

Expérimentalement, pour comparer la force de deux monoacides faibles, il suffit de comparer le pH de solutions ayant la même concentration : l'acide le plus fort donne la solution ayant le pH le plus faible.

Comparons à présent deux bases : l'ammoniac ($K_A(NH_4^+/NH_3) = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$) et la méthylamine ($K_A(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 2 \cdot 10^{-11}$).
Préparons deux solutions à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} : une solution d'*ammoniac* S_1' et une solution de *méthylamine* S_2'. Mesurons leur pH : nous trouvons respectivement 10,6 et 11,35 à 25 °C.
Calculons la concentration de chacune des espèces présentes dans ces deux solutions.

- ***Solution* S_1'**

L'ionisation de l'ammoniac :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

est la réaction prépondérante, donc :

$$\mathbf{[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{-(14-pH)} = 4 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot \ell^{-1}}$$

et : $[NH_3] = 10^{-2} - [NH_4^+] \approx 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} .

- ***Solution* S_2'**

L'ionisation de la méthylamine :

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

est à présent la réaction prépondérante, donc :

$$\mathbf{[CH_3NH_3^+] \approx [OH^-] = 10^{-(14-pH)} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot \ell^{-1}}$$

et : $[CH_3NH_2] \approx 7{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} .

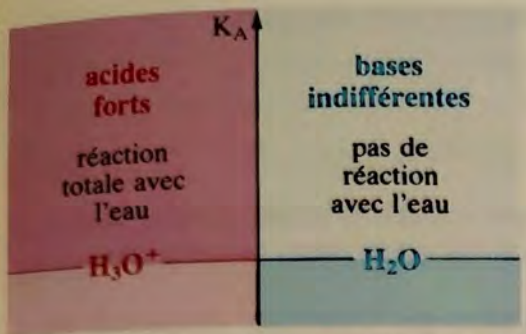
En conclusion : $\mathbf{[CH_3NH_3^+] > [NH_4^+]}$.

Dans des solutions de même concentration, la méthylamine s'ionise plus que l'ammoniac. Captant plus facilement un proton que l'ammoniac, la méthylamine est une base plus forte que l'ammoniac (*doc.* 6).
Remarquons que $K_A(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) < K_A(NH_4^+/NH_3)$ et qu'à concentration égale la base la plus forte donne la solution ayant le pH le plus élevé.
Ces résultats peuvent être généralisés :

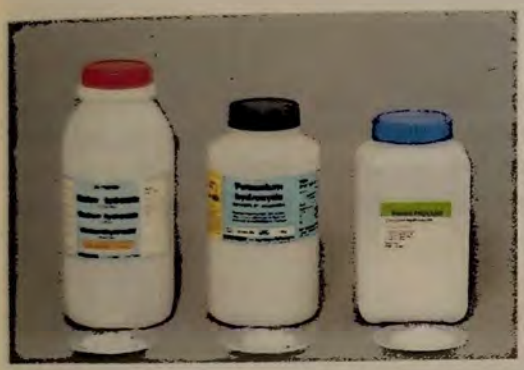
Une base est d'autant plus forte que le K_A du couple auquel elle appartient est faible et donc que le pK_A correspondant est élevé.

Expérimentalement, pour comparer la force des deux monobases faibles, il suffit de comparer le pH de solutions ayant la même concentration : la base la plus forte donne la solution ayant le pH le plus élevé.

www.biblio-sciences.org



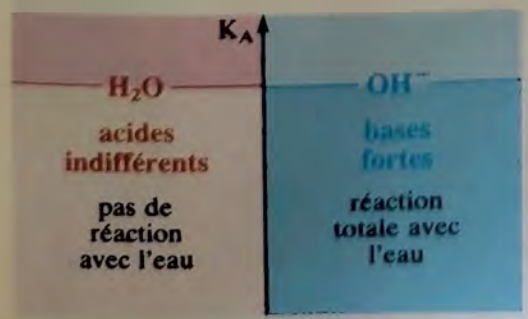
8. *Tous les acides forts sont plus forts que l'acide* H_3O^+.



9. *Par dissolution dans l'eau, les hydroxydes de sodium, de potassium et de calcium donnent des solutions de base forte.*

Tous les acides forts ont une réaction totale avec l'eau : leur classement relatif est impossible dans l'eau.

Toutes les bases fortes ont une réaction totale avec l'eau : leur classement relatif est impossible dans l'eau.



10. *Toutes les bases fortes sont plus fortes que la base* OH^-.

Ces deux études montrent (*doc.* 7) :

— que la force d'un acide faible croît lorsque K_A croît et que donc pK_A décroît ;

— que la force d'une base faible croît lorsque K_A décroît et que donc pK_A croît.

Il devient alors évident que lorsque l'on compare deux couples acide/base A_1/B_1 et A_2/B_2, si l'acide A_1 est plus fort que l'acide A_2, alors la base B_1 est plus faible que la base B_2, et inversement. Ainsi, l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque et l'ion éthanoate est une base plus forte que l'ion méthanoate.

2.2 *Classification des couples acide/base en solution aqueuse*

Nous avons vu que la différence entre acide fort et acide faible, d'une part, base forte et base faible, d'autre part, provient du caractère **total ou partiel** de leur réaction avec l'eau. Il convient donc de situer l'ensemble des couples par rapport aux deux couples de l'eau.

• *Couple acide/base dont l'acide est fort*

Dans le cas des couples HCl/Cl^-, HBr/Br^-, HNO_3/NO_3^- ..., **la réaction de l'acide avec l'eau est totale.** Par exemple :

$$HBr + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Br^- .$$

Comme nous l'avons déjà observé (voir *chapitre* 7, *p.* 127), **dans une solution aqueuse d'acide fort, l'ion hydronium H_3O^+ est, exception faite de l'eau, le seul acide présent.**

Nous admettrons (*) que **l'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.** En conséquence :

En solution aqueuse, tous les acides forts sont plus forts que l'acide H_3O^+ (*doc.* 8).

Les bases conjuguées des acides forts (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^- ...) ne réagissent pas avec l'eau : elles sont dites **indifférentes.** Elles sont toutes plus faibles que H_2O, base conjuguée de H_3O^+.

• *Couple acide/base dont la base est forte*

Dans le cas du couple éthanol/ion éthanolate $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$, **la réaction de la base avec l'eau est totale :**

$$C_2H_5O^- + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + OH^- .$$

Ainsi (voir *chapitre* 7, *p.* 127), **dans une solution aqueuse de base forte, l'ion hydroxyde OH^- est, exception faite de l'eau, la seule base présente** (*doc.* 9). **L'ion hydroxyde OH^- est également la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau** (**). En conséquence :

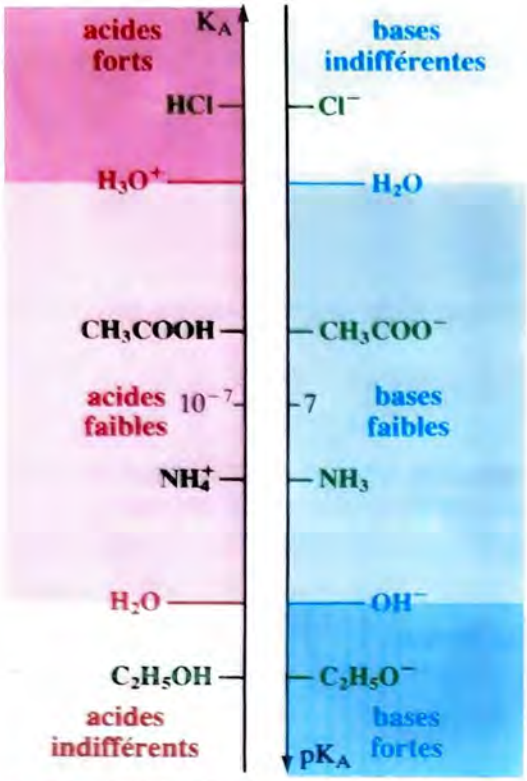
En solution aqueuse, toutes les bases fortes sont plus fortes que l'ion OH^- (*doc.* 10).

Les acides conjugués des bases fortes ne réagissent pas avec l'eau : ils sont dits **indifférents.** Ils sont tous plus faibles que H_2O, acide conjugué de OH^-.

(*) La constante d'équilibre correspondante vaut $K_A = 1$ ($pK_A = 0$).

(**) La constante d'équilibre correspondante vaut $K_A = 10^{-14}$ ($pK_A = 14$).

www.biblio-sciences.org



▲ **11.** *Acides et bases en solution aqueuse.*

• *Couple acide/base dont l'acide et la base sont faibles*

C'est le cas des couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3.
La réaction d'un acide faible ou d'une base faible avec l'eau est partielle :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+.$$

Elle est caractérisée par la constante d'acidité du couple, K_A. L'ion hydronium H_3O^+ étant l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau, nous affirmerons :

Tout acide faible A est plus faible que l'acide H_3O^+ (couple H_3O^+/H_2O) **et plus fort que l'acide H_2O** (couple H_2O/OH^-).

De même, l'ion hydroxyde de OH^- étant la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau, nous affirmerons :

Toute base faible B est plus faible que la base OH^- (couple H_2O/OH^-) **et plus forte que la base H_2O** (couple H_3O^+/H_2O).

La base conjuguée d'un acide faible est faible. L'acide conjugué d'une base faible est faible. Remarquons cependant (*doc.* 5 et 6, *p.* 144) que, dans un couple acide faible/base faible, plus l'acide est fort (K_A élevé, pK_A faible) plus la base conjuguée est faible, et inversement. Le *document* 11 résume les différents cas étudiés.

12. K_A *et* pK_A *à 25 °C des couples acido-basiques les plus courants*

acide/base	formule		K_A	pK_A	
acide trichloroéthanoïque/ion trichloroéthanoate	CCl_3COOH/CCl_3COO^-	acide de plus en plus fort	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,70	base de plus en plus forte
acide dichloroéthanoïque/ion dichloroéthanoate	$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$		$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,30	
acide oxalate/ion hydrogénooxalate	$H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$		$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,30	
acide phosphorique/ion dihydrogénophosphate	$H_3PO_4/H_2PO_4^{2-}$		$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,12	
acide fluoroéthanoïque/ion fluoroéthanoate	CH_2FCOOH/CH_2FCOO^-		$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	2,57	
acide chloroéthanoïque/ion chloroéthanoate	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$		$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,86	
acide bromoéthanoïque/ion bromoéthanoate	$CH_2BrCOOH/CH_2BrCOO^-$		$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,90	
acide iodoéthanoïque/ion iodoéthanoate	CH_2ICOOH/CH_2ICOO^-		$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	3,16	
acide fluorhydrique/ion fluorure	HF/F^-		$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,17	
acide nitreux/ion nitrite	HNO_2/NO_2^-		$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,30	
acide méthanoïque/ion méthanoate	$HCOOH/HCOO^-$		$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,75	
acide lactique/ion lactate	$CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-$		$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,86	
acide benzoïque/ion benzoate	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$		$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,20	
ion anilinium/aniline	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$		$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,62	
acide éthanoïque/ion éthanoate	CH_3COOH/CH_3COO^-		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75	
acide propanoïque/ion propanoate	$C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$		$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,87	
ion hydroxylammonium/hydroxylamine	NH_3OH^+/NH_2OH		$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	6,00	
dioxyde de carbone/ion hydrogénocarbonate	CO_2/HCO_3^-		$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35	
acide hypochloreux/ion hypochlorite	$HClO/ClO^-$		$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,30	
ion ammonium/ammoniac	NH_4^+/NH_3		$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,20	
ion triméthylammonium/triméthylamine	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$		$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,90	
phénol/ion phénolate	$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$		$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10	
ion hydrogénocarbonate/ion carbonate	HCO_3^-/CO_3^{2-}		$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	10,32	
ion éthylammonium/éthylamine	$C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$		$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	10,67	
ion méthylammonium/méthylamine	$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$		$1{,}9 \cdot 10^{-11}$	10,72	
ion diéthylammonium/diéthylamine	$(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$		$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	11,00	
ion diméthylammonium/diméthylamine	$(CH_3)_2NH_2^+/(CH_3)_2NH$		$9{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,02	

www.biblio-sciences.org

nom de l'acide	R—	pK_A
méthanoïque	H—	3,75
éthanoïque	CH_3—	4,76
propanoïque	C_2H_5—	4,87

13. pK_A *de quelques acides carboxyliques.*

nom de l'acide	X	électro-négativité	pK_A
iodoéthanoïque	I	2,7	3,16
bromoéthanoïque	Br	3,0	2,90
chloroéthanoïque	Cl	3,2	2,86
fluoroéthanoïque	F	4,0	2,57

14. pK_A *d'acides halogénoéthanoïques.*

2.3 *Valeurs des constantes d'acidité*

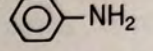
Le *document* 12 donne les valeurs des K_A et pK_A à 25 °C pour les couples les plus courants. Ces valeurs ont été établies à partir de mesures très précises, en utilisant des solutions très diluées pour lesquelles les interactions entre ions sont négligeables.
Intéressons-nous à quelques séries de composés figurant dans ce tableau.

- ***Force des acides carboxyliques*** **R—COOH**

La force des acides carboxyliques décroît lorsque la chaîne carbonée R s'allonge (*doc.* 13).

- ***Force des acides halogénoéthanoïques*** **CH_2X—COOH**

La force des acides halogénoéthanoïques CH_2X—COOH croît avec l'électronégativité de l'halogène X considéré (*doc.* 14). On observe également que l'acide est d'autant plus fort que le nombre d'atomes d'halogène est plus grand.

- Parmi **les amines,** seule l'*aniline*  —NH_2 est une base plus faible que l'ammoniac ; les amines aliphatiques sont, elles, toutes plus fortes que NH_3 (*doc.* 12, *p.* 146).

3 Applications

3.1 *Domaines de prédominance*

Toute solution aqueuse contenant le couple acide faible/base faible A/B est le siège de l'équilibre :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ ,$$

caractérisé par la constante d'acidité $\mathbf{K_A}$, ou encore par la relation :

$$\mathbf{pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}} .$$

Cette relation va nous permettre de définir trois domaines :

- **$pH = pK_A$**

Si $pH = pK_A$, alors $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$, d'où $[B] = [A]$.

Pour $pH = pK_A$, l'acide et la base conjugués ont même concentration.

- **$pH > pK_A$**

Si $pH > pK_A$, alors $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$, d'où $[B] > [A]$: la base B prédomine ; c'est l'espèce prépondérante.

Pour $pH > pK_A$, la base B est l'espèce prépondérante.

Le domaine défini par $pH > pK_A$ est le domaine de prédominance de la base B.

www.biblio-sciences.org

• **$pH < pK_A$**

Si $pH < pK_A$, alors $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$, d'où $[B] < [A]$: l'acide A prédomine ; c'est l'espèce prépondérante.

Pour $pH < pK_A$, l'acide A est l'espèce prépondérante.

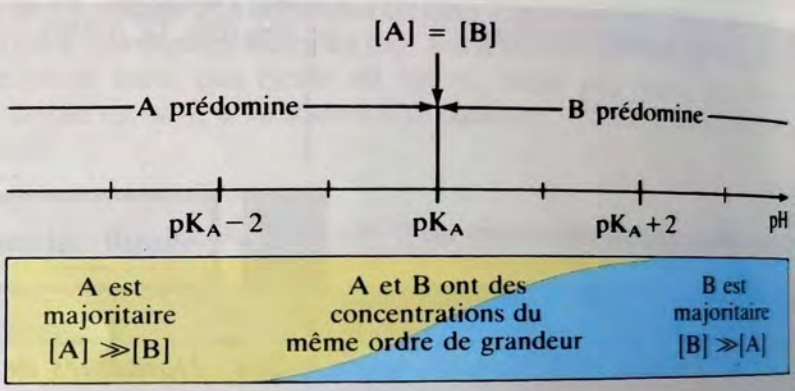
Le domaine défini par $pH < pK_A$ est le domaine de prédominance de l'acide A.

Pour $pH \leqslant pK_A - 2$, on a $\frac{[B]}{[A]} \leqslant \frac{1}{100}$: B est minoritaire devant A.

Inversement, pour $pH \geqslant pK_A + 2$, on a $\frac{[B]}{[A]} \geqslant 100$: A est minoritaire devant B.

Le *document* 15 résume l'ensemble de ces résultats, tous très importants pour l'analyse quantitative d'une solution acido-basique.

15. *Domaine de prédominance des formes acide* A *et basique* B. ▶



APPLICATION

Domaines de prédominance

Soit une solution aqueuse contenant, ***entre autres****, les espèces du couple ion ammonium/ammoniac* (NH_4^+/NH_3) *de* $pK_A = 9{,}2$ *. Cette solution a un* pH *égal à* 10,5 .

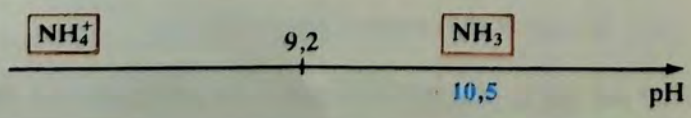
La somme des concentrations en ions ammonium et en molécules ammoniac est $C = 3 \cdot 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} .

1° Quelle est l'espèce du couple NH_4^+/NH_3 *majoritaire dans cette solution ?*

2° Déterminer le rapport $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ *en fonction de* K_A *et de* $[H_3O^+]$ *; faire l'application numérique.*

3° Exprimer $[NH_4^+]$ *et* $[NH_3]$ *en fonction de* K_A, $[H_3O^+]$ *et C ; faire l'application numérique.*

1° Comme, pour la solution, $pH > pK_A$, on se trouve dans le domaine de prédominance de NH_3 (voir *document* ci-dessous). L'**ammoniac** est donc l'espèce majoritaire.



2° On a l'équilibre :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ ,$$

avec : $$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} ,$$

d'où : $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]} ,$$

soit : $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-pK_A + pH} .$$

Donc : $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{1,3} \approx 20 .$$

3° La conservation de la matière pour NH_4^+ et NH_3 s'écrit :

$$[NH_4^+] + [NH_3] = C ,$$

d'où : $$[NH_4^+]\left(1 + \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = [NH_4^+]\left(1 + \frac{K_A}{[H_3O^+]}\right) = C ,$$

soit : $$[NH_4^+] = \frac{C \cdot [H_3O^+]}{K_A + [H_3O^+]} .$$

Or : $$[NH_3] = C - [NH_4^+] ,$$

donc : $$[NH_3] = \frac{C \cdot K_A}{K_A + [H_3O^+]} .$$

D'où : $$[NH_3] \approx 2{,}9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ,$$
$$[NH_4^+] \approx 1{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

www.biblio-sciences.org

3.2 *Indicateurs colorés acido-basiques*

• *Définition*

Les indicateurs colorés sont des acides ou des bases faibles dont les formes acides et bases conjuguées ont des teintes différentes.

• *Zone de virage ; teinte sensible*

Symbolisons par HIn et In^- les formes acide et basique d'un indicateur coloré ; en solution aqueuse, le couple HIn/In^-, de constante d'acidité K_{A_i}, est en équilibre :

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+ .$$

La teinte de l'indicateur dépend de la forme qui prédomine, donc du pH de la solution. Pour le couple HIn/In^-, nous avons, comme pour tout couple acido-basique, la relation :

$$pH = pK_{A_i} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} .$$

Nous admettrons que l'indicateur prend **« sa teinte acide »**, c'est-à-dire celle de HIn, si $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geqslant 10$. Alors :

$$\log \frac{[In^-]}{[HIn]} \leqslant -1 \quad \text{et} \quad pH < pK_{A_i} - 1 .$$

Pour $pH < pK_{A_i} - 1$, l'indicateur a sa teinte acide.

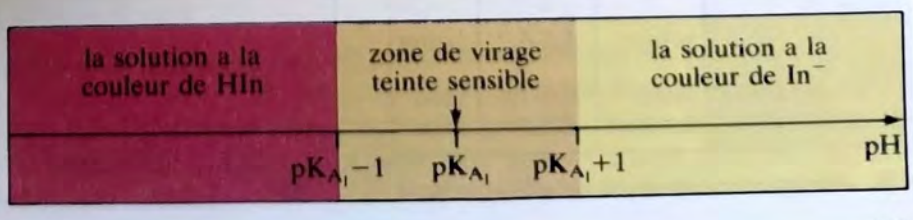
De même, nous admettrons que l'indicateur prend **« sa teinte basique »,** c'est-à-dire celle de In^-, si $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geqslant 10$. Alors :

$$\log \frac{[In^-]}{[HIn]} \geqslant 1 \quad \text{et} \quad pH > pK_{A_i} + 1 .$$

Pour $pH > pK_{A_i} + 1$, l'indicateur a sa teinte basique.

La zone de pH comprise entre $pK_{A_i} - 1$ et $pK_{A_i} + 1$ est appelée **zone de virage.**
Pour $pH = pK_{A_i}$, l'indicateur prend **« sa teinte sensible ».**
Le *document* 16 résume ces diverses notions.

Remarque
Suivant la nature des teintes de l'indicateur, l'étendue de la zone de virage peut être plus réduite.



16. *La couleur d'un indicateur coloré dépend de la nature de sa forme prédominante, donc du* pH. ▶

www.biblio-sciences.org



17. *Certains produits naturels tels que le chou rouge peuvent être utilisés comme indicateurs colorés acido-basiques.*



18. *En chauffant doucement jusqu'à fusion quelques cristaux d'anhydride phtalique, quelques cristaux de phénol et quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient, après addition d'eau, une solution qui colore en rose une solution d'hydroxyde de sodium. C'est une solution de phénolphtaléine.*

	teinte	zone de virage	teinte
hélianthine	rouge	3,1-4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2-6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2-10	rose

19. *Principaux indicateurs colorés utilisés au lycée.*

- ***Exemples d'indicateurs colorés ; emploi***

Les premiers indicateurs colorés étaient d'origine naturelle (*doc.* 17). Ceux que l'on utilise aujourd'hui dans les laboratoires sont d'origine synthétique (*doc.* 18).

Le *document* 19 rappelle les principaux indicateurs colorés utilisés au lycée. Une liste plus complète de ces indicateurs a été donnée *p.* 90.

Les indicateurs permettent une détermination approchée du pH d'une solution, surtout lorsque l'on en utilise un mélange, soit en solution, soit sous forme de papier-pH (*doc.* 20).

Nous verrons dans le chapitre suivant que les indicateurs colorés peuvent servir d'**indicateurs de fin de réaction** dans les dosages acido-basiques.

Remarque

Remarquons bien qu'un indicateur peut prendre sa teinte basique en milieu acide, et inversement. Ainsi, l'hélianthine est jaune (teinte basique) dans une solution de chlorure d'ammonium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} (pH ≈ 5,6) et le jaune d'alizarine est jaune (teinte acide) dans une solution d'éthanoate de sodium à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} (pH ≈ 8,5).

3.3 *Étude quantitative d'une solution acido-basique*

L'étude quantitative d'une solution acido-basique donne lieu, en classe de Terminale, à deux types de problèmes :

- Ceux dont l'énoncé indique la concentration d'acide ou de base mis en solution ainsi que le pH de la solution. *Il s'agit alors de déterminer toutes les concentrations et la constante d'acidité* K_A *(ou* pK_A*).*

- Ceux dont l'énoncé fournit le pH de la solution étudiée et la constante d'acidité K_A (ou pK_A). *Il s'agit alors de déterminer toutes les concentrations.*

Illustrons ces deux types de problèmes.

- ***La constante d'acidité n'est pas connue***

À 25 °C, *une solution d'acide nitreux* HNO_2 *dont la concentration est telle que* $C = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} *a un* pH *égal à* 2,7. *En déduire la constante d'acidité* K_A *du couple* HNO_2/NO_2^-.

Étant donné la valeur du pH, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau et considérer que **l'ionisation** de *l'acide nitreux :*

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

est la réaction prépondérante,

d'où : $[NO_2^-] \approx [H_3O^+]$,

soit : $[NO_2^-] \approx [H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Application numérique : $[NO_2^-] \approx [H_3O^+] = 2 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} .

La conservation de la matière pour les espèces HNO_2 et NO_2^- permet d'écrire :

$$[HNO_2] = C - [NO_2^-] ,$$

soit : $[HNO_2] \approx 8 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} .

www.biblio-sciences.org



20. *L'utilisation d'un indicateur coloré permet une détermination approchée du pH d'une eau de piscine.*

Le calcul de K_A est alors immédiat :

$$K_A = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]} = 5 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad pK_A = 3{,}3 .$$

- ***La constante d'acidité est connue***

Une solution de diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$ *a un* pH *égal à* 11,5 *à* 25 °C. *Sachant que le couple* $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$ *a un* pK_A *égal à* 11, *déterminer la concentration de toutes les espèces présentes en solution, ainsi que la concentration initiale C en diéthylamine.*

Là aussi (pH = 11,5), **l'ionisation** de la *diéthylamine :*

$$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$$

est la réaction prépondérante,

d'où : $[(C_2H_5)_2NH_2^+] \approx [OH^-] = 10^{-(14-pH)}$,

soit : $[(C_2H_5)_2NH_2^+] \approx [OH^-] \approx 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.

D'autre part : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-12}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.

Comme : $K_A = \frac{[(C_2H_5)_2NH][H_3O^+]}{[(C_2H_5)_2NH_2^+]}$,

on a : $[(C_2H_5)_2NH] = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2^+] \cdot K_A}{[H_3O^+]}$,

soit : $[(C_2H_5)_2NH] = 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.

On en déduit la concentration initiale *C* en diéthylamine :

$$C = [(C_2H_5)_2NH] + [(C_2H_5)_2NH_2^+] ,$$

c'est-à-dire : $C \approx 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.

Remarques

- Rappelons qu'une détermination du pH à **0,05 unité près** (précision que nous admettrons pouvoir atteindre) conduit à une incertitude sur la concentration en ions hydronium d'environ **12 %**. Aussi conviendra-t-il, dans tous les calculs qui dépendent des mesures du pH, de ne pas exagérer le nombre de chiffres « significatifs » donnés pour les valeurs des concentrations.

Écrire : $[NH_3] \approx 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$ peut avoir un sens ; en revanche, écrire : $[NH_3] \approx 3{,}3741 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$, parce que c'est la valeur indiquée par la calculatrice, n'a pas de sens physique.

- Lorsqu'une solution préparée par dissolution d'un acide ou d'une base a un pH supérieur à 7,5 ou inférieur à 6,5, on peut, pour étudier sa composition :
— négliger l'autoprotolyse de l'eau ;
— considérer que l'ionisation de l'acide ou de la base est la réaction prépondérante.

Rappelons qu'une réaction est prépondérante lorsque les quantités de matière des espèces qu'elle fait intervenir ne dépendent **que** de cette réaction. L'écriture de l'équation de la réaction prépondérante facilite l'étude des réactions acido-basiques (voir *chapitre* 7) et évite bien souvent d'avoir à écrire l'équation d'électroneutralité.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Définir la constante d'acidité d'un couple acide/base ; l'exprimer en fonction des concentrations des espèces en solution.

2. La constante d'acidité K_A d'un couple acide/base A/B dépend-elle du pH ? de la température ?

3. Écrire l'expression de la constante d'acidité pour les couples :

NH_4^+/NH_3 et CH_3COOH/CH_3COO^-.

4. Comment peut-on définir la force d'un acide ? la force d'une base ?

5. Le couple A/B a un pK_A égal à 3, le couple A'/B' a un pK_A égal à 6.
Comparer la force des acides A et A', et la force des bases B et B'.

6. Que peut-on dire, en solution aqueuse, de la force de l'acide H_3O^+ et de la force de la base OH^- ? Conclure.

7. Placer sur un axe gradué en pH les trois groupes de couples acide/base étudiés dans ce chapitre.

8. Qu'appelle-t-on *domaine de prédominance* ? Appliquer la définition au couple HF/F^- ($pK_A = 3{,}2$).

9. Un couple acide/base A/B a un pK_A égal à 6,4. Quelle est l'espèce prédominante si :

$pH = 2{,}5$; $pH = 6{,}4$; $pH = 9{,}8$?

10. Définir un indicateur coloré.

11. Définir : *teinte acide ; teinte basique ; zone de virage ; teinte sensible.*

12. Justifier ou réfuter l'énoncé :
« Lorsque l'hélianthine ($pK_{A_I} = 3{,}9$) est jaune, le milieu est basique. »

13. Qu'appelle-t-on *réaction prépondérante* ? Écrire l'équation de la réaction prépondérante observée lorsque l'on dissout dans de l'eau : *a)* de l'acide chlorhydrique ; *b)* de l'ammoniac ; *c)* de l'éthanoate de sodium.
Quelle conclusion quantitative peut-on en tirer dans chacun des cas ?

Pour les exercices 1 à 6, on se reportera au document 12, p. 146.

1 A — De la plus faible à la plus forte.

Soient les bases : ion phénolate, aniline, ion iodoéthanoate, diéthylamine, ammoniac, ion chlorure, ion nitrite. Donner leur formule chimique et les classer par ordre de force croissante. *Corrigé.*

2 A — De la plus forte à la plus faible.

Soient les bases : $(CH_3)_2NH$, $C_6H_5-NH_2$, CH_3COO^-, OH^-, $C_2H_5-NH_2$, $C_2H_5O^-$, I^-.
Les nommer et les classer par ordre de force décroissante. *Corrigé.*

3 A — Du plus faible au plus fort.

Soient les acides : $C_2H_5NH_3^+$, C_2H_5COOH, CCl_3COOH, HI, $HClO$, CO_2, H_3O^+, C_2H_5OH.
Les nommer et les classer par ordre de force croissante.

4 A — Du plus fort au plus faible.

Soient les acides : acide nitreux, ion ammonium, acide fluorhydrique, acide dichloroéthanoïque, acide bromhydrique, acide méthanoïque.
Donner leur formule chimique et les classer par ordre de force décroissante. *Corrigé.*

5 A — Classement correct ?

1° Dans quels cas les espèces ci-après sont-elles classées par ordre d'acidité croissante ?

a) HNO_2, NH_4^+, HF, C_6H_5OH, H_3O^+ ;

b) C_6H_5OH, NH_4^+, HNO_2, HF, H_3O^+ ;

c) H_3O^+, HF, C_6H_5OH, NH_4^+, HNO_2.

2° Dans quels cas les espèces ci-après sont-elles classées par ordre de basicité croissante ?

a) NH_3, H_2O, OH^-, $HCOO^-$;

b) OH^-, H_2O, $HCOO^-$, NH_3 ;

c) H_2O, $HCOO^-$, NH_3, OH^-. *Corrigé.*

6 A — Couples acide/base en solution aqueuse.

Une solution aqueuse contient, *entre autres*, les espèces suivantes : ion ammonium, acide éthanoïque, éthylamine, ion fluorure.

1° En déduire les autres espèces qu'elle contient donc *nécessairement*.

2° Former tous les couples acide/base possibles et les classer par pK_A croissants. *Corrigé.*

www.biblio-sciences.org

7 A — Domaines de prédominance.

Le pK_A du couple $HCOOH/HCOO^-$ est 3,75, celui du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$ est 10,7.

1° Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des diverses formes de ces deux couples.

2° L'acide méthanoïque et l'éthylamine peuvent-ils être les espèces majoritaires de la même solution ?

8 A — Faut-il croire l'étiquette ? ⋆

Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2, celui du couple HS^-/S^{2-} est 13.

1° Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des diverses formes de ces deux couples.

2° L'étiquette d'un flacon porte la mention : « Sulfure d'ammonium en solution aqueuse à 20 % (3 mol . ℓ^{-1}). » Cette mention désigne-t-elle les espèces effectivement majoritaires présentes dans le flacon ?

3° En fait, le pH de la solution est égal à 9,2. Indiquer, sans faire de calcul, les espèces effectivement majoritaires.

Corrigé.

9 A B — Dilution et pH. ⋆⋆

La quantité d'ions H_3O^+ et le pH de solutions à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} :

a) de chlorure de sodium,

b) de chlorure d'ammonium,

c) d'acide chlorhydrique,

d) d'hydroxyde de potassium,

augmentent-ils, diminuent-ils ou restent-ils constants lorsque l'on dilue ces solutions avec de l'eau pure ?

Corrigé.

10 A B — Prévoir le pH.

Pour chacune des solutions figurant dans le tableau suivant, choisir l'une des valeurs proposées pour le pH.

soluté	concentration (mol . ℓ^{-1})	pK_A	valeurs proposées pour le pH			valeur choisie
HCOOH	10^{-1}	3,8	5,4	2,4	8,2	
HCOOH	10^{-8}	3,8	4,2	8,0	7,0	
NH_4Cl	10^{-1}	9,2	11,5	5,1	1,0	
C_6H_5COONa	10^{-2}	4,7	3,6	7,0	8,3	

Corrigé.

11 A B — Calculs de pK_A.

1° Le pH d'une solution de méthanoate de potassium à 0,2 mol . ℓ^{-1} est égal à 8,6.
Calculer le pK_A du couple $HCOOH/HCOO^-$.

2° Le pH d'une solution à 0,3 mol . ℓ^{-1} d'acide propanoïque CH_3-CH_2-COOH est égal à 2,7.
Calculer le pK_A du couple :
$CH_3-CH_2-COOH/CH_3-CH_2-COO^-$.

Corrigé.

12 A B — Comparaison de deux acides.

On prépare deux solutions à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, l'une d'un acide A_1H, l'autre d'un acide A_2H. Les pH des solutions de A_1H et de A_2H valent respectivement 4,7 et 3,9.

1° Quel est l'acide le plus fort ?

2° Quelles sont les concentrations de chacune des espèces en solution dans les deux solutions ?

3° En déduire les constantes K_A et pK_A pour ces deux acides.

13 A B — Comparaison de deux bases.

On prépare deux solutions à $5 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, l'une d'une base B_1, l'autre d'une base B_2. Les pH des solutions de B_1 et de B_2 valent respectivement 9,8 et 11,2.

1° Quelle est la base la plus forte ?

2° Quelles sont les concentrations de chacune des espèces dans les deux solutions ?

3° En déduire les constantes K_A et pK_A pour ces deux bases.

14 A B — Comparaison de deux couples acide/base.

On prépare deux solutions à 0,1 mol . ℓ^{-1}, l'une d'un monoacide AH, l'autre d'une monobase B^-. Les pH respectifs sont 3,1 et 10,0.

1° Calculer les pK_A des couples AH/A^- et BH/B^-.

2° Quel est, de AH ou de BH, l'acide le plus fort ?

3° Quelle est, de A^- ou de B^-, la base la plus forte ?

Corrigé.

15 A B — pH du sang.

Le pH du sang humain est voisin de 7,4 ; l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est le couple CO_{2aq}/HCO_3^-, de $pK_A = 6,1$ à 37 °C.

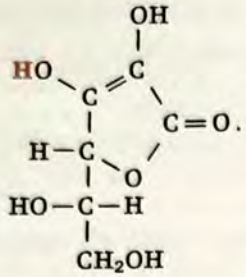
1° Calculer le rapport $\frac{[CO_{2aq}]}{[HCO_3^-]}$ à pH = 7,4.

2° Sachant que la concentration moyenne du dioxyde de carbone dissous dans le sang est $1,36 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}, calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans le sang.

www.biblio-sciences.org

16 A B — Vitamine C. ⋆

La vitamine C, ou acide ascorbique, a pour formule :



1° Citer les groupes fonctionnels (ou fonctions) présents dans cette molécule.

2° La vitamine C se comporte dans l'eau comme un monoacide faible (acidité due à l'atome d'hydrogène indiqué ci-dessus en rouge) de $pK_A = 4{,}1$.
Une solution de cet acide a un pH = 2,9. Calculer la masse de vitamine C qu'il a fallu dissoudre pour obtenir 1 ℓ de la solution étudiée.

Corrigé.

17 A B — Acidité du lait, acide lactique. ⋆

Sous l'effet des ferments lactiques, le lactose se transforme en acide lactique ; au-delà d'une certaine teneur en acide lactique, la caséine coagule et le lait se sépare en *caillé* et en *sérum*. L'acide lactique se retrouve dans le sérum.

1° L'acide lactique se nomme acide hydroxy-2 propanoïque en nomenclature systématique. Quelle est sa formule ?

2° Quelles fonctions chimiques possède-t-il ?

3° Le pH d'un sérum lactique est 2,5 à 25 °C ; en admettant que l'acide lactique est le seul acide présent dans le sérum, en déduire la concentration totale d'acide lactique dans le sérum.
Donnée : pK_A (acide lactique/ion lactate) = 3,85.

18 B C — Détermination graphique du pK_A. ⋆

(Sujet du Bac D, Antilles 1985.)

1° On mélange 10 cm^3 d'acide éthanoïque à 0,10 mol . ℓ^{-1} avec 40 cm^3 d'éthanoate de sodium de même concentration : le pH obtenu est 5,4.
Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange et en déduire la constante d'acidité K_A.

2° On se propose de chercher expérimentalement la valeur trouvée au *1°*. Pour cela, on réalise différentes solutions en mélangeant un volume V_A d'acide éthanoïque à 0,10 mol . ℓ^{-1} avec un volume V_B d'éthanoate de sodium de même concentration.
Les pH des mélanges sont les suivants :

V_A (cm^3)	10	10	10	20	30	50
V_B (cm^3)	20	30	40	10	10	10
pH	5,1	5,3	5,4	4,5	4,3	4,1

Représenter graphiquement :

$$pH = f\left(\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right).$$

Donner l'équation de la courbe obtenue et en déduire la valeur du pK_A, puis celle de K_A.

Corrigé.

19 B C — Solution d'acide méthanoïque et de méthanoate de sodium.

Quel volume de solution de méthanoate de sodium à 0,2 mol . ℓ^{-1} faut-il verser dans 100 cm^3 d'acide méthanoïque à 0,1 mol . ℓ^{-1} pour obtenir un mélange de pH = 3,6 ?
Donnée :
Pour le couple $HCOOH/HCOO^-$, $pK_A = 3{,}8$.

Corrigé.

20 B C — Solution d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium. ⋆

Quelle masse d'éthanoate de sodium anhydre faut-il dissoudre dans 1 ℓ de solution d'acide éthanoïque à 0,1 mol . ℓ^{-1} pour obtenir une solution de pH = 3,5 ? On négligera la variation de volume pendant la dissolution.
Donnée : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}7$.

21 B C — Solution de phosphate d'ammonium ? ⋆⋆

Le phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$ est un engrais binaire qui apporte au sol les éléments azote N et phosphore P. On prépare une solution de phosphate d'ammonium en dissolvant 0,1 mol de phosphate d'ammonium solide dans 1 ℓ d'eau. Le couple NH_4^+/NH_3 a un pK_A égal à 9,2 et le couple HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} un pK_A égal à 12,4.

1° Placer les domaines de prédominance des diverses formes de ces deux couples sur un axe gradué en pH.

2° Les ions ammonium et phosphate peuvent-ils être tous deux majoritaires dans la solution ?

3° Le pH de la solution est 8,9 ; quelles sont les espèces effectivement majoritaires ?

4° Déterminer les concentrations en ions ammonium et en ammoniac dans la solution.
N.B. : On négligera les autres couples acido-basiques faisant intervenir l'élément phosphore.

Corrigé.

22 B C — Influence de la dissolution du dioxyde de carbone. ⋆⋆

(Sujet du Bac C-E, Paris 1983.)

Lorsqu'une eau distillée est mise en présence d'air atmosphérique, le dioxyde de carbone se dissout et réagit comme un monoacide faible, suivant l'équation :

$$CO_2(\text{dissous}) + 2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+.$$

On connaît la constante d'acidité du couple $CO_2(\text{dissous})/HCO_3^-$:

$$\frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2(\text{dissous})]} = 4{,}27 \cdot 10^{-7}.$$

Le pH de la solution ainsi obtenue est 5,55.

www.biblio-sciences.org

1° Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la solution et calculer leurs concentrations. On admet que la concentration $[CO_2(\text{dissous})]$ reste constante dans la suite de l'exercice.

2° En déduire, en mol, la quantité de CO_2 initialement dissous par litre d'eau.

3° On se pose la question de savoir si la présence du couple $CO_2(\text{dissous})/HCO_3^-$ intervient dans la mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_0, fabriquée avec cette eau ; le pH de cette solution est 2.

a) Citer les espèces chimiques en solution.

b) Calculer le rapport $\dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_2(\text{dissous})]}$ dans la solution d'acide chlorhydrique.

c) En déduire la concentration C_0 de l'acide chlorhydrique. Conclure.

23 B C Dilution ou réaction ? ★

(Sujet du Bac C-E, Toulouse 1984.)

L'ion éthylammonium $C_2H_5NH_3^+$ est un acide dont la base conjuguée est l'éthylamine $C_2H_5NH_2$.
On dispose de trois solutions aqueuses *A*, *B* et *C* de même concentration $C = 10^{-1}$ mol . ℓ^{-1} :
— *A* est une solution de chlorure de sodium ;
— *B* est une solution de chlorure d'éthylammonium ;
— *C* est une solution d'hydroxyde de sodium.

1° Les mesures de pH de ces trois solutions prises dans un ordre quelconque ont donné les valeurs suivantes : 5,9 ; 7,0 ; 13,0. En justifiant, sans calcul, votre choix, attribuer à chacune des solutions *A*, *B*, *C* la valeur de son pH.

2° On ajoute 100 cm³ de solution *C* à 100 cm³ de solution *A*. Le pH de la solution obtenue est 12,7. Montrer que cette valeur de pH permet de conclure à une simple dilution.

3° Maintenant, on ajoute 100 cm³ de solution *C* à 100 cm³ de solution *B*. Le pH de la solution obtenue est 11,7.
Comparer la quantité n_0 d'ions OH^- apportés par les 100 cm³ de solution *C* à la quantité *n* d'ions OH^- présents dans le mélange.
Peut-on dire qu'il y a eu réaction lors du mélange des solutions *B* et *C* ? Si oui, écrire l'équation de la réaction.

4° Déduire de ce qui précède l'équation-bilan de la réaction d'ionisation de l'éthylamine en solution aqueuse. Calculer le pK_A du couple ion éthylammonium/éthylamine. *Corrigé.*

24 B C Solution d'ammoniac et de chlorure d'ammonium. ★

On dissout 0,1 mol de chlorure d'ammonium dans 1 ℓ de solution d'ammoniac à 0,1 mol . ℓ^{-1}. On obtient la solution *A* ; son pH est 9,2.

1° En déduire le pK_A du couple NH_4^+/NH_3.

2° Quelle masse de chlorure d'ammonium solide faut-il dissoudre par litre de solution *A* pour que le pH soit égal à 9 ? On admettra que le volume reste pratiquement constant pendant la dissolution. *Corrigé.*

25 B C Dissolution d'ammoniac. ★

(Sujet du Bac C-E, Limoges 1983.)

On fait barboter un courant d'ammoniac NH_3 dans 100 cm³ d'une solution aqueuse *A* de chlorure d'ammonium à 0,1 mol . ℓ^{-1}. Quand la dissolution est terminée, on obtient une solution *B* ; le pH de la solution *B* est égal à 8,6. Le volume de la solution *B* est le même que celui de la solution *A*.

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

2° Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2. Calculer la concentration molaire en NH_3 dans la solution *B*. Quel volume d'ammoniac, mesuré dans les conditions normales, a-t-on dissous dans la solution *A* pour obtenir la solution *B* ? *Corrigé.*

26 B C Influence du pH sur la solubilité d'un acide. ★★

On considère une solution saturée d'acide benzoïque C_6H_5COOH dans l'eau. Son pH vaut 2,95.

1° Écrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide benzoïque par l'eau. Calculer la concentration des molécules C_6H_5COOH (non dissociées) et celle des ions benzoate $C_6H_5COO^-$ présents, sachant que le pK_A du couple $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ est égal à 4,2. En déduire la solubilité totale de l'acide benzoïque dans l'eau, en mol . ℓ^{-1}, puis en g . ℓ^{-1}.

2° La concentration $[C_6H_5COOH]$ déterminée au *1°* représente la quantité de C_6H_5COOH qu'un litre d'eau peut renfermer à l'état moléculaire. L'expérience montre que cette quantité est indépendante du pH de la solution. Nous admettrons, par ailleurs, que l'ion benzoate est totalement soluble dans l'eau dans les conditions du *2°*.
Cela étant, nous dissolvons maintenant de l'acide benzoïque dans une solution de pH contrôlé, constamment égal à 5,5. Calculer, en mol . ℓ^{-1}, puis en g . ℓ^{-1}, la solubilité totale de l'acide benzoïque dans ces nouvelles conditions.

27 B C Réaction acido-basique. ★

On considère 1 ℓ d'une solution d'éthanoate (ou acétate) de sodium à 0,01 mol . ℓ^{-1} ; son pH vaut 8,4 à 25 °C.

1° Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution. En déduire la constante d'acidité K_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

2° On ajoute à la solution précédente 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, à 5 mol . ℓ^{-1}.
Quelle est la quantité d'ions H_3O^+ ajoutés ?

3° Le pH de la solution ainsi obtenue est 4,8. Calculer les nouvelles concentrations des espèces :

$$H_3O^+, \quad CH_3COO^-, \quad CH_3COOH.$$

(On considérera que le volume, qui n'a augmenté que d'un millième, est resté pratiquement constant.)

4° Écrire l'équation-bilan de la réaction des ions hydronium sur les ions éthanoate. *Corrigé.*

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- Il s'agit de l'étude de la dilution d'un acide faible.
- La dilution favorisant l'ionisation de l'acide éthanoïque, il n'est plus possible de négliger $[CH_3COO^-]$ devant C pour les solutions très diluées (question 1° *c*)).

I Les solutions sont prises à 25 °C.

1° On prélève $v_0 = 10\ cm^3$ d'une solution d'acide éthanoïque d concentration $C_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot \ell^{-1}$; on lui ajoute un volum $v\ cm^3$ d'eau.

a) Soit C la nouvelle concentration de la solution. Établir l relation entre C, C_0, v_0 et v.

b) On mesure le pH des solutions ainsi obtenues pour différente valeurs de v.
Recopier et compléter le tableau ci-dessous, puis représente graphiquement $pH = f(-\log C)$.

(*Échelles* : 5 cm pour une unité de pH ; 5 cm pour une unité d $\log C$.)

$v(cm^3)$	0	10	20	40	60	90	150
pH	2,90	3,05	3,15	3,25	3,30	3,40	3,50
$C(mol \cdot \ell^{-1})$							
$-\log C$							

c) En déduire l'équation numérique de la courbe. Cette équation demeure-t-elle valable pour des solutions très diluées ? Pourquoi ?

2° *a*) Calculer les concentrations des différentes espèces présente dans la solution correspondant à l'addition de $v = 90\ cm^3$ d'eau.

b) L'acide éthanoïque étant faiblement dissocié, montrer que la relation :

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{C}$$

est vérifiée à quelques pour cent près.

c) On admettra que l'égalité précédente est utilisable dans tout le domaine d'étude. Compte tenu de la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]},$$

établir la relation entre le pH, la constante pK_A et $\log C$. Constater qu'elle est en accord avec l'équation numérique trouvée à la question 1° *c*).
En déduire la valeur de la constante pK_A.

(*Sujet du Bac C-E, Bordeaux 1985.*)

www.biblio-sciences.org

Conseil de résolution

☛ Pour établir la relation demandée au 2° *a*), écrire l'équation d'électroneutralité ; en tirer $[CH_3COO^-]$. Écrire ensuite l'équation de conservation de la matière pour CH_3COOH et CH_3COO^-. Tirer, de cette dernière équation, $[CH_3COOH]$.

2 On dissout ensemble, dans de l'eau pure, n_A moles d'acide éthanoïque et n_B moles d'éthanoate de sodium. La solution S ainsi préparée a un volume total de V litres.

1° Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans la solution S ?

2° On posera :

$$C_A = \frac{n_A}{V}\ (\text{mol}\cdot\ell^{-1}), \quad C_B = \frac{n_B}{V}\ (\text{mol}\cdot\ell^{-1}).$$

D'autre part, on désigne par K_A la constante d'acidité du couple acide-base correspondant à l'acide éthanoïque.

a) Pour la solution S, trouver l'expression donnant K_A en fonction de C_A, C_B, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$.

b) Montrer que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables par rapport à C_A et C_B, l'expression trouvée au 2° *a*) peut s'écrire sous la forme :

$$K_A \approx [H_3O^+]\cdot\frac{C_B}{C_A}\cdot$$

À partir de cette dernière relation, déterminer l'équation de la courbe (D) représentant le pH de la solution S en fonction de $\log\frac{C_B}{C_A}$.

On donne $pK_A = 4{,}75$ à la température de 25 °C, qui est également celle de la solution S.

Tracer la courbe (D) en prenant comme limites pour $\log\frac{C_B}{C_A}$ les valeurs -1 et $+1$. (Utiliser, pour le tracé de (D), une feuille de papier millimétré où seront portés les axes gradués en $\log\frac{C_B}{C_A}$ et pH).

c) On mélange un volume de 10 mℓ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque, de concentration molaire 0,10 $\text{mol}\cdot\ell^{-1}$, à un volume de 40 mℓ d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de même concentration molaire. Le mélange ainsi obtenu a un pH égal à 5,40 à la température de 25 °C. Montrer que la valeur de ce pH est en accord avec les résultats du 2° *b*).

(*Sujet du Bac C-E*, Polynésie française 1986.)

Conseils de résolution

☛ Pour la question 1°, ne pas oublier la dilution dans le calcul des concentrations.

☛ Pour la question 3°, comparer la quantité d'ions hydroxyde introduits à la quantité d'acide éthanoïque présent dans 10 mℓ de solution *A* (voir *exercice* 23).

3 Dans un ballon A, on prépare 500 mℓ d'une solution d'acide éthanoïque par dissolution de 3 g d'acide pur dans de l'eau distillée.

Dans un second ballon B, on prépare 500 mℓ d'une solution d'éthanoate de sodium par dissolution de 4,1 g d'éthanoate de sodium pur dans de l'eau distillée.

On mélange ensuite 60 mℓ de la solution A à 40 mℓ de la solution B pour obtenir une solution S dont le pH a pour valeur 4,6.

1° Quelles sont la nature et la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution S ?

2° Quel est le pK_A de l'acide éthanoïque ?

www.biblio-sciences.org

3° À 10 mℓ de la solution A, on ajoute 10 mℓ d'une solution de soude de concentration molaire 10^{-1} mol.ℓ^{-1}. Le pH de ce nouveau mélange sera-t-il inférieur ou supérieur à 7? (Justifier la réponse).

$H = 1$ g.mol^{-1}; $Na = 23$ g.mol^{-1}; $C = 12$ g.mol^{-1}; $O = 16$ g.mol^{-1}.

(*Sujet du Bac C-E*, Antilles 1985.)

Conseils de résolution

☛ Pour la question 3°, calculer le rapport $[A^-]/[AH]$ pour l'acide méthanoïque et en déduire, en écrivant la conservation de l'acide méthanoïque initial, le volume V_2, puis V'_2.

☛ Pour la solution de chlorure d'hydrogène, il suffit de faire une simple dilution.

4 Deux solutions acides ont la même concentration C égale à 10^{-2} mol.ℓ^{-1}:

— S_1 est une solution de chlorure d'hydrogène de pH égal à 2,0;
— S_2 est une solution d'acide méthanoïque de pH égal à 2,9.

1° En déterminant les concentrations des ions H_3O^+ de S_1 et de S_2, montrer que l'une est une solution d'acide fort et l'autre une solution d'acide faible. On écrira les équations-bilans des réactions de ces acides avec l'eau.

2° Vérifier, par le calcul, que la constante pK_A du couple correspondant à l'acide méthanoïque est égale à 3,7.

3° Soient V_1 et V_2 les volumes d'eau à ajouter à un même volume $V = 10^{-2}$ ℓ, respectivement de S_1 et S_2, pour obtenir deux solutions S'_1 et S'_2 de même pH = 3,4. On appellera V'_1 et V'_2 les volumes des solutions S'_1 et S'_2 obtenues.
Déterminer V_1, V_2, V'_1 et V'_2.
Justifier qualitativement que $V'_2 < V'_1$.

(*Sujet du Bac C-E*, Toulouse 1987.)

www.biblio-sciences.org



Sculpture de l'église romane de Chadenac (17).
L'attaque du calcaire de ce chapiteau par les pluies acides est l'illustration d'une réaction acido-basique quotidienne.

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

De nombreuses réactions chimiques sont des réactions acido-basiques ; aussi est-il intéressant, après avoir classé les couples acide/base, d'étudier les réactions susceptibles de se produire entre un acide et une base appartenant à deux couples différents.
L'étude de quelques cas typiques nous permettra de dégager les caractéristiques de telles réactions et d'en présenter quelques applications.

www.biblio-sciences.org

1 Réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse

Nous n'étudierons dans ce chapitre que les réactions entre des **monoacides** et des **monobases**.

1.1 *Étude quantitative de la réaction*

Intéressons-nous à la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium. Cette réaction, déjà étudiée en classe de Seconde, est exothermique (*doc.* 1).

• *Nature de la réaction*

Versons un volume $V = 100$ cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} dans un bécher et mesurons son pH : nous trouvons **pH = 2,0**.
À l'aide d'une pipette, ajoutons à cette solution un volume $v = 1$ cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol . ℓ^{-1} et mesurons le nouveau pH après avoir homogénéisé la solution : nous trouvons **pH = 2,3**.
Calculons les quantités d'ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- présents dans la solution avant et après le mélange.

Avant le mélange

— Dans le bécher : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1},
or : $n_0(H_3O^+) = V . [H_3O^+]$,
donc : $\mathbf{n_0(H_3O^+) = 10^{-3}\ mol}$.

— Dans la pipette : $[OH^-] = 0{,}5$ mol . ℓ^{-1},
or : $n_0(OH^-) = v . [OH^-]$,
donc : $\mathbf{n_0(OH^-) = 5 . 10^{-4}\ mol}$.

Pendant le mélange

Le volume v(1 cm^3) étant faible par rapport à V(100 cm^3), nous négligerons la dilution : $V + v \approx V$.
La solution d'acide chlorhydrique contient des ions hydroxyde :

$$[OH^-] \approx 10^{-12}\ \text{mol} . \ell^{-1}, \quad \text{d'où} \quad n(OH^-) \approx 10^{-13}\ \text{mol}.$$

De même, la solution d'hydroxyde de sodium contient des ions hydronium :

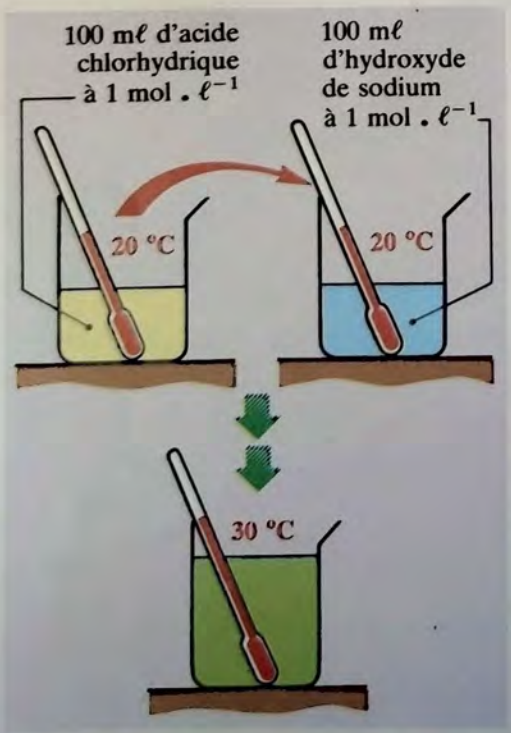
$$[H_3O^+] \approx 2 . 10^{-14}\ \text{mol} . \ell^{-1}, \quad \text{d'où} \quad n(H_3O^+) \approx 2 . 10^{-17}\ \text{mol}.$$

Nous négligerons bien sûr ces quantités par rapport à celles calculées précédemment.

Après le mélange

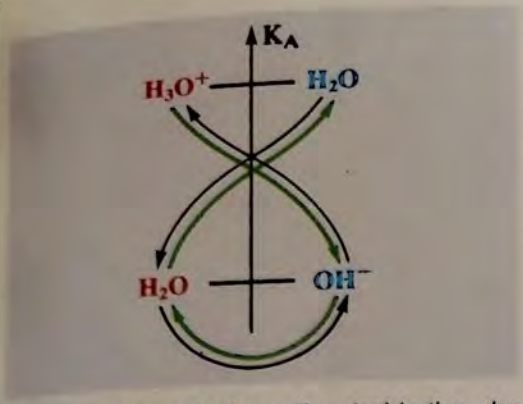
Dans le bécher : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,3} = 5 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1},
or : $n(H_3O^+) = (V + v) . [H_3O^+] \approx V . [H_3O^+]$,
donc : $\mathbf{n(H_3O^+) = 5 . 10^{-4}\ mol}$.

On a aussi : $[OH^-] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-(14-pH)} = 2 . 10^{-12}$ mol . ℓ^{-1},
or : $n(OH^-) = (V + v) . [OH^-] \approx V . [OH^-]$,
donc : $\mathbf{n(OH^-) = 2 . 10^{-13}\ mol}$.

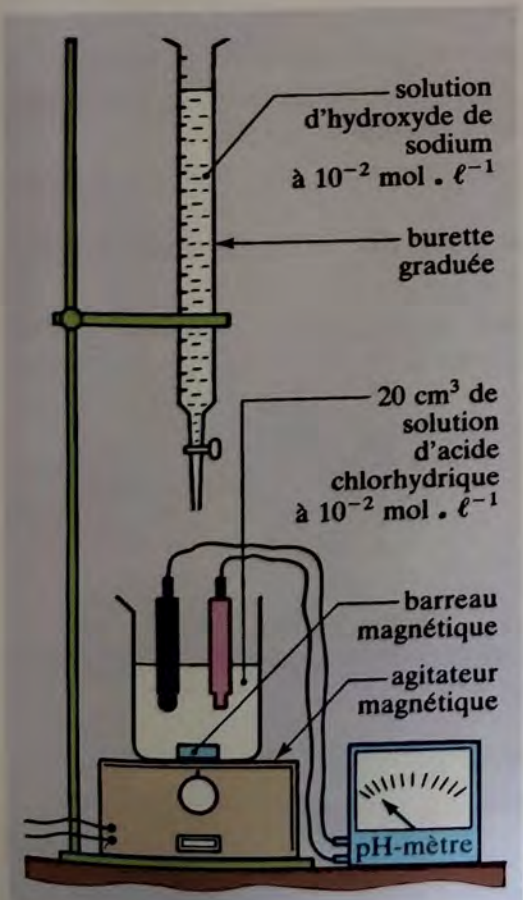


1. *La réaction entre une solution d'acide fort et une solution de base forte est* **exothermique**.

www.biblio-sciences.org



2. *Comme les réactions d'oxydoréduction, les réactions acido-basiques peuvent être prévues en utilisant la règle* du gamma.
En vert (—) : réaction quasi totale entre une solution d'acide fort et une solution de base forte.
En noir (—) : autoprotolyse de l'eau.



3. *Dispositif d'étude de l'évolution du* pH.
Un agitateur magnétique assure une bonne homogénéisation de la solution.

La comparaison des quantités d'ions hydronium et d'ions hydroxyde avant et après le mélange :

	$n(H_3O^+)$	$n(OH^-)$
avant mélange	10^{-3} mol	$5 . 10^{-4}$ mol
après mélange	$5 . 10^{-4}$ mol	$2 . 10^{-13}$ mol

montre que les ions hydroxyde OH^- introduits ont presque tous réagi avec les ions hydronium H_3O^+ introduits initialement en excès dans le bécher. L'équation de la réaction se produisant entre la solution d'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de sodium est donc :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O\,.$$

Cette réaction, **quasi totale**, est la réaction inverse de celle de l'autoprotolyse de l'eau.

Remarque
Notons que la méthode utilisée ici pour établir que la réaction entre H_3O^+ et OH^- est totale est peu précise, puisque la mesure d'un pH à 0,1 unité près correspond à une incertitude de plus de 20 % sur la concentration. Cependant, la théorie et des mesures précises confirment que la réaction ci-dessus est quasi totale.

- ***Généralisation***

Au cours de la réaction étudiée précédemment, les ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- n'interviennent pas dans le bilan chimique : ils sont **indifférents.**

Puisqu'une solution d'acide fort ne contient pas d'autre acide, hormis l'eau, que l'ion H_3O^+, et que, de même, une solution de base forte ne contient pas d'autre base, hormis l'eau, que l'ion OH^-, nous pouvons écrire (*doc.* 2) que :

L'équation-bilan de toute réaction entre un acide fort et une base forte *en solution dans l'eau* est :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O\,.$$

1.2 *Évolution du* pH *au cours de la réaction*

- ***Étude expérimentale***

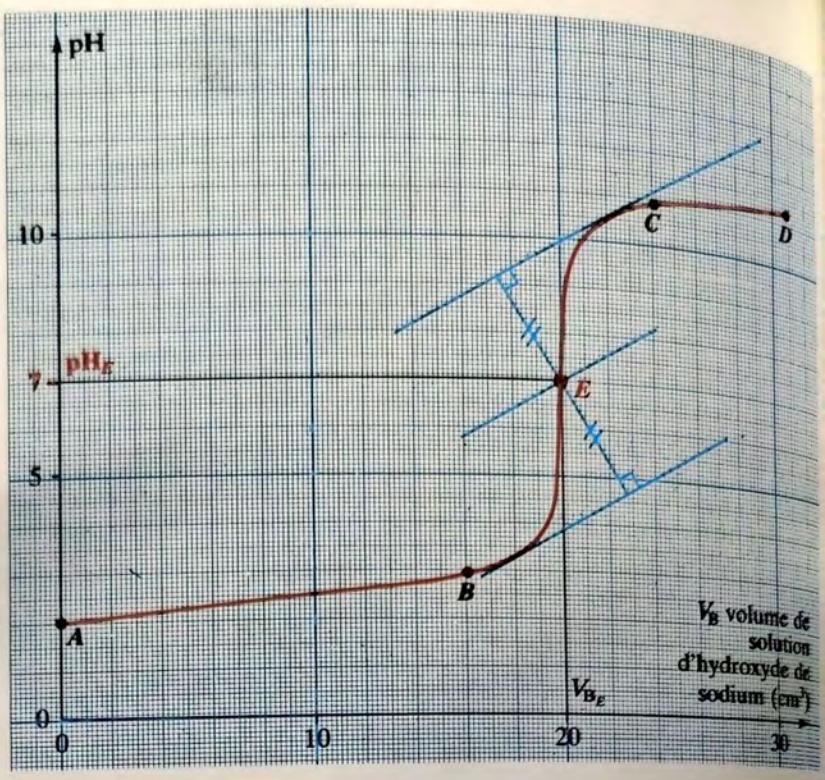
Le *document* 3 présente le dispositif utilisé :
— le bécher contient 20 mℓ d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} (volume mesuré précisément à la pipette jaugée) ;
— la burette contient une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}.
Après avoir noté le pH initial, ajoutons progressivement la solution d'hydroxyde de sodium et relevons la valeur du pH après chaque ajout. Un agitateur magnétique assure une bonne homogénéisation de la solution.
Les résultats obtenus sont les suivants :

V_B (cm³)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18,5
pH	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3,3	3,45
V_B (cm³)	19	19,5	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
pH	3,6	4,2	7	9,3	10	10,3	10,5	10,9	11	11,1	11,2

Ils nous permettent de tracer le graphe pH = $f(V_B)$ (*doc.* 4, *p.* 162).

www.biblio-sciences.org

4. *Évolution du* pH *en fonction du volume d'hydroxyde de sodium ajouté :* pH = $f(V_B)$. ▶



• ***Principales caractéristiques du graphe*** **pH = $f(V_B)$**

La courbe pH = $f(V_B)$ est croissante ; elle présente **trois** parties distinctes :

— pour $V_B \leqslant 16$ mℓ (partie ***AB***), la courbe est presque rectiligne et le pH varie peu lors de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium ;

— pour $V_B \approx 20$ mℓ (partie ***BC***), on observe un « saut de pH » et la courbe change de concavité ;

— le pH varie ensuite faiblement (partie ***CD***), la courbe tendant vers une asymptote horizontale.

Pour $V_B \approx 20$ mℓ, la courbe change de concavité ; il existe donc un point d'inflexion dans cette partie de la courbe. Nous allons étudier les propriétés de la solution en ce point.

• ***Équivalence***

Définitions ; conséquences

Par définition :

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions définies par les coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction considérée.

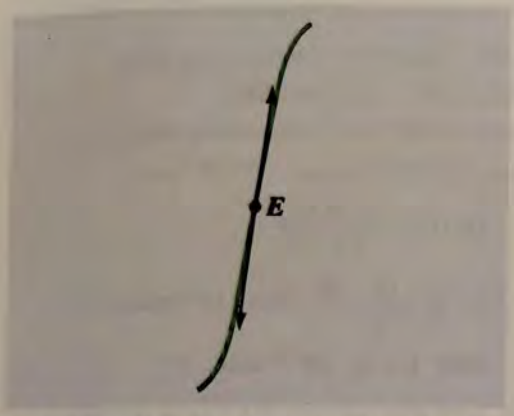
La réaction étudiée ici a pour équation :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O\ .$$

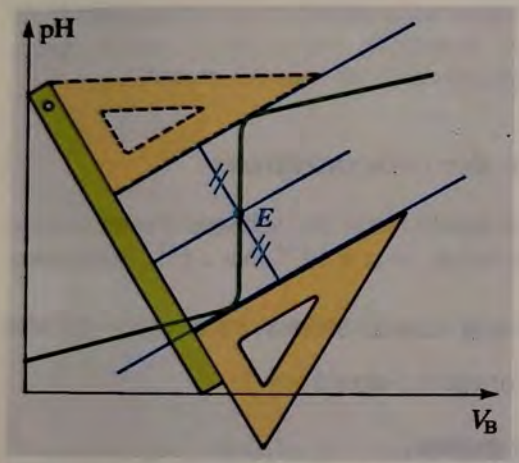
L'équivalence est donc obtenue lorsque la quantité d'ions OH^- ajoutés est égale à la quantité d'ions H_3O^+ initialement présents dans le bécher.

À l'équivalence : $n(OH^-)_{\text{ajoutés}} = n(H_3O^+)_{\substack{\text{initialement}\\ \text{présents}}}$.

www.biblio-sciences.org



5. *Le point d'équivalence est un point d'inflexion de la courbe* pH = $f(V_B)$.



6. *Détermination du point d'équivalence par la méthode des tangentes.*

Lors de l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte, la solution obtenue à l'équivalence est neutre : son pH est égal à 7 à 25 °C.

Soient respectivement C_A et V_A les concentration et volume de la solution d'acide chlorhydrique introduite dans le bécher et C_B et V_{B_E} les concentration et volume de la solution d'hydroxyde de sodium **introduite à l'équivalence.**

On peut écrire : $n(OH^-)_{\substack{\text{ajoutés à} \\ \text{l'équivalence}}} = C_B \cdot V_{B_E}$;

$$n(H_3O^+)_{\substack{\text{initialement} \\ \text{présents}}} = C_A \cdot V_A .$$

De ces égalités, on déduit la relation à l'équivalence :

$$\boxed{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E}}$$

Cette relation, dont nous venons de montrer la signification à partir de la réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et OH^-, nous servira de *définition stricte* de l'équivalence. Elle nous permettra, par exemple, connaissant C_A, V_A et V_{B_E}, de déterminer la concentration C_B d'une solution basique.

pH *à l'équivalence*

Étudions la composition de la solution à l'équivalence. Elle contient les ions Na^+, Cl^-, H_3O^+ et OH^-. Les ions Na^+ et Cl^- sont indifférents. Leur conservation s'écrit : $[Cl^-]_E = \dfrac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B_E}}$ et $[Na^+]_E = \dfrac{C_B \cdot V_{B_E}}{V_A + V_{B_E}}$.

Comme : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E}$,

il vient à l'équivalence : $[Cl^-]_E = [Na^+]_E$.

L'équation d'électroneutralité de la solution :

$$[H_3O^+]_E + [Na^+]_E = [Cl^-]_E + [OH^-]_E ,$$

se simplifie alors et s'écrit :

$$[H_3O^+]_E = [OH^-]_E \text{ , à l'équivalence.}$$

À l'équivalence, la solution est neutre : son pH vaut 7,0 à 25 °C.

À l'équivalence, la solution obtenue est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration :

$$C = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B_E}} .$$

Détermination du point équivalent

Le **point équivalent**, noté *E*, est le point de la courbe pH = $f(V_B)$ tel que :

$$V_B = V_{B_E} .$$

Nous venons de voir qu'à l'équivalence le pH est égal à 7 lors de la réaction d'une solution d'acide fort avec une solution de base forte. Nous pouvons donc déterminer directement V_{B_E} sur le graphe : pour pH = 7, on a $V_B = V_{B_E} \approx 20$ mℓ, valeur qui est bien en accord avec la relation $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E}$.

On peut démontrer que le point d'inflexion de la courbe correspond au point d'équivalence (*doc.* 5), ce qui permet de déterminer le point d'équivalence par la **méthode des tangentes** (*doc.* 6) :

— on trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence ;

— on trace ensuite une parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci ; son intersection avec la courbe pH = $f(V_B)$ définit le point équivalent *E*.

Dans la pratique, on vérifie : $pH_E \approx 7$ et $V_{B_E} \approx 20$ mℓ.

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Composition de la solution

Pour $V_B = 12$ mℓ, faire le bilan des espèces présentes dans la solution. Déterminer leurs concentrations.

La solution contient les ions Na^+, Cl^-, H_3O^+ et OH^-.
Les ions Na^+ et Cl^-, tous deux indifférents, subissent une simple dilution, d'où :

$$[Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 6{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1},$$

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 3{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Les ions H_3O^+ et OH^- réagissent suivant l'équation :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O.$$

Cette réaction pouvant être considérée comme totale, on a :

$$n(H_3O^+)_{\text{restants}} = n(H_3O^+)_{\text{initiaux}} - n(OH^-)_{\text{ajoutés}}.$$

Or :
$$[H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V_A + V_B},$$

d'où : $[H_3O^+] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$,

puis :
$$[OH^-] = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

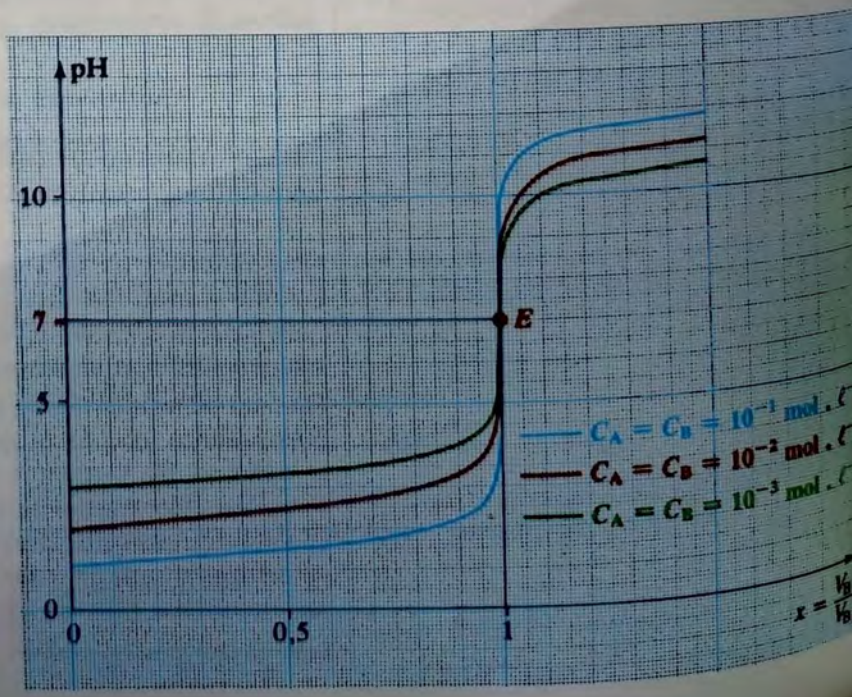
Connaissant $[H_3O^+]$, on peut calculer le pH de la solution :

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2{,}6,$$

valeur qui est en excellent accord avec celle trouvée expérimentalement.

1.3 *Étude de l'influence des concentrations*

Recommençons la manipulation en faisant réagir des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium toutes deux à 10^{-1} mol $\cdot \ell^{-1}$, puis toutes deux à 10^{-3} mol $\cdot \ell^{-1}$.
Afin de pouvoir comparer les différents résultats obtenus, traçons pH = $f(x)$ avec $x = \frac{V_B}{V_{B_E}}$ (*doc.* 7). L'équivalence correspond alors à $x = 1$.
L'étude des courbes ainsi tracées montre :
— qu'à l'équivalence, le pH est toujours égal à 7 ;
— que le « saut de pH » et la pente de la courbe pH = $f(x)$ diminuent autour du point E lorsque les concentrations des solutions diminuent. Nous verrons dans le prochain chapitre les conséquences de cette évolution sur les dosages.



7. *Étude de l'influence des concentrations sur l'allure du graphe* pH = $f(x)$, *avec* $x = \frac{V_B}{V_{B_E}}$. ▶

www.biblio-sciences.org

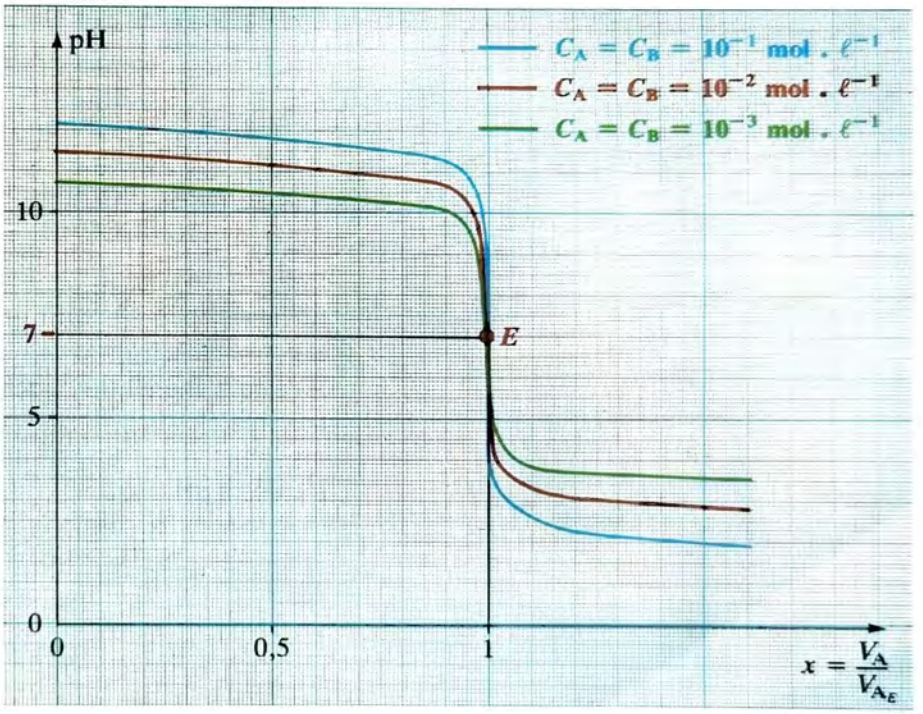
1.4 *Ajout d'une solution d'acide fort à une solution de base forte*

On peut étudier de la même façon l'évolution du pH d'une solution de base forte à laquelle on ajoute une solution d'acide fort.
Le *document* 8 présente les résultats obtenus lors de la réaction d'une solution d'acide nitrique sur une solution d'hydroxyde de potassium. Les courbes tracées correspondent à des solutions toutes deux de concentration égale à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}, puis à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, enfin à 10^{-3} mol . ℓ^{-1}.
L'équivalence, encore obtenue pour pH = 7, est telle que :

$$C_A \cdot V_{A_E} = C_B \cdot V_B .$$

Les conséquences de la dilution sont les mêmes que celles observées lorsque l'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide chlorhydrique.

8. *Évolution du* pH *lors de l'addition d'une solution d'acide nitrique à une solution d'hydroxyde de potassium. Influence des concentrations.* ►



APPLICATION

Composition de la solution

Pour un volume V_A = 16 mℓ et pour des solutions dont les concentrations initiales sont égales à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, faire le bilan des espèces présentes dans la solution ; déterminer leurs concentrations.

La solution contient les ions K^+, NO_3^-, H_3O^+ et OH^-.
Les ions K^+ et NO_3^-, tous deux indifférents, subissent une simple dilution, d'où :

$$[K^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 5{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ,$$

$$[NO_3^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 4{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Les ions H_3O^+ et OH^- réagissent suivant l'équation :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\ H_2O .$$

Cette réaction pouvant être considérée comme totale :

$$n(OH^-)_{\text{restants}} = n(OH^-)_{\text{initiaux}} - n(H_3O^+)_{\text{ajoutés}} .$$

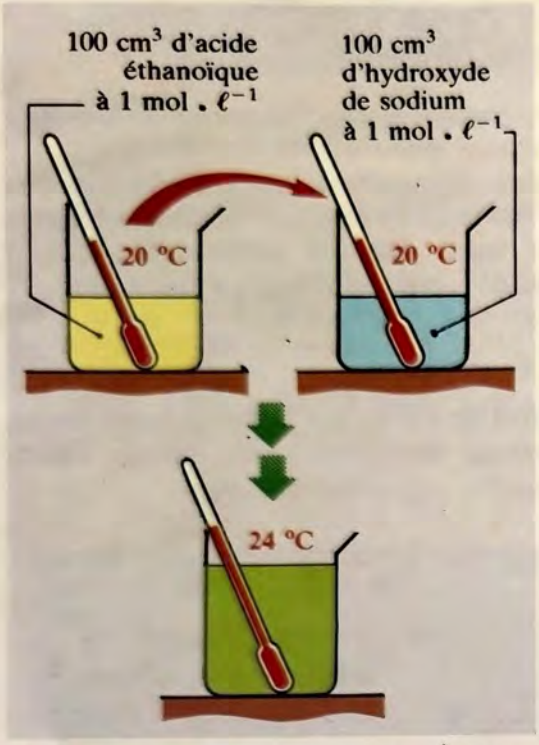
Or : $$[OH^-] = \frac{n(OH^-)}{V_A + V_B} ,$$

d'où : $$[OH^-] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 1{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ,$$

puis : $$[H_3O^+] \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Alors : pH = − log$[H_3O^+]$ ≈ 11, valeur qui est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement (pH = 10,9 pour x = 0,8).

www.biblio-sciences.org



9. *La réaction entre une solution d'acide faible et une solution de base forte est moins exothermique que lorsque l'acide est fort.*

2 Réaction entre un acide faible et une base forte en solution aqueuse

2.1 *Étude quantitative de la réaction*

Considérons la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide éthanoïque. Elle est **exothermique** (*doc.* 9), mais moins fortement que lorsque l'acide est fort.

- ***Nature de la réaction***

Versons dans un bécher un volume $V = 100$ cm³ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} et mesurons son pH. Nous trouvons **pH = 3,4**, de sorte que, pour cette solution initiale :

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

En négligeant les ions OH^-, ultraminoritaires, on a :

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

La quantité totale d'acide présent dans le bécher est donc :

$$n_0(CH_3COOH) = n(CH_3COOH) + n(CH_3COO^-),$$
$$n_0(CH_3COOH) = n(CH_3COOH) + n(H_3O^+),$$
$$n_0(CH_3COOH) = C_A \cdot V = 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}.$$

Cette acidité totale apparaît sous la forme de molécules CH_3COOH non dissociées et d'ions H_3O^+ (minoritaires dans le cas présent) : elle correspond à la concentration totale C_A.

À l'aide d'une pipette, ajoutons à cette solution un volume $v = 0,5$ cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,5$ mol . ℓ^{-1} et mesurons le nouveau pH après avoir homogénéisé le mélange. Nous trouvons à présent **pH = 4,3.**

Déterminons la composition du mélange ainsi préparé ; il contient de l'acide éthanoïque CH_3COOH ainsi que des ions CH_3COO^-, OH^-, H_3O^+ et Na^+.

On a : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol . ℓ^{-1},

d'où : $[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \approx 2 \cdot 10^{-10}$ mol . ℓ^{-1}.

Les ions Na^+ sont indifférents, d'où :

$$[Na^+] = \frac{0,5 \times 0,5}{100,5} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}.$$

Calculons la quantité d'ions OH^- introduits dans le bécher. Elle est égale à la quantité d'ions Na^+, soit :

$$\mathbf{n_0(OH^-) = n(Na^+) = 0,5 \times 0,5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Après mélange, la quantité d'ions OH^- dans la solution est très faible :

$$n(OH^-) = (V + v) \cdot [OH^-] \approx 100,5 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-10},$$

soit : $$\mathbf{n(OH^-) \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}}.$$

On en conclut que la **quasi-totalité des ions OH^- introduits a réagi avec la solution acide.** Écrivons l'équation d'électroneutralité :

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+],$$

soit, en négligeant $[OH^-]$, les ions OH^- étant ultraminoritaires :

$$[CH_3COO^-] \approx [Na^+] + [H_3O^+],$$

www.biblio-sciences.org

d'où, en considérant les quantités de matière de ces trois espèces :

$$n(CH_3COO^-) = n(Na^+) + n(H_3O^+) .$$

On a vu que :

$$\boldsymbol{n(Na^+) = n_0(OH^-)} ,$$

où $n_0(OH^-)$ désigne la quantité d'ions introduits dans le bécher.
On en déduit la relation :

$$\boldsymbol{n(CH_3COO^-) = n_0(OH^-) + n(H_3O^+)} .$$

Or : $n_0(OH^-) \approx 2{,}5\ 10^{-4}$ mol . ℓ^{-1} ,

et : $n(H_3O^+) = (V + v) . [H_3O^+]$,

soit : $n(H_3O^+) \approx 100{,}5 . 10^{-3} \times 5 . 10^{-5} \approx 5 . 10^{-6}$ mol .

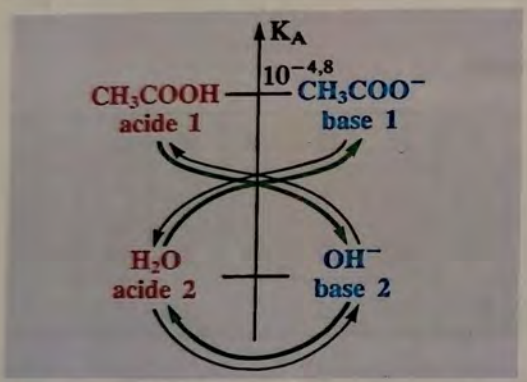
On peut donc, dans la relation ci-dessus, négliger $n(H_3O^+)$ devant $n_0(OH^-)$, et écrire :

$$\boldsymbol{n(CH_3COO^-) \approx n_0(OH^-) \approx 2{,}5 . 10^{-4}\ mol} .$$

La quantité d'ions éthanoate CH_3COO^- présents est égale à la quantité d'hydroxyde de sodium introduit. Chaque ion CH_3COO^- formé l'est à partir d'une molécule d'acide éthanoïque. On peut donc considérer que les ions hydroxyde OH^- réagissent quasi totalement (*doc.* 10) sur l'acide éthanoïque, selon la réaction d'équation-bilan :

$$\boldsymbol{CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O} ,$$

qui est la réaction inverse de celle de l'eau sur les ions éthanoate (voir *chapitre* 7, *p.* 117).



10. *La réaction de* CH_3COOH *avec* OH^- *est quasi totale (→) ; en revanche, la protonation de* CH_3COO^- *est très limitée (⇄).*

Remarques

• Dans la solution d'acide éthanoïque coexistent deux équilibres :

— l'équilibre d'ionisation de l'acide :

$$AH + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+ ; \qquad (a)$$

— l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

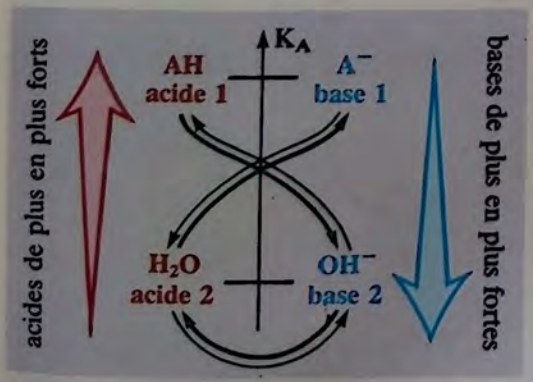
$$H_3O^+ + OH^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\ H_2O . \qquad (b)$$

Lorsque l'on ajoute des ions hydroxyde OH^- à la solution, ceux-ci réagissent en fait avec l'acide le plus fort, c'est-à-dire l'ion H_3O^+, suivant la réaction 1 de l'équilibre (*b*).
Les ions H_3O^+ étant consommés, l'équilibre (*a*) est alors déplacé dans le sens 1. L'équation :

$$\boldsymbol{AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O}$$

représente donc, en fait, le **bilan** de ces deux réactions successives.

• L'approximation qui consiste à négliger $n(H_3O^+)$ devant $n_0(OH^-)$ est d'autant meilleure que la quantité d'hydroxyde de sodium introduite est plus grande.



11. *La réaction d'un acide* AH *avec la base* OH^- *est d'autant plus totale que la constante* K_A *du couple* AH/A^- *est grande (→). Inversement, la protonation de la base* A^- *est d'autant plus importante que* K_A *est faible (⇄).*

• *Généralisation*

L'action d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible AH peut être considérée **globalement** comme l'action des ions hydroxyde OH^- sur les molécules d'acide AH (*doc.* 11).
L'équation-bilan de cette réaction s'écrit alors :

$$\underset{\text{acide 1}}{AH} + \underset{\text{base 2}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\text{base 1}}{A^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_2O} .$$

Dès que l'on peut négliger $[H_3O^+]$ et tant qu'il reste de l'acide AH, on a :

$$\boxed{n_0(OH^-) \approx n(A^-)}$$

www.biblio-sciences.org

Cette relation indique que la réaction entre AH et OH^- peut être considérée comme **quasi totale** ; c'est alors la **réaction prépondérante**. $n(A^-)$ désigne la quantité d'ions A^- présents dans la solution ; c'est aussi la quantité d'acide AH qui a disparu.

Nous supposerons dans la suite que ces résultats restent valables. Ils sont d'autant mieux vérifiés que l'acide faible considéré n'est pas trop faible ; aussi nous limiterons-nous dans les applications à des acides faibles tels que $K_A > 10^{-10}$, c'est-à-dire tels que $pK_A < 10$.

2.2 *Évolution du pH au cours de la réaction*

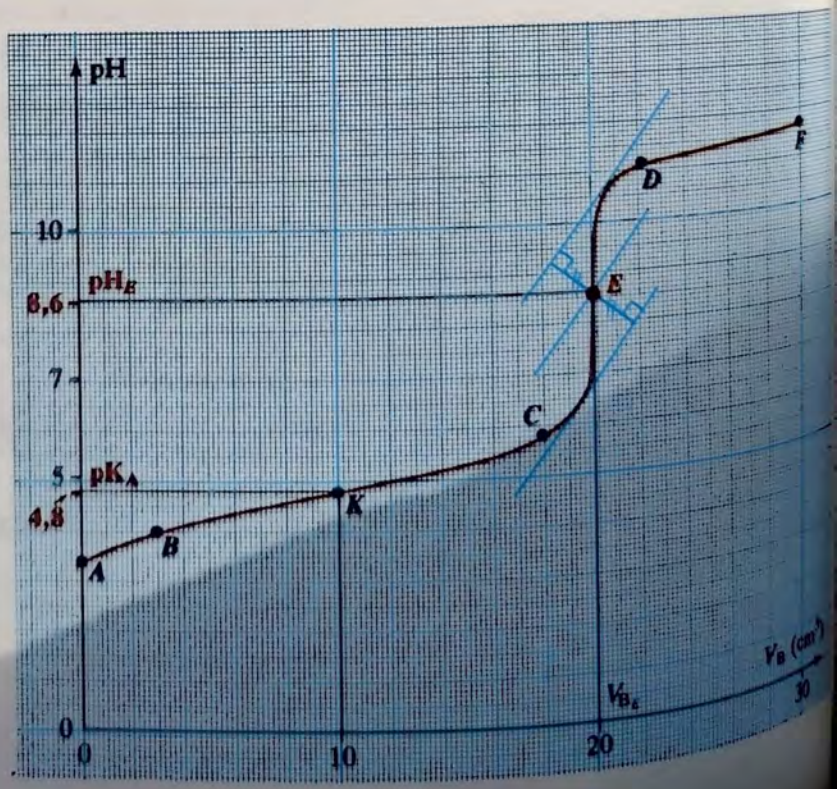
• *Étude expérimentale*

Reprenons le dispositif expérimental utilisé précédemment (*doc.* 3, *p.* 161) en remplaçant, dans le bécher, la solution d'acide chlorhydrique par une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} . Ajoutons progressivement la solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} et relevons, après chaque ajout, le pH de la solution.

Les résultats obtenus sont les suivants :

V_B (cm³)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18,5
pH	3,4	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,15	5,4	5,75	5,9
V_B (cm³)	19	19,5	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
pH	6,1	6,4	8,6	10,4	10,7	10,9	11	11,3	11,5	11,6	11,7

Ces valeurs nous permettent de tracer le graphe pH = $f(V_B)$ (*doc.* 12).



12. *Courbe* pH = $f(V_B)$ *lorsque l'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à* 10^{-2} mol . ℓ^{-1} *à une solution d'acide éthanoïque à* 10^{-2} mol . ℓ^{-1} . ▶

www.biblio-sciences.org

• ***Principales caractéristiques du graphe*** **pH = $f(V_B)$**

Comme celle obtenue pour l'acide chlorhydrique, la courbe tracée pour l'acide éthanoïque est croissante ; elle peut être décomposée en **quatre** parties :

— une première partie ***AB*** ($0 < V_B \leqslant 3$ cm^3), où le pH croît assez nettement lorsqu'on ajoute la solution d'hydroxyde de sodium : ce domaine correspond à la présence non négligeable d'ions H_3O^+ dus à l'ionisation initiale de l'acide ;

— une deuxième partie ***BC*** (3 cm^3 $\leqslant V_B \leqslant$ 18 cm^3), où le pH varie peu, la courbe étant quasiment rectiligne ;

— une troisième partie ***CD*** (aux environs de $V_B = 20$ cm^3), où l'on observe une brusque variation de pH, moins importante cependant que pour la solution d'acide chlorhydrique : ce domaine correspond à la brusque accumulation d'ions OH^- qui, initialement *ultraminoritaires*, deviennent *majoritaires* ;

— une quatrième partie ***DF*** ($V_B \geqslant 22$ cm^3), où le pH varie peu, la courbe tendant vers une asymptote horizontale : dans ce domaine, les ions OH^- ajoutés s'accumulent, de sorte que le pH tend vers celui de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée.

Nous constatons par ailleurs que la courbe pH = $f(V_B)$ change deux fois de concavité : elle présente donc deux points d'inflexion. Étudions les propriétés de la solution en ces deux points.

• ***Équivalence***

Définition ; conséquences

La définition générale de l'équivalence a été donnée précédemment (*p.* 162).

La réaction étudiée ayant pour équation :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O ,$$

l'équivalence est obtenue lorsque la quantité $n_E(OH^-)$ d'ions hydroxyde OH^- ajoutés est égale à la quantité totale $n_0(CH_3COOH)$ d'acide éthanoïque initialement introduit dans le bécher :

$$n_E(OH^-)_{ajoutés} = n_0(CH_3COOH) = n_{in}(CH_3COOH) + n_{in}(CH_3COO^-) .$$

On peut également dire qu'à l'équivalence la quantité de protons que peuvent capter les ions hydroxyde est égale à la quantité de protons susceptibles d'être cédés par l'acide éthanoïque.
Soient C_A et V_A les concentration et volume de la solution d'acide éthanoïque introduite dans le bécher et C_B et V_{B_E} les concentration et volume de la solution d'hydroxyde de sodium **introduite à l'équivalence.**
La quantité totale d'acide éthanoïque initialement introduit est :

$$n_0(CH_3COOH) = C_A \cdot V_A ;$$

la quantité d'ions hydroxyde ajoutés à l'équivalence est :

$$n_E(OH^-)_{ajoutés} = C_B \cdot V_{B_E} .$$

La relation : $n_E(OH^-)_{ajoutés} = n_0(CH_3COOH)$

donne alors : $\boxed{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E}}$

Cette relation nous permettra, par exemple, connaissant C_B, V_A et V_{B_E}, de déterminer la concentration C_A de la solution d'acide.

www.biblio-sciences.org

Remarque

Lors de sa mise en solution, l'acide éthanoïque pur CH_3COOH réagit avec l'eau (voir chapitre 7) suivant l'équation : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$.

L'acide éthanoïque initialement introduit se retrouve donc soit sous la forme CH_3COOH, soit sous la forme CH_3COO^-, d'où : $C_A = [CH_3COO^-]_{in} + [CH_3COOH]_{in}$.

Comme, dans la solution initiale : $[CH_3COO^-]_{in} = [H_3O^+]_{in}$, on peut écrire :

$$C_A = [H_3O^+]_{in} + [CH_3COOH]_{in} .$$

Le produit $C_A \cdot V_A$ est donc la quantité totale d'acide introduit, c'est-à-dire la quantité totale d'acide CH_3COOH et d'acide H_3O^+ présents initialement dans le bécher (voir *paragraphe* 2.1).

Détermination du point d'équivalence

La méthode des tangentes (voir *p.* 163) permet d'accéder aux coordonnées du point d'équivalence *E*, point d'inflexion de la courbe :

$$V_{B_E} \approx 20 \text{ m}\ell \quad \text{et} \quad pH_E \approx 8{,}6 .$$

La valeur trouvée pour V_{B_E} est bien en accord avec la relation :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E} .$$

En revanche, nous constatons que le pH du point d'équivalence est, cette fois, supérieur à 7 : **la solution à l'équivalence est basique.** Justifions cette valeur.

pH *au point d'équivalence ; conséquences*

À l'équivalence, pH = 8,6 ; pour justifier cette valeur correspondant à une solution faiblement basique, analysons la composition de la solution en *E*.

La solution obtenue à l'équivalence résulte d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'hydroxyde de sodium en solution dans l'eau. Nous avons établi que la réaction, d'équation-bilan :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O ,$$

est quasi totale. Nous en déduisons que **la solution obtenue à l'équivalence** est une solution d'éthanoate de sodium de concentration :

$$C = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B_E}} .$$

Une telle solution a déjà été étudiée, *p.* 118 : c'est **une solution basique.**

APPLICATION

Étude de la solution à l'équivalence

Calculer la concentration de chacune des espèces présentes dans la solution à l'équivalence.

La solution contient de l'acide éthanoïque CH_3COOH et des ions CH_3COO^-, Na^+, H_3O^+ et OH^- .

- **Ions H_3O^+ et OH^-**

La concentration des ions H_3O^+ et OH^- se déduit du pH :

$$[H_3O^+]_E = 10^{-pH} = 2{,}5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ;$$
$$[OH^-]_E = 10^{-(14-pH)} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

- **Ions Na^+**

Les ions Na^+ sont indifférents ; ils subissent une dilution :

$$[Na^+]_E = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

- **Acide éthanoïque CH_3COOH, ion CH_3COO^-**

À l'équivalence, on a introduit autant d'ions hydroxyde OH^- qu'on avait introduit de molécules d'acide éthanoïque pour préparer la solution étudiée. La réaction :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

étant la réaction prépondérante, il reste à l'équivalence la même quantité d'ions OH^- que de molécules CH_3COOH qui n'ont pas réagi, donc :

$$[CH_3COOH]_E \approx [OH^-]_E \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[CH_3COO^-]_E + [OH^-]_E = [Na^+]_E + [H_3O^+]_E .$$

Étant donné les valeurs de $[OH^-]_E$ et de $[H_3O^+]_E$, on peut les négliger par rapport à $[Na^+]_E$ et $[CH_3COO^-]_E$:

$$[CH_3COO^-]_E \approx [Na^+]_E \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Ces calculs confirment que la solution à l'équivalence est une solution d'éthanoate de sodium de concentration :

$$C = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

www.biblio-sciences.org

En résumé, l'équation-bilan :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

traduit l'action de la base OH^- sur l'acide éthanoïque.

- Pour tout point de la partie ***BE*** du graphe, on a :

$$[Na^+] \approx [CH_3COO^-] .$$

- Pour les points de la partie ***AB*** du graphe, on peut écrire :

$$[Na^+] + [H_3O^+] \approx [CH_3COO^-] ,$$

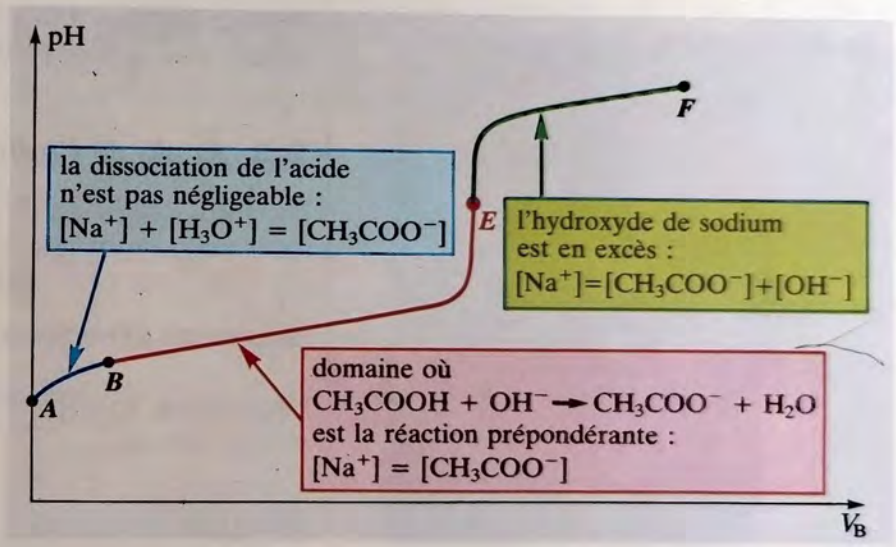
les ions H_3O^+ dus à l'ionisation initiale de l'acide éthanoïque n'étant pas négligeables par rapport aux ions Na^+.

- Pour les points de la partie ***EF***, l'hydroxyde de sodium a été introduit en excès, aussi les ions OH^- ne sont-ils plus négligeables. Nous écrivons alors :

$$[Na^+] \approx [CH_3COO^-] + [OH^-] .$$

Le *document* 13 résume ces trois résultats, très utiles pour l'étude de la composition d'une solution résultant du mélange d'une solution d'acide faible avec une solution de base forte.

13. *Équations d'électroneutralité simplifiées suivant la valeur de V_B.* ▶



Généralisation :

D'une façon générale, lors de la réaction entre une solution d'acide faible et une solution de base forte, la solution obtenue à l'équivalence est basique. À 25 °C, son pH est supérieur à 7.

- ***Demi-équivalence***

À la demi-équivalence, il a été versé un volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium tel que :

$$V_B = \frac{V_{BE}}{2} .$$

Étudions la composition de la solution en ce point, qui est un point d'inflexion de la courbe $pH = f(V_B)$.

Au point de demi-équivalence, on peut considérer que la moitié de la quantité d'acide éthanoïque introduite au départ a réagi suivant l'équation :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O .$$

www.biblio-sciences.org

Lors de l'action d'une solution d'acide faible AH sur une solution de base forte :
— le pH à l'équivalence est supérieur à 7 ;
— le pH à la demi-équivalence est égal au pK_A du couple AH/A^- .

Les concentrations en acide éthanoïque restant et en ions éthanoate formés sont donc égales.

À la demi-équivalence :

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] .$$

Donc, la relation : $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ se simplifie :

À la demi-équivalence :

$$\boxed{pH = pK_A}$$

Sur le graphe, on lit pH ≈ 4,8 , qui est bien la valeur du pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^-.
Nous aurons l'occasion, dans de nombreux exercices, d'utiliser cette propriété pour déterminer le pK_A d'un couple acide/base.

Sur le graphe pH = $f(V_B)$, on constate que le pH varie peu autour du point de demi-équivalence : nous verrons dans le *chapitre* 10 que, dans ce domaine, la solution est une **solution tampon** présentant d'intéressantes propriétés.

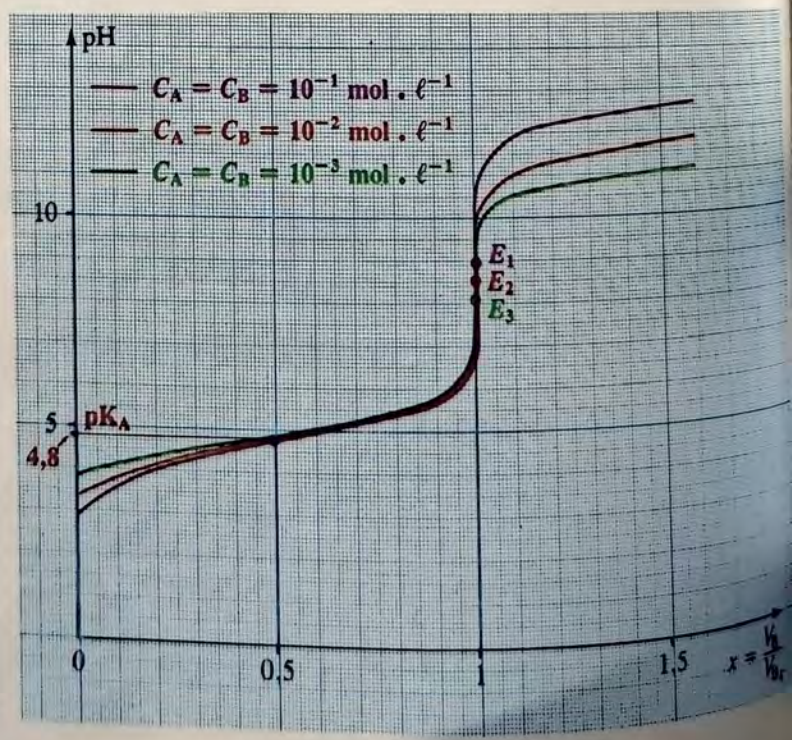


14. *L'effervescence de ce comprimé de vitamine C résulte de l'action de l'acide ascorbique sur l'ion hydrogénocarbonate (voir exercice 2, p. 179).*

2.3 *Étude de l'influence des concentrations*

Reprenons l'étude expérimentale de l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium sur une solution d'acide éthanoïque, les solutions étant toutes deux, soit à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} , soit à 10^{-3} mol . ℓ^{-1} . Comme précédemment, pour comparer les différents résultats obtenus, traçons pH = $f(x)$, avec $x = \frac{V_B}{V_{B_E}}$.

L'équivalence correspond dans ce cas à $x = 1$ et la demi-équivalence à $x = 0,5$ (*doc.* 15).



15. *Influence des concentrations lors de l'action d'une base forte sur un acide faible en solution aqueuse.* ▶

www.biblio-sciences.org



16. *L'acide citrique contenu dans le citron réagit avec les ions hydrogénocarbonate présents dans cette eau minérale : des bulles de dioxyde de carbone se dégagent* (*voir* exercice 2, p.179).

C (mol . ℓ^{-1}) \ pK_A	1	2	3	4
10^{-1}	1,2	1,6	2,0	2,5
$5 . 10^{-2}$	1,5	1,75	2,2	2,7
10^{-2}	2,05	2,2	2,6	3,0
$5 . 10^{-3}$	2,35	2,45	2,75	3,2
10^{-3}	3,0	3,05	3,2	3,6

17. *Valeurs du* pH *en fonction de C et de* pK_A *pour des solutions d'acides peu faibles.*
Seules les solutions correspondant à la zone colorée en jaune sont susceptibles de donner $pH = pK_A$ *à la demi-équivalence.*

L'étude des courbes ainsi tracées montre que :
— au départ ($x \leqslant 0,3$), les courbes sont incurvées, contrairement à ce que nous avions observé pour un acide fort ;
— autour du point de demi-équivalence K, les courbes coïncident, car toutes les solutions ont un pH égal au pK_A pour $x = 0,5$;
— le pH de l'équivalence dépend de la dilution ; tout en restant supérieur à 7, il est d'autant plus proche de 7 que les solutions sont diluées ;
— le saut de pH au voisinage de l'équivalence diminue lorsque les concentrations des solutions diminuent.

Remarque

Pour des solutions très diluées, l'allure des courbes est très différente. Ainsi, pour une solution d'acide éthanoïque à 10^{-5} mol . ℓ^{-1}, le pH initial est égal à 5,2 ; il est donc impossible de trouver pH = 4,8 à la demi-équivalence. La dilution favorisant l'ionisation de l'acide éthanoïque, on n'a pas à la demi-équivalence :

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COOH] \text{ , mais } [CH_3COO^-] > [CH_3COOH] .$$

C'est la raison pour laquelle, à la demi-équivalence : $pH > pK_A$.

2.4 *Étude de l'influence de la nature d'un acide*

• *Cas des acides peu faibles*

Considérons une solution d'acide dichloroéthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} dont le **pK_A vaut 1,25 ;** cette solution a initialement un **pH** de **2,1**. Il est évident que, pour un tel acide, à la demi-équivalence on a $pH > pK_A$.
L'acide dichloroéthanoïque est nettement ionisé en solution aqueuse :

$$CHCl_2COOH + H_2O \rightleftharpoons CHCl_2COO^- + H_3O^+ .$$

La concentration $[H_3O^+]$ n'étant plus négligeable par rapport aux autres concentrations, nous devons écrire :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [CHCl_2COO^-] .$$

Comme :
$$\frac{C_A . V_A}{V_A + V_B} = [CHCl_2COO^-] + [CHCl_2COOH]$$

et :
$$[Na^+] = \frac{C_A . V_A}{2(V_A + V_B)} \text{ à la demi-équivalence,}$$

il vient :
$$[CHCl_2COO^-] = \frac{C_A . V_A}{2(V_A + V_B)} + [H_3O^+]$$

et :
$$[CHCl_2COOH] = \frac{C_A . V_A}{2(V_A + V_B)} - [H_3O^+] .$$

Dans ce cas, à la demi-équivalence, on a :

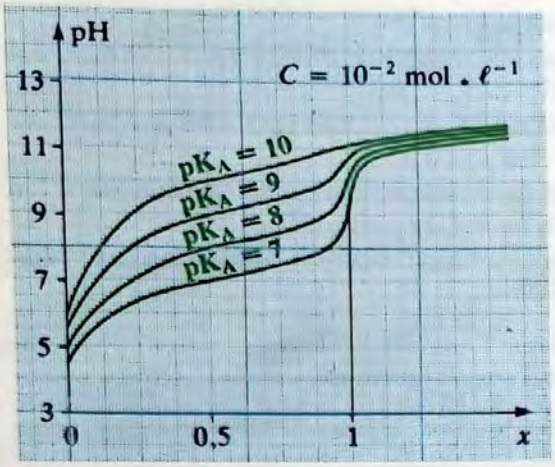
$$[CHCl_2COO^-] > [CHCl_2COOH] \quad \text{et} \quad pH > pK_A .$$

Lorsque la solution est diluée, l'ionisation de l'acide est favorisée et, à la demi-équivalence, on a de nouveau $[CHCl_2COO^-] > [CHCl_2COOH]$.

Aussi, pour des acides peu faibles et (ou) trop dilués, nous ne pouvons pas écrire $pH = pK_A$ à la demi-équivalence.

Le *document* 17 donne le pH de solutions d'acides de concentration C en fonction du pK_A du couple acide/base considéré. Seules les solutions d'acides assez faibles et (ou) suffisamment concentrées ont un pH initial inférieur au pK_A et sont donc susceptibles d'avoir un pH égal au pK_A à la demi-équivalence.

www.biblio-sciences.org



18. *Plus les acides sont faibles, moins le « saut de pH » à l'équivalence est important.*



19. *L'ammonitrate, ou nitrate d'ammonium, est l'un des engrais les plus couramment utilisés ; on le prépare par action d'un acide fort, l'acide nitrique, sur une base faible, l'ammoniac.*

- ***Cas des acides très faibles***

Pour les acides très faibles, la courbe pH = $f(V_B)$ ne présente presque plus de saut de pH à l'équivalence. L'équivalence est alors difficile à déterminer : nous verrons que de tels acides (*doc.* 18) sont difficilement dosables par pH-métrie ou par l'emploi d'indicateurs colorés.

3 Réaction entre un acide fort et une base faible en solution aqueuse

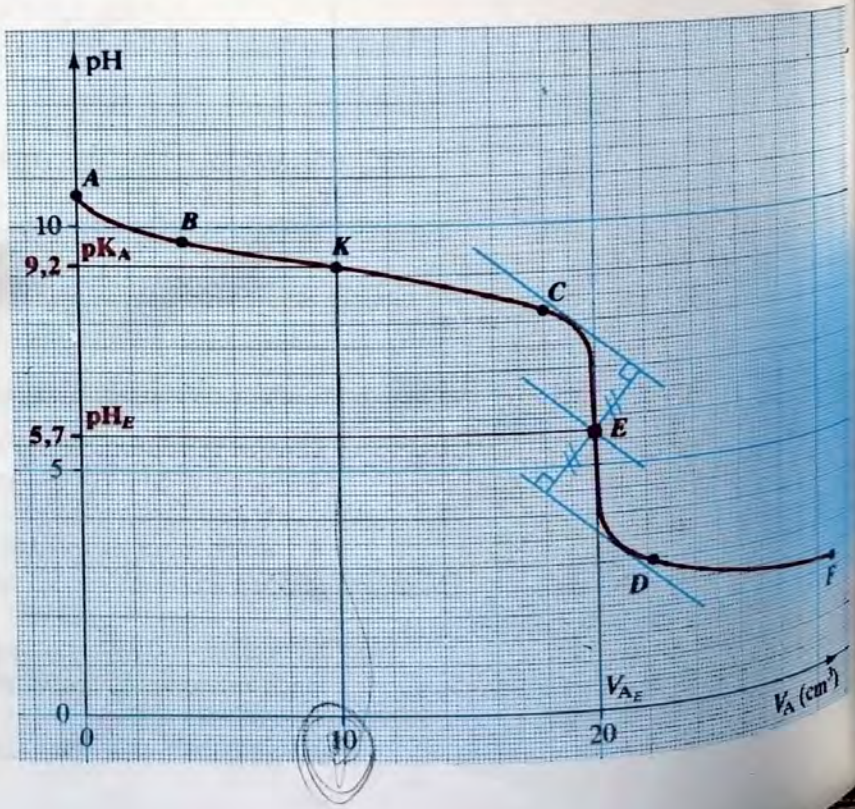
3.1 *Étude expérimentale ; évolution du pH au cours de la réaction*

Dans 20 cm³ d'une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'ammoniac, ajoutons une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} d'acide chlorhydrique et relevons le pH après chaque ajout. Les résultats obtenus nous permettent de tracer pH = $f(V_A)$ (*doc.* 20).

3.2 *Caractéristiques du tracé*

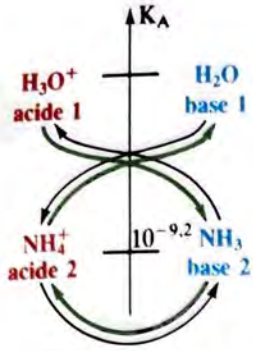
La courbe pH = $f(V_A)$ présente également quatre parties distinctes : *AB*, *BC*, *CD* et *DF*. Le pH varie d'abord nettement (***AB***), puis peu : la courbe est quasi rectiligne (***BC***) ; la partie ***CD*** correspond à une brusque variation de pH, tandis que, dans la partie ***DF***, la courbe tend vers une asymptote horizontale.
La courbe présente deux points d'inflexion : en *E*, point d'équivalence, et en *K*, point de demi-équivalence.
En utilisant la méthode des tangentes, nous déterminons les coordonnées du point *E* ; celles du point *K* sont alors immédiates :

- ***à l'équivalence :*** $V_{A_E} \approx 20$ mℓ , $pH_E \approx 5{,}7$;
- ***à la demi-équivalence :*** $V_{A_K} \approx 10$ mℓ , $pH_K \approx 9{,}2$.

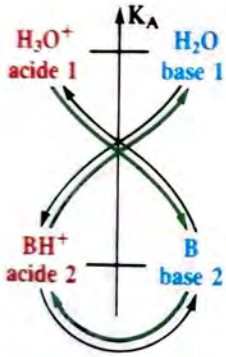


20. *Courbe pH = $f(V_A)$ lorsque l'on ajoute une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} à une solution d'ammoniac de même concentration.* ▶

www.biblio-sciences.org



21. *L'action de l'acide H_3O^+ sur la base NH_3 est* **quasi totale** *(—), alors que la dissociation de NH_4^+ est très limitée (—).*



22. *La réaction d'une base B avec l'acide H_3O^+ est d'autant plus totale que la constante K_A du couple BH^+/B est faible (—) ; inversement, la dissociation de l'acide BH^+ est d'autant plus importante que la constante K_A est grande (—).*



23. *L'action d'une solution d'acide chlorhydrique sur cette roche donne un dégagement de dioxyde de carbone : cette roche contient du carbonate de calcium ; c'est du calcaire (voir exercice 3, p. 179).*

3.3 *Interprétation des résultats*

- ***Nature de la réaction***

La réaction étudiée fait intervenir deux couples acide/base :
— le couple H_3O^+/H_2O ;
— le couple NH_4^+/NH_3 .

La réaction observée fait agir l'acide le plus fort, H_3O^+, sur la base la plus forte présente dans la solution, NH_3 (*doc.* 21). D'où l'équation :

$$\underset{\text{base 2}}{NH_3} + \underset{\text{acide 1}}{H_3O^+} \longrightarrow \underset{\text{acide 2}}{NH_4^+} + \underset{\text{base 1}}{H_2O} .$$

Cette réaction est l'inverse de la réaction de l'acide NH_4^+ sur la base H_2O, réaction étudiée dans le *chapitre 7* (*p.* 123).
Cette réaction étant quasi totale, pour tout point de ***BE*** on a :

$$[NH_4^+] \approx [Cl^-] .$$

APPLICATION

Nature de la réaction étudiée

Étudier la composition du système précédent pour $V_A = 8$ mℓ . Conclure.

La solution contient de l'ammoniac NH_3 et des ions Cl^-, NH_4^+, OH^- et H_3O^+ . Pour $V_A = 8$ mℓ , nous avons trouvé pH ≈ 9,4, d'où :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ,$$
$$[OH^-] \approx 2{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Les ions chlorure Cl^- sont indifférents ; ils ne subissent qu'une dilution :

$$[Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = 2{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

L'équation d'électroneutralité :

$$[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+] ,$$

se simplifie, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ étant négligeables par rapport à $[Cl^-]$ et $[NH_4^+]$.

Alors : $[Cl^-] \approx [NH_4^+] \approx 2{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

La quantité d'ions NH_4^+ formés est égale à la quantité d'ions Cl^- introduits : il est apparu autant d'ions NH_4^+ qu'il a été introduit d'ions H_3O^+.
L'équation-bilan de cette réaction s'écrit donc bien :

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O .$$

- Pour les points de la partie ***AB***, les ions OH^- provenant de l'ionisation de l'ammoniac NH_3 ne sont pas négligeables par rapport aux ions Cl^- . On a alors la relation :

$$[NH_4^+] \approx [Cl^-] + [OH^-] .$$

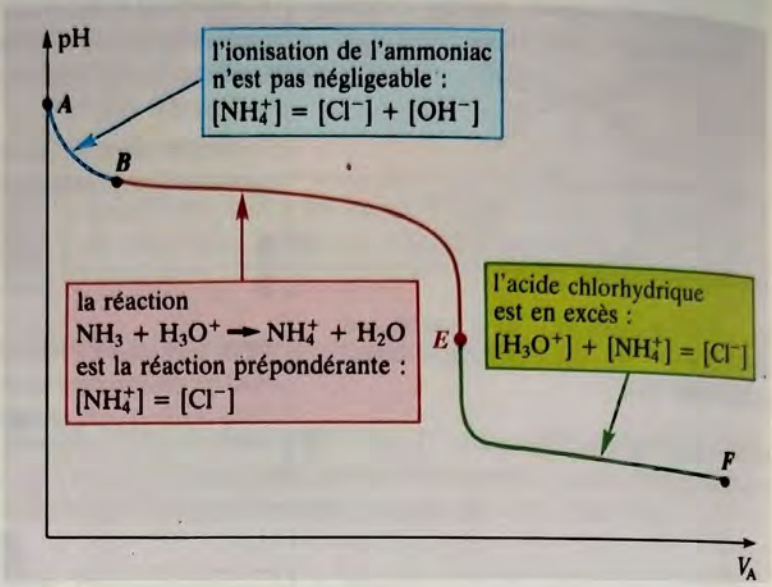
- Pour les points de la partie ***EF***, la solution d'acide chlorhydrique a été introduite en excès ; les ions H_3O^+ ne sont donc plus négligeables par rapport aux ions NH_4^+ , d'où :

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] \approx [Cl^-] .$$

www.biblio-sciences.org

Ces résultats sont résumés dans le *document* ci-dessous.

24. *Équations d'électroneutralité simplifiées suivant la valeur de V_A.* ▶





25. *Dans ces pastilles d'engrais effervescent soluble, une réaction acido-basique provoque un dégagement de dioxyde de carbone. Ces pastilles contiennent des ions hydrogénocarbonate* HCO_3^- .

• *Équivalence*

À l'équivalence, les réactifs, ici NH_3 et H_3O^+, ont été mélangés en proportions stœchiométriques : la quantité de protons susceptibles d'être captés par la base NH_3 est égale à la quantité de protons apportés par l'acide H_3O^+ .
En notant C_B et V_B les concentration et volume de la solution basique et C_A et V_{A_E} les concentration et volume de la solution acide versée à l'équivalence, on a :

$$n(NH_3)_{\substack{\text{initialement}\\ \text{introduits}}} = n(H_3O^+)_{\substack{\text{ajoutés}\\ \text{à l'équivalence}}} .$$

Donc, à l'équivalence :

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{A_E}$$

Cette relation nous permettra, par exemple, connaissant C_A, V_B et V_{A_E}, de déterminer la concentration de la solution basique C_B.
À l'équivalence, pH = 5,7 : **la solution est acide.**
En effet, la réaction d'équation :

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$

étant quasi totale, on peut considérer que la solution obtenue à l'équivalence est une solution de chlorure d'ammonium de concentration :

$$C = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{A_E}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} .$$

Nous avons vu, dans le *chapitre* 7, *p.* 114, qu'une telle solution est acide.

Ce résultat est général : lors de l'action d'un acide fort sur une base faible, la solution obtenue à l'équivalence est acide. À 25 °C, son pH est inférieur à 7.

www.biblio-sciences.org

Lors de l'action d'une solution de base faible B sur une solution d'acide fort :
— le pH à l'équivalence est inférieur à 7 ;
— le pH à la demi-équivalence est égal au pK_A du couple BH^+/B.

• ***Demi-équivalence***

Au point de demi-équivalence, la moitié de la quantité d'ammoniac introduite au départ a été transformée en ions ammonium, donc :

$$[NH_3] = [NH_4^+] .$$

Alors, la relation $pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ se simplifie :

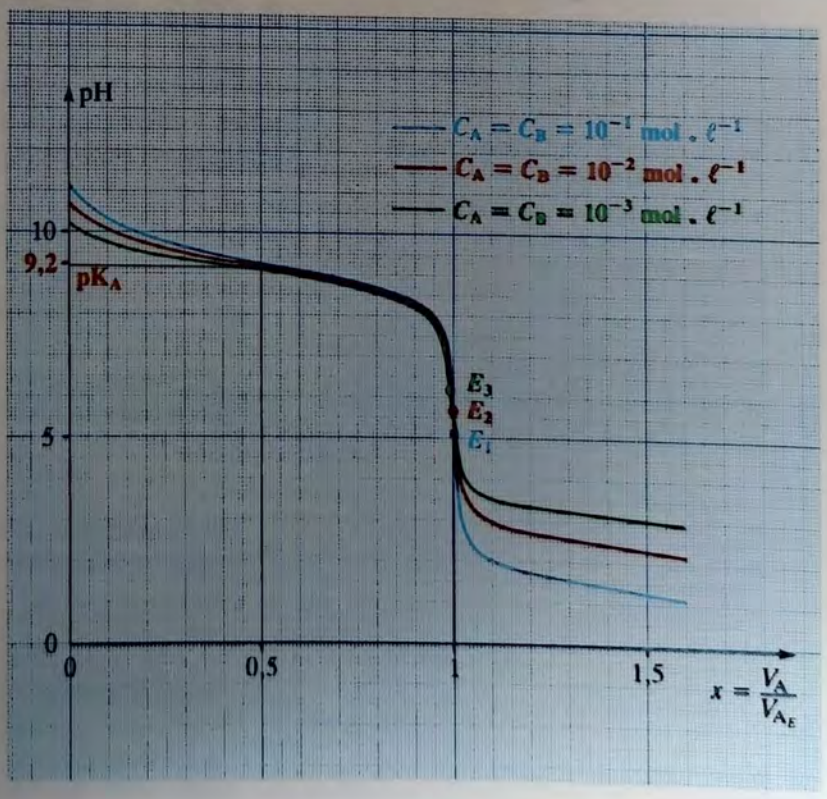
À la demi-équivalence :

$$pH = pK_A .$$

Cette relation justifie la valeur 9,2 effectivement trouvée. Notons à nouveau que le pH varie peu autour du point de demi-équivalence : nous verrons dans le *chapitre* 10 que la solution est une **solution tampon.**

3.4 *Influence des concentrations et de la nature de la base*

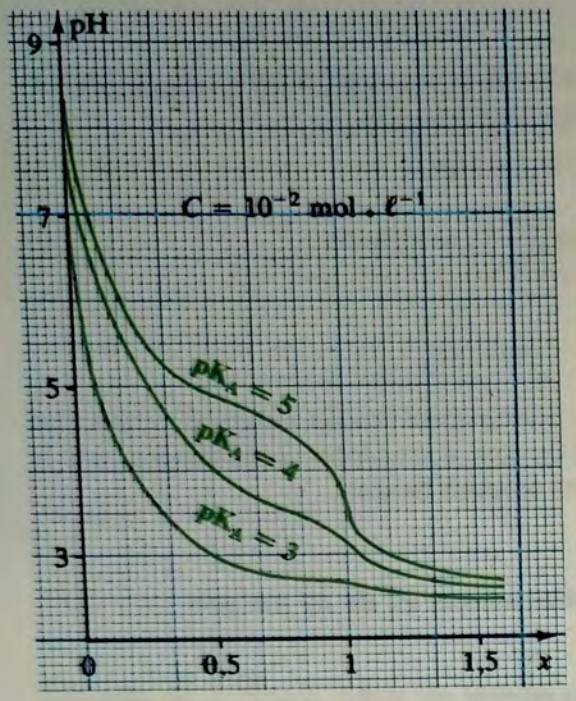
• Nous avons tracé (*doc.* 26) les graphes $pH = f(x)$, avec $x = \frac{V_A}{V_{A_E}}$ pour des solutions à 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol . ℓ^{-1} . Les conclusions sont analogues à celles dégagées à propos de l'action d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible (voir *paragraphe* 2.3) ; en particulier, toutes les courbes passent par $pH = pK_A$ pour $x = 0,5$.



28. *Influence des concentrations lors de l'action d'un acide fort sur une base faible en solution aqueuse.* ▶

• Pour les bases trop fortes (pK_A du couple acide/base élevé) et (ou) très diluées, la relation $pH = pK_A$ à la demi-équivalence n'est pas exacte.
Ainsi, une solution à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} de diphénylamine $(C_6H_5)_2NH$ a un pH égal à 12, alors que le pK_A du couple $(C_6H_5)_2NH_2^+/(C_6H_5)_2NH$ est égal à 13.

www.biblio-sciences.org



27. *Plus les bases sont faibles, moins le « saut de pH » à l'équivalence est important.*

L'addition d'une solution d'acide chlorhydrique à cette solution basique ne pourra qu'en abaisser le pH. Les bases peu faibles ou en solutions très diluées sont nettement protonées ; aussi n'a-t-on plus, à la demi-équivalence :

$$[BH^+] = [B] ,$$

mais :

$$[BH^+] > [B] \quad \text{et} \quad pH < pK_A .$$

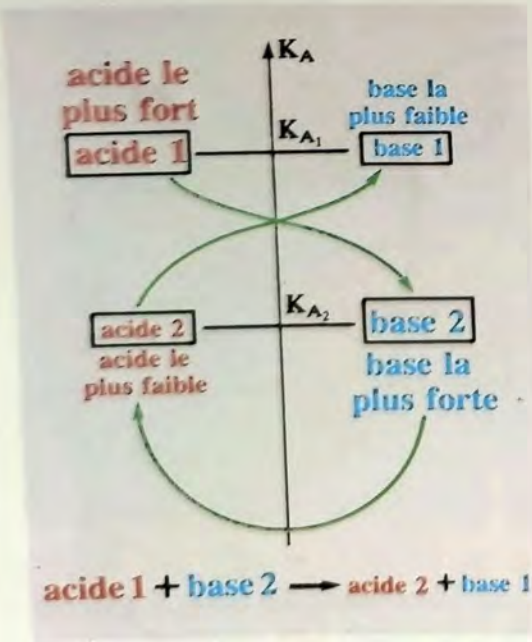
• Pour les bases trop faibles (pK_A du couple acide/base peu élevé), le graphe $pH = f(V_A)$ ne présente presque plus de « saut de pH » à l'équivalence (*doc.* 27). C'est la raison pour laquelle de telles bases sont difficiles à doser par pH-métrie ou par l'emploi d'indicateurs colorés.

4 Conclusion

Les différents cas étudiés nous montrent que toute réaction acido-basique correspond à une interaction entre deux couples acide/base.

La réaction effectivement observée correspond à l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.

Ce résultat est général, que les acides et les bases qui réagissent soient forts ou faibles. Il est commode de le schématiser en utilisant la règle dite *du gamma*, déjà utilisée dans l'étude des réactions rédox (*doc.* 28).



28. *Représentation générale des réactions acido-basiques.*

En résumé :

• La réaction entre une solution d'**acide fort** et une solution de **base forte** se traduit par l'**équation-bilan** :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\ H_2O .$$

• La réaction entre une solution d'**acide faible** et une solution de **base forte** se traduit par l'une des deux **équations-bilans** :

$$AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O ,$$
$$BH^+ + OH^- \longrightarrow B + H_2O ,$$

suivant la nature de l'acide faible.

• La réaction entre une solution d'**acide fort** et une solution de **base faible** se traduit par l'une des deux **équations-bilans** :

$$H_3O^+ + A^- \longrightarrow H_2O + AH ,$$
$$H_3O^+ + B \longrightarrow H_2O + BH^+ ,$$

suivant la nature de la base faible.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Quel phénomène physique très facile à détecter permet d'affirmer que, lors du mélange de solutions d'acide et de base, une réaction chimique se produit ?

2. Pourquoi peut-on prévoir que la réaction entre les ions H_3O^+ et OH^- est une réaction quasi totale ?

3. Donner les principales caractéristiques des graphes $pH = f(V_{réactif})$ obtenus lorsque l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution de base forte et inversement.

4. Qu'appelle-t-on *équivalence* lors de la réaction d'une solution acide avec une solution basique ?

5. Quelles équations-bilans traduisent l'action, en solution aqueuse :
— d'un acide fort sur une base forte ;
— d'un acide faible sur une base forte ;
— d'un acide fort sur une base faible ?

6. Lors de l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte, quel est le pH à l'équivalence ? Justifier.

7. Donner les principales caractéristiques des graphes $pH = f(V_{réactif})$ obtenus lorsque l'on ajoute :
— une solution de base forte à une solution d'acide faible ;
— une solution d'acide fort à une solution de base faible.

8. Comment détermine-t-on graphiquement l'équivalence ?

9. Que peut-on dire du pH à l'équivalence :
— de la réaction d'une base forte avec un acide faible en solution aqueuse ?
— de la réaction d'un acide fort avec une base faible en solution aqueuse ?

10. Quelle valeur de pH observe-t-on à la demi-équivalence de la réaction entre une solution d'acide et une solution de base lorsque, soit la base, soit l'acide est faible ? Cette propriété est-elle générale ? Justifier.

11. Quels sont les effets de la dilution sur le graphe $pH = f(x)$, avec :

$$x = \frac{\text{volume de base forte versée}}{\text{volume de base forte à l'équivalence}},$$

lors de l'action d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible ? Même question lorsque l'acide est fort.

12. Indiquer deux méthodes pour déterminer la constante d'acidité d'un couple acide/base.

1 A — Poisson au court-bouillon.

La plupart des poissons contiennent des amines volatiles, entre autres, la triméthylamine $(CH_3)_3N$ dont l'odeur est particulièrement désagréable. Cette odeur peut altérer le goût du poisson ; aussi est-il souhaitable d'éliminer ces amines lors de la cuisson. C'est la raison pour laquelle l'on ajoute généralement du vinaigre ou du jus de citron à l'eau du court-bouillon, les sels de triméthylammonium étant très solubles dans l'eau.
On admet que le vinaigre contient, comme seul acide, l'acide éthanoïque CH_3COOH (dont le pK_A est tel que $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$) et que le jus de citron contient l'acide citrique que l'on notera HCit ($pK_A(HCit/Cit^-) = 3{,}1$).
Le couple $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$ a un pK_A de 9,9.

1° Sur un axe vertical gradué en K_A, placer les couples CH_3COOH/CH_3COO^- et $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$; en vous inspirant du *document* 28, *p.* 178, écrire la réaction possible entre CH_3COOH et $(CH_3)_3N$. En déduire le rôle du vinaigre ajouté.

2° Recommencer avec le jus de citron. *Corrigé.*

2 A — Effervescence.

Plusieurs exemples de réactions effervescentes illustrent le cours ; vous allez les interpréter :

1° Un comprimé de « vitamine C efferverscent » contient de l'acide ascorbique noté AsbH (de pK_A tel que $pK_A(AsbH/Asb^-) = 4{,}1$) et de l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ ($pK_A(CO_{2aq}/HCO_3^-) = 6{,}4$).
Sur un axe vertical gradué en K_A, placer les couples $AsbH/Asb^-$ et CO_{2aq}/HCO_3^- ; en vous inspirant du *document* 28, *p.* 178, écrire la réaction expliquant le dégagement gazeux observé lors de la dissolution du comprimé.

2° L'eau Perrier contient des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- (à $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$) et le jus de citron contient de l'acide citrique noté HCit (pK_A (HCit/Cit$^-$) = 3,1). En déduire l'origine des bulles qui apparaissent sur une tranche de citron plongée dans un verre d'eau Perrier. *Corrigé.*

3 A — Géologie.

L'une des méthodes utilisées par les géologues amateurs pour tester la présence de calcaire est de verser quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique sur la roche étudiée et d'observer l'éventuel dégagement de CO_2. Le calcaire est essentiellement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$, formé d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}.

www.biblio-sciences.org

1° Écrire la réaction de l'ion H_3O^+ sur l'ion carbonate CO_3^{2-}, puis l'équation justifiant le dégagement de dioxyde de carbone.

2° Si l'on ne dispose pas de solution d'acide chlorhydrique, on peut observer la même réaction en utilisant du vinaigre blanc. Justifier.

Données : $pK_A(CO_{2aq}/HCO_3^-) = 6,4$;
$pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$;
$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.

4 A C Préparation de l'acide fluorhydrique. ⋆

L'acide fluorhydrique HF est un acide faible ($pK_A(HF/F^-) = 3,2$) très utilisé dans la métallurgie de l'aluminium et dans la préparation des composés chlorofluorocarbonés (C.F.C.) tels que les fréons. On le prépare par action d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 sur du fluorure de calcium CaF_2 solide.

1° Écrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme également du sulfate de calcium.

2° Montrer qu'il s'agit d'une réaction acido-basique ; préciser l'acide et la base mis en jeu.

3° Le rendement de la réaction de production de l'acide fluorhydrique est 88 % ; quelles masses minimales de fluorure de calcium et d'acide sulfurique faut-il faire réagir pour préparer une tonne d'acide fluorhydrique ?

Corrigé.

5 A C Engrais phosphatés, acide phosphorique. ⋆

Nous avons vu en classe de Première l'importance des engrais phosphatés. Ils sont essentiellement constitués de di-dihydrogénophosphate de calcium $Ca(H_2PO_4)_2$, plus ou moins pur, particulièrement soluble dans l'eau et assimilable par les plantes.

1° $Ca(H_2PO_4)_2$ est obtenu par action de l'acide sulfurique sur le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$. Écrire l'équation de la réaction correspondante ; montrer qu'il s'agit bien d'une réaction acido-basique, en identifiant l'acide et la base mis en jeu.

2° Montrer que l'action de l'acide sulfurique en excès sur le phosphate de calcium permet d'obtenir l'acide phosphorique H_3PO_4. Écrire l'équation de la réaction ; s'agit-il d'une réaction acido-basique ? Justifier.

3° En 1987, l'industrie chimique française a produit, par ce procédé, 465 000 tonnes d'acide phosphorique. Quelle masse minimale d'acide sulfurique a-t-elle consommée pour cette production ?

Corrigé.

6 C Séparation en chimie organique. ⋆

L'ion phénolate $C_6H_5O^-$ est la base conjuguée du phénol C_6H_5OH. Le phénol est peu soluble dans l'eau. Expérimentalement, on a observé que les réactions suivantes sont quasi totales :

(1) $CH_3COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^- + CO_{2aq} + H_2O$;

(2) $C_6H_5O^- + H_2O + CO_{2aq} \longrightarrow C_6H_5OH + HCO_3^-$.

1° Repérer les trois couples mis en jeu dans les réactions (1) et (2), et classer les pK_A de ces trois couples par ordre croissant.

2° Classer les trois bases par ordre de force basique croissante.

3° Lors d'une synthèse organique, on a obtenu une solution contenant comme seules bases l'ion phénolate et l'ion éthanoate. Proposer une méthode permettant d'extraire du phénol de cette solution.

7 B C Réaction entre solutions d'acide fort et de base forte.

On mélange 20 cm^3 d'une solution de potasse KOH à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} et 5 cm^3 d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration C inconnue ; le pH du mélange est égal à 11.

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

2° Calculer C.

3° Quel volume de solution d'acide bromhydrique faut-il ajouter aux 5 cm^3 déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?

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

Corrigé.

8 A B Solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'ammoniac.

1° On mélange 40 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,3 mol . ℓ^{-1} et 60 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 0,2 mol . ℓ^{-1}. Le pH de la solution obtenue est égal à 5,1.
Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur du pK_A du couple NH_4^+/NH_3.

2° Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1} faut-il verser dans 100 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $5 . 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} pour que le pH soit égal au pK_A du couple NH_4^+/NH_3 ?

Corrigé.

9 A B Couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

1° Une solution aqueuse d'éthanoate de sodium à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} a un pH de 8,9. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et calculer la concentration en ions éthanoate.

2° On mélange 10 cm^3 de la solution précédente avec 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}. Le pH de la solution ainsi obtenue est égal à 3.

a) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes et calculer la nouvelle concentration en ions éthanoate.

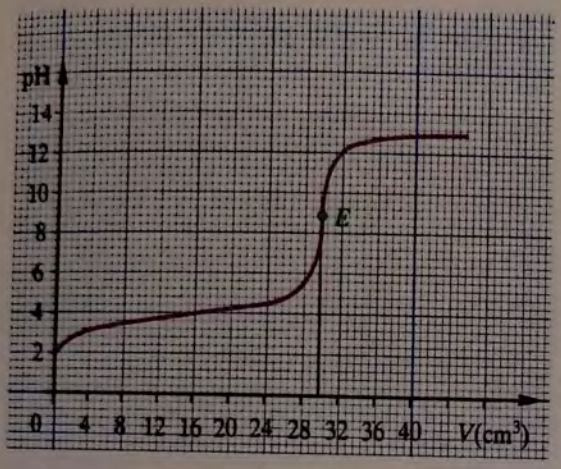
b) Montrer que cette variation de concentration en ions éthanoate ne peut être due à la seule dilution. Quelle est, dans ces conditions, la réaction qui peut justifier cette variation ?

c) Calculer la concentration en acide éthanoïque dans la solution finale et en déduire le pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

www.biblio-sciences.org

10 A B pK$_A$ du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

Dans un bécher contenant 15 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCO_2H, on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}. On mesure le pH de la solution à diverses étapes de la manipulation. La variation du pH en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé est donnée par la courbe suivante :



1° Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le bécher.

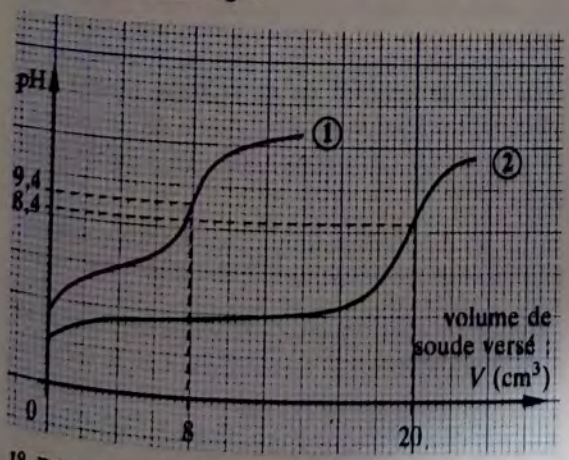
2° Donner une valeur approchée de la concentration de la solution aqueuse d'acide méthanoïque initiale.

3° Donner une valeur approchée du pK$_A$ du couple acide/base correspondant à l'acide méthanoïque.

Corrigé.

11 A B Comparaison de deux acides.

On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide faible (1) et 10 cm^3 d'une solution d'acide faible (2) par la même solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1}. Pour chaque acide, on trace le graphe pH = $f(V)$ obtenu lors du dosage :



1° Déterminer les concentrations C_1 et C_2 des deux solutions d'acide.

2° Déterminer graphiquement leur pK$_A$. Quel est l'acide le plus fort ?

Corrigé.

12 A B L'acide benzoïque en solution aqueuse.

L'acide benzoïque a pour formule C_6H_5COOH. Sa base conjuguée est l'ion benzoate $C_6H_5COO^-$.
On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1}.
On note les résultats suivants (V : volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté) :

V(cm^3)	0	1	3	5	6	8	9
pH	2,6	3,25	3,85	4,2	4,4	4,8	5,15
V(cm^3)	9,5	9,8	9,9	10	10,1	11	
pH	5,5	5,9	6,2	8,45	10,7	11,7	

1° Tracer la courbe représentant les variations du pH en fonction de V.

2° Écrire l'équation de la réaction responsable de la variation du pH.

3° Trouver le point d'équivalence et préciser ses coordonnées. En déduire la concentration de la solution d'acide benzoïque utilisée.

4° Trouver graphiquement la valeur du pK$_A$ du couple $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

13 A B pK$_A$ de l'acide propanoïque.

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

1° Quelle est la concentration de la solution S ?

2° On mesure le pH de cette solution : on trouve pH = 3,1. En déduire que l'acide propanoïque est un acide faible. Écrire l'équation d'ionisation de cet acide dans l'eau.

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

Corrigé.

14 A B Identification d'un acide. ⋆

(Sujet du Bac D, Orléans 1984.)

Une solution aqueuse à 0,5 mol . ℓ^{-1} d'un acide carboxylique AH a un pH qui vaut 2,0 à 25 °C.

1° Déterminer les concentrations des espèces chimiques contenues dans cette solution. En déduire la constante d'acidité du couple acide/base utilisé ; l'identifier à partir du tableau suivant :

couple	acide chloroéthanoïque ion chloroéthanoate	acide méthanoïque ion méthanoate	acide éthanoïque ion éthanoate
pK$_A$	2,9	3,7	4,7

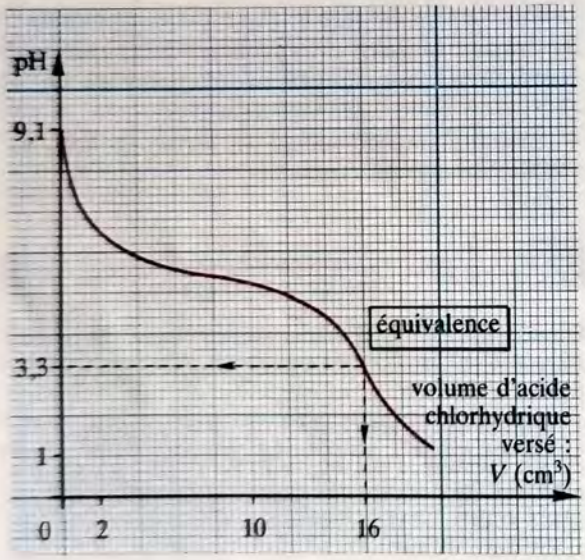
www.biblio-sciences.org

Écrire les formules de l'acide et de sa base conjuguée.

2° Quel volume V (en mℓ) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) à 0,4 mol . ℓ^{-1} faut-il ajouter à 10 mℓ de la solution d'acide pour amener son pH à 4,0 ? Corrigé.

15 A B — Étude de la pyridine. ⋆

La pyridine est une amine de formule C_5H_5N ; on la désigne par B. Son acide conjugué, de formule $C_5H_5NH^+$, est noté BH^+. On effectue le dosage d'une solution aqueuse de pyridine à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}. Pour cela, on place 20 cm^3 d'une solution de B dans un bécher, et l'on y verse la solution d'acide chlorhydrique par petites portions. Le pH est mesuré, à l'aide d'un pH-mètre, après chaque addition. On obtient la courbe suivante :



1° Quelle réaction observe-t-on au cours de ce dosage ? Écrire son équation-bilan.

2° Calculer la concentration de la solution de pyridine ; faire le bilan des espèces qu'elle contient et déterminer leurs concentrations.

3° Déterminer, de deux façons différentes, le pK_A du couple BH^+/B.

4° Quel est le plus fort des deux acides : l'ion $C_5H_5NH^+$ ou l'ion NH_4^+ ? Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2.

16 A C — Analyse d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique. ⋆

(Sujet du Bac C-E, Lille 1986.)

1° Dans un laboratoire, une bouteille d'acide chlorhydrique porte une étiquette sur laquelle on peut lire : « Acide chlorhydrique, masse volumique : 1 190 kg . m^{-3}, pourcentage en masse d'acide pur : 37 %, masse molaire moléculaire du chlorure d'hydrogène HCl : 36,5 g . mol^{-1}. »

On extrait de cette bouteille 4,15 cm^3 d'acide, que l'on complète à 500 cm^3 avec de l'eau distillée. Montrer que la concentration de cette solution d'acide est 0,1 mol . ℓ^{-1}.

2° Afin de vérifier ce titre, on réalise le dosage de cet acide chlorhydrique par une solution d'amine RNH_2 à 0,032 mol . ℓ^{-1}. Dans 20 cm^3 de cette dernière solution, on verse la solution d'acide précédemment préparée. Le tableau ci-après indique les différentes valeurs de pH en fonction du volume V (en cm^3) d'acide versé, les solutions étant à 25 °C.
Construire la courbe $pH = f(V)$ sur du papier millimétré.

V	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2
pH	11,4	11,0	10,7	10,4	10,2	10,1	9,8	9,7
V	5,4	5,6	6	6,2	6,4	6,6	6,8	7
pH	9,4	9,3	8,75	8,4	6,8	5,6	3,7	3,2
V	7,5	8	9	10	11	12		
pH	2,75	2,5	2,2	2	1,9	1,85		

3° Déterminer le point d'équivalence et la valeur du pK_A du couple RNH_3^+/RNH_2 ; en déduire la concentration de la solution d'acide utilisée. Cette concentration est-elle effectivement égale à 0,1 mol . ℓ^{-1} ?

4° À partir des valeurs de la concentration de la solution d'amine et de son pH initial, vérifier la valeur du pK_A déterminée graphiquement. Corrigé.

17 C — Analyse d'un vinaigre. ⋆⋆

Une solution aqueuse alcoolique contient 34,5 g d'éthanol par litre. Son oxydation ménagée à l'air, dans des conditions convenables, donne du vinaigre, dont le constituant essentiel est l'acide éthanoïque.
On négligera l'évaporation lors de l'oxydation, si bien que le volume de la solution pourra être considéré comme constant.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation.

2° Le pH du vinaigre obtenu est 2,6. La constante pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate vaut 4,8.
Calculer les concentrations en ions éthanoate et en acide éthanoïque.

3° L'oxydation est-elle totale ?

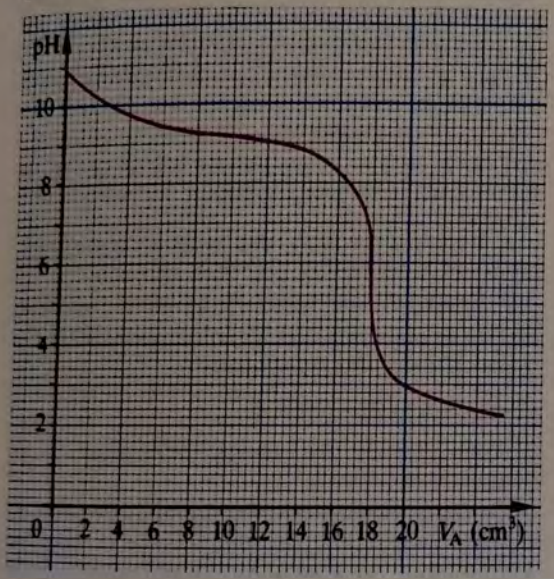
4° À la solution alcoolique initiale, c'est-à-dire non oxydée, on ajoute une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu sulfurique. Qu'observe-t-on ? Quels produits peut-on obtenir ? Écrire les équations-bilans correspondantes. Corrigé.

www.biblio-sciences.org

18 C Analyse d'une solution commerciale d'ammoniac. ⋆

(Sujet du Bac C-E, Portugal 1987.)

Dans un bécher contenant 20 cm³ d'une solution aqueuse S d'ammoniac de concentration inconnue C, on verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}.
Le graphique ci-dessous donne les variations du pH en fonction du volume d'acide V_A versé.



1° Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique.

2° Déduire de la courbe la concentration C de la solution S et la valeur du pK_A du couple NH_4^+/NH_3.

3° La solution S a été obtenue en introduisant 5 cm³ d'une solution commerciale d'ammoniac S' dans une fiole jaugée et en les complétant à 1 ℓ avec de l'eau distillée.
On lit sur l'étiquette de la solution commerciale : « Masse volumique : 0,890 kg . ℓ^{-1} ;
teneur minimale en ammoniac : 34 % (en masse). »
La valeur de C trouvée à la question 2° est-elle en accord avec ces indications ?

Corrigé.

19 C Comment rendre une eau potable ? ⋆⋆

(Sujet du Bac D, Paris 1983.)

La destruction des microorganismes de l'eau en vue d'obtenir une eau potable est d'autant plus efficace que la concentration de la forme non dissociée de l'acide hypochloreux (ou acide oxochlorique I) HClO est importante.
On étudie l'influence du pH de l'eau sur l'action germicide de HClO, qui est un acide faible.

1° Écrire l'équation de la réaction de dissociation de HClO dans l'eau. Donner la formule de la base conjuguée de l'acide hypochloreux.

2° On donne la courbe de variation du pH de 25 mℓ d'une solution d'acide hypochloreux, dont la concentration est 3. 10^{-3} mol . ℓ^{-1}, en fonction du volume V d'une solution de soude à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} qui lui est ajouté (voir *courbe* ci-après). Calculer le volume V_e de solution de soude versé à l'équivalence.



3° En déduire graphiquement la valeur numérique de la constante pK_A du couple acide hypochloreux/ion hypochlorite. On décrira, en quelques mots, la méthode utilisée.

4° Quelles sont les concentrations des espèces HClO et ClO^- à pH = 6 ? Même question à pH = 8.

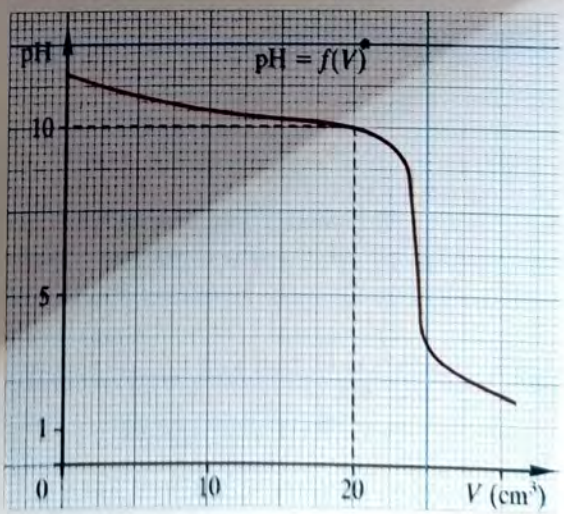
5° Calculer le pourcentage de la concentration de la forme non dissociée HClO par rapport à la somme des concentrations des formes, dissociée et non dissociée, à pH = 6 et à pH = 8.
Quelles conclusions peut-on en tirer sur le pH de l'eau que l'on veut rendre potable ?

Corrigé.

20 C Identification d'une amine. ⋆

(Sujet du Bac C-E, Lille 1984.)

On dissout 0,93 g d'une amine A dans de l'eau pure, à 25 °C, pour obtenir 600 cm³ d'une solution S. À 50 cm³ de la solution S, on ajoute lentement une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}.
À l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume V de solution d'acide chlorhydrique versé. L'ensemble des résultats obtenus conduit à la représentation graphique suivante :



À partir de la courbe, répondre aux questions ci-après.

1° L'amine est-elle une base forte ou une base faible ? Justifier.

www.biblio-sciences.org

2° Déterminer le pK_A du couple associé à l'amine *A*.

3° Calculer la concentration de l'amine. En déduire sa formule ; la nommer.
Écrire l'équation-bilan de la réaction responsable des variations du pH.

4° Pour $V = 20\ cm^3$, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution. Retrouver la valeur du pK_A.

21 C pH à la demi-équivalence. ★★

(Extrait de *Sciences Physiques dans les Terminales scientifiques*, Ministère de l'Éducation Nationale, 1987.)

On considère la solution d'un acide faible AH (de volume $V_A = 100\ cm^3$, de concentration telle que $C_A = 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$ et de pK_A connu) dans laquelle on verse progressivement un volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium (de concentration $C_B = 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$). On mesure la valeur V de V_B pour laquelle $pH = pK_A$, ainsi que la valeur V_E de V_B à l'équivalence.

On étudie les comportements de plusieurs acides ; certaines mesures ont donné les résultats suivants :

	acide	pK_A	$V(cm^3)$	$V_E(cm^3)$
1	méthanoïque	3,8	4,8	
2	éthanoïque	4,8	5,0	
3	chloroéthanoïque	2,9	3,7	
4	dichloroéthanoïque	1,3		

1° Étude des solutions initiales d'acide.

Parmi les encadrements suivants, donner le plus étroit qui soit valable pour le pH de toutes les solutions initiales étudiées :

de 0 à 7 ; de 1,3 à 7 ; de 2 à 7.

Justifier.

2° Étude des valeurs V correspondant à la situation $pH = pK_A$.

a) Quelle est, dans cette situation, la relation entre $[AH]$ et $[A^-]$? Établir alors la relation (notée (1)) donnant V en fonction de C_A, V_A, V_B et K_A.

b) Pour les trois premiers acides du tableau, montrer que la relation (1) est en accord avec les résultats expérimentaux.

c) Pour le dernier acide, aucune valeur de V n'est portée dans le tableau, la mesure ne pouvant être effectuée.

α) Expliquer, à l'aide des résultats précédents, pourquoi la mesure ne peut être effectuée.

β) Expliquer clairement la situation chimique.

d) Que se passerait-il si les solutions initiales des acides étaient plus concentrées ?

3° Étude de l'équivalence.

a) Pour chacun des acides, déterminer V_E et compléter le tableau.

b) La comparaison entre V et V_E fait apparaître un résultat simple pour un seul des acides. Montrer que l'on pourrait prévoir ce résultat à partir de la relation (1).

c) À quelles conditions la proposition :

« $V = \frac{V_E}{2}$ lorsque $pH = pK_A$ »

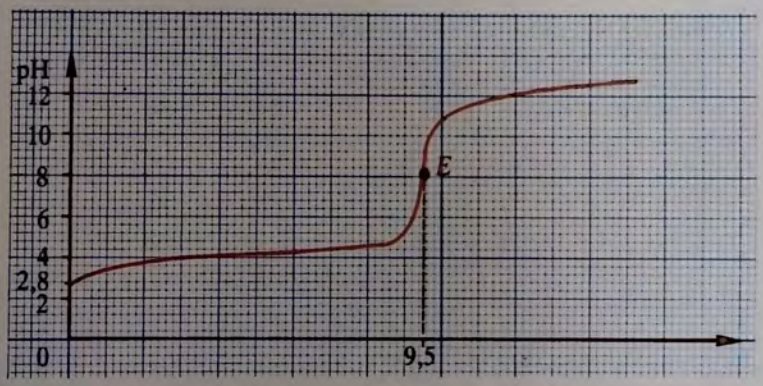
est-elle acceptable ?

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- pH = $f(V)$ présente deux points d'inflexion pour un acide faible.
- À la demi-équivalence : pH = pK_A.

1 La vitamine C est de l'acide ascorbique, de formule $C_6H_8O_6$, que l'on considérera comme un monoacide.
On dissout un comprimé contenant cette vitamine dans 100,0 cm^3 d'eau distillée et on dose cette solution A par une solution d'hydroxyde de sodium à $3{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol $\cdot \ell^{-1}$.
Seules les réactions acido-basiques seront prises en compte.
On obtient la courbe ci-dessous :



1° L'acide ascorbique est-il un acide faible ou fort ? Justifier. Écrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.

2° À l'aide de la courbe, déterminer :

a) le pK_A du couple acide/base étudié ;

b) la concentration de l'acide dans la solution A et la masse d'acide ascorbique dissoute dans les 100,0 cm^3.

3° *a*) Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution A.

b) En déduire les K_A et pK_A, et les comparer au résultat du 2°*a*).

(*Sujet du Bac C-E*, Poitiers 1987.)

Conseils de résolution

- Pour A, après l'avoir justifié, appliquer :
$$M_1V_1 = M_2V_2.$$
- Pour B, il s'agit d'une dilution.
- Pour C, appliquer :
$$pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]},$$
$$[base] + [acide] = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$
et : $$[base] \approx [Na^+].$$

2 Dans le tableau ci-dessous, S_1 et S_2 représentent deux solutions (éventuellement de l'eau distillée). M_1 et M_2 sont les concentrations des deux solutions, V_1 et V_2 leurs volumes respectifs. Dans la dernière colonne figure le pH du mélange de deux solutions.

S_1	S_2	M_1 (mol . ℓ^{-1})	M_2 (mol . ℓ^{-1})	V_1 (cm^3)	V_2 (cm^3)	pH
HCl	KOH	0,01	0,02	*A*	10	7
NaOH	H_2O	0,01	55,6	50	*B*	10,5
$CH_2ClCOOH$	NaOH	0,10	0,10	90	*C*	3,1

www.biblio-sciences.org

Déterminer les volumes *A*, *B* et *C* du tableau précédent, et justifier les réponses en faisant à chaque fois un raisonnement détaillé.

Le pK_A du couple $CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$ vaut 2,9.

(*Sujet du Bac C-E*, Amiens 1984.)

Conseils de résolution

☛ La réaction :

$$AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$$

est quasi totale.

☛ Les deux atomes de chlore peuvent être, ou non, portés par le même atome de carbone.

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

1° On dose un volume $V = 10\ m\ell$ de *S* par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique c' égale à $0{,}2\ mol \cdot \ell^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue pour un volume versé $V' = 5{,}5\ m\ell$ de solution d'hydroxyde de sodium.

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

b) Calculer la concentration *C* de *S*.

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

3° Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque : deux atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un acide carboxylique saturé ont été remplacés par deux atomes de chlore.

a) Sachant que $700\ m\ell$ de *S* contiennent 11 g de cet acide, déterminer la formule brute de AH.

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

(*Sujet du Bac D*, Amérique du Nord 1987.)

Conseils de résolution

☛ Se souvenir que plus le pK_A d'un couple acide/base est élevé, plus la base est forte.

☛ Lors de l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base faible, le graphe $pH = f(V)$ présente deux points d'inflexion : l'un à la demi-équivalence avec $pH = pK_A$, l'autre à l'équivalence avec $pH < 7$.

4 **1°** Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3, de concentration $10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$, est 10,6.

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

b) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide/base mis en jeu lors de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

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

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

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

3° On prélève $20\ cm^3$ de la solution de monoéthylamine précédente. On y verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique obtenue en dissolvant 1,83 g de chlorure d'hydrogène gazeux dans $1\ \ell$ d'eau (on négligera la variation de volume).

a) Quel sera le volume de solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Vous rappellerez la définition de l'équivalence. On donne les masses molaires atomiques :

$$M(H) = 1{,}0\ g \cdot mol^{-1}; \quad M(Cl) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}.$$

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

(*Sujet du Bac D*, Canada 1984.)

www.biblio-sciences.org

10



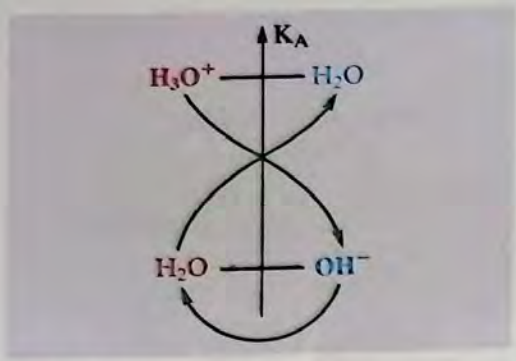
Globules rouges du sang photographiés avec un microscope à fort grossissement.
Le sang est un milieu dont le pH est régulé par plusieurs tampons.

Acides et bases

DOSAGES ACIDO-BASIQUES. SOLUTIONS TAMPONS

Les réactions acido-basiques étudiées dans le chapitre précédent ont de nombreuses applications. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement à deux d'entre elles :
— les dosages acido-basiques, très utilisés dans l'analyse quantitative d'une solution ;
— les solutions tampons, dont le rôle — en biologie notamment — est essentiel.

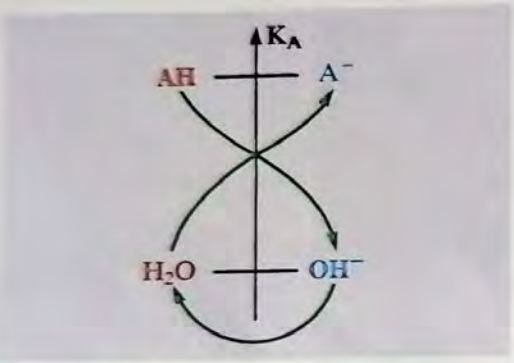
www.biblio-sciences.org



1. *La réaction :*

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

est quasi totale.



2. *La réaction :*

$$AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$$

est d'autant plus totale que $K_A(AH/A^-)$ *est grand.*

1 Dosages acido-basiques

1.1 *Principe d'un dosage*

Soit une solution aqueuse contenant un acide ou une base dissous.

Doser cette solution, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base qu'elle contient.

Pour y parvenir, on réalise une réaction acido-basique, que l'on choisit généralement **rapide** et « **la plus totale possible** ».
Le dosage est d'autant meilleur que l'équivalence est déterminée avec plus de précision. Aussi :
— pour doser un acide fort, on utilise une base forte, et inversement (*doc.* 1);
— pour doser un acide faible AH, on utilise une base forte (*doc.* 2) : le dosage est d'autant plus précis que le pK_A du couple AH/A^- est faible (*doc.* 18, *p.* 174);
— pour doser une base faible B, on utilise un acide fort (*doc.* 3) : le dosage est d'autant plus précis que le pK_A du couple BH^+/B est élevé (*doc.* 27, *p.* 178).

1.2 *Détermination de l'équivalence*

Déterminer l'**équivalence**, c'est repérer la **fin de la réaction de dosage.**
À l'équivalence, les réactifs acide et base ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques définies par l'équation de la réaction utilisée.
Soient respectivement C_A et C_B les concentrations des solutions d'acide et de base réagissant et V_A et V_B les volumes de monoacide et de monobase mélangés à l'équivalence. Nous avons établi dans le chapitre précédent la relation :

$$\boxed{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B}$$

qui traduit l'équivalence acido-basique.
Pour déterminer expérimentalement la fin de la réaction de dosage, nous utiliserons :
— soit des graphes $pH = f(V_{réactif})$ (*doc.* 4), en appliquant la **méthode des tangentes** ;
— soit le virage d'**indicateurs colorés** judicieusement choisis.

APPLICATION

Dosage d'une base forte

Le dosage de 20 mℓ d'une solution d'hydroxyde de potassium nécessite 16 mℓ d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} .

1° Quelle est la concentration de la solution basique ?

2° Quelle masse d'hydroxyde de potassium solide a-t-on dissoute pour préparer 250 mℓ de solution ?

1° La réaction de dosage d'équation :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

nous indique qu'à l'équivalence :

$$n(OH^-)_{initiaux} = n(H_3O^+)_{ajoutés},$$

soit : $C_{OH^-} \cdot V_{OH^-} = C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}$,

d'où : $C_{OH^-} = \dfrac{C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}}{V_{OH^-}}$,

soit : $\boldsymbol{C_{OH^-} = 8 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}}$.

2° La masse d'hydroxyde de potassium KOH dissoute est :

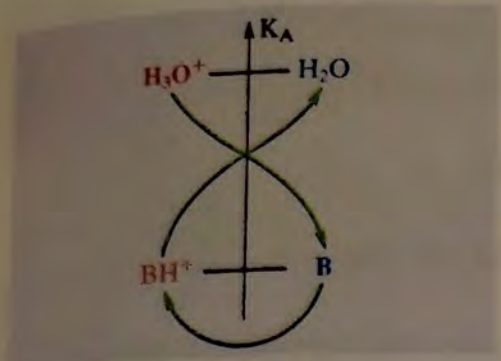
$$m\,(KOH) = n(KOH) \cdot M(KOH),$$

$$m\,(KOH) = C_{OH^-} \cdot V \cdot M(KOH),$$

$$m\,(KOH) = 8 \cdot 10^{-2} \times 250 \cdot 10^{-3} \times 56,$$

soit : $\boldsymbol{m\,(KOH) = 1{,}12\ g}$.

www.biblio-sciences.org



3. *La réaction :*

$$B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O$$

est d'autant plus totale que $K_A(BH^+/B)$ *est petit.*



4. *Un titrimètre automatique couplé avec un enregistreur permet, lors des dosages acido-basiques, d'obtenir très rapidement le graphe* $pH = f(V_{réactif})$.

1.3 *Utilisation du graphe* $pH = f(V_{réactif})$

• *Manipulation*

Nous voulons doser une solution de diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$, dont la concentration C est inconnue, par une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-1} mol . ℓ^{-1} . À l'aide d'une pipette jaugée (*doc.* 5), introduisons dans un bécher 20,0 mℓ de solution de diéthylamine et ajoutons à la burette la solution d'acide chlorhydrique. Relevons le pH après chaque addition, la solution étant homogénéisée par un agitateur magnétique. Les résultats obtenus sont les suivants :

V_A(mℓ)	0	1	3	5	7	9	11	13	15	16
pH	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1	10,9	10,7	10,4	10,1	9,7
V_A(mℓ)	16,5	17	17,2	17,5	18	18,5	19	20	22	25
pH	9,4	8,8	7,5	3,6	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0	1,8

• *Exploitation des mesures*

Les mesures effectuées nous permettent de tracer le graphe $pH = f(V_A)$ (*doc.* 6). Le point d'équivalence E est déterminé par la méthode des tangentes.

On lit sur le graphe :

$$V_{A_E} = 17{,}3 \text{ ml},$$

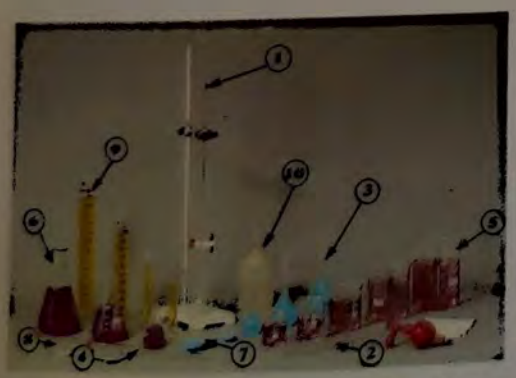
$$pH_E \approx 6{,}1 .$$

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

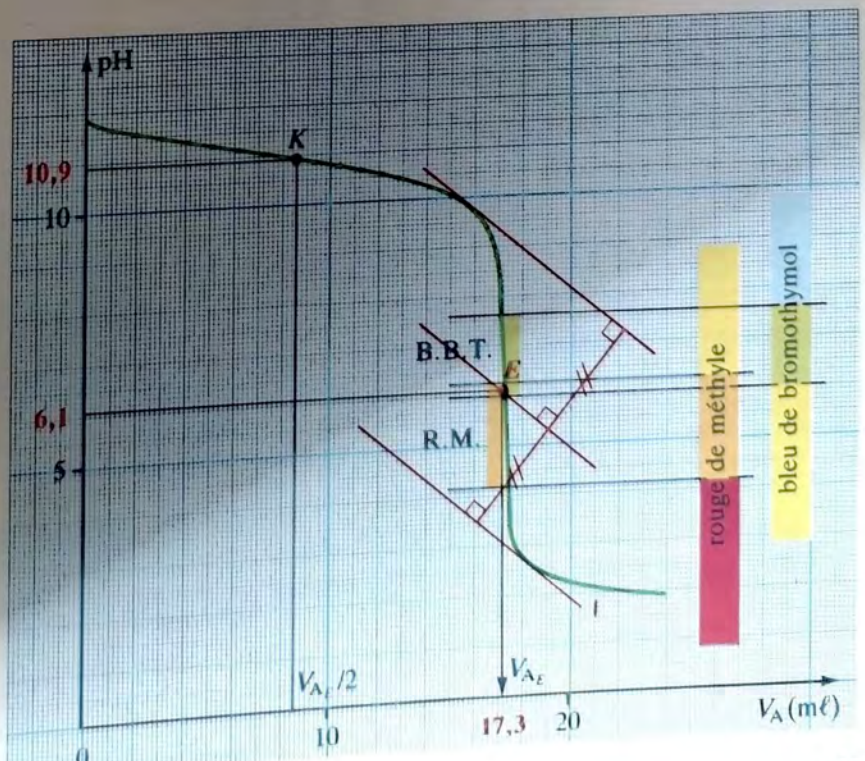
$$(C_2H_5)_2NH + H_3O^+ \longrightarrow (C_2H_5)_2NH_2^+ + H_2O .$$

À l'équivalence :

$$n((C_2H_5)_2NH)_{\substack{\text{introduits}\\\text{initialement}}} = n(H_3O^+)_{\text{ajoutés}} ,$$

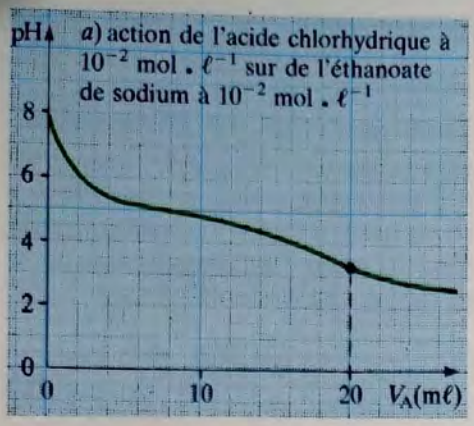


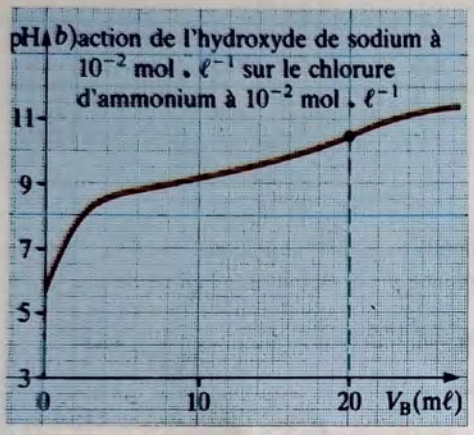
5. *Matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage précis : ① burette graduée ; ② pipettes jaugées ; ③ fioles jaugées ; ④ pipettes graduées ; ⑤ béchers ; ⑥ Erlenmeyers ; ⑦ capsules ; ⑧ verres de montre ; ⑨ éprouvettes graduées ; ⑩ pissette d'eau distillée.*



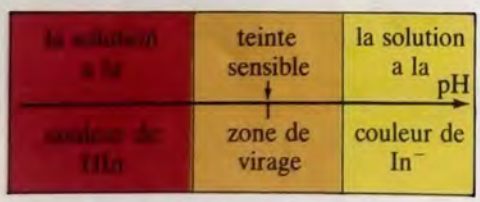
6. *Courbe* $pH = f(V_A)$ *pour le dosage de la diéthylamine.* ▶

www.biblio-sciences.org





7. *a) et b) Le « saut de* pH *» à l'équivalence est trop faible pour qu'on puisse déterminer précisément la fin du dosage.*



8. *Teintes d'un indicateur coloré.*

indicateur	teinte	zone de virage	teinte
hélianthine	rouge	3,1- 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2- 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0- 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2-10,0	rose

9. *Zone de virage des indicateurs colorés les plus courants.*

d'où : $C_{(C_2H_5)_2NH} \cdot V_{(C_2H_5)_2NH} = C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}$,

soit : $C = C_{(C_2H_5)_2NH} = \dfrac{C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}}{V_{(C_2H_5)_2NH}}$,

$$C = \frac{17{,}3 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1}}{20 \cdot 10^{-3}},$$

$$\boldsymbol{C \approx 8{,}7 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}}.$$

Remarque

On peut retrouver, à l'aide du graphe, le pK_A du couple $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$ en lisant le pH pour $V_A = \frac{V_{AE}}{2}$. On lit : $\mathbf{pK_A \approx 10{,}9}$.

- ***Limite de la méthode***

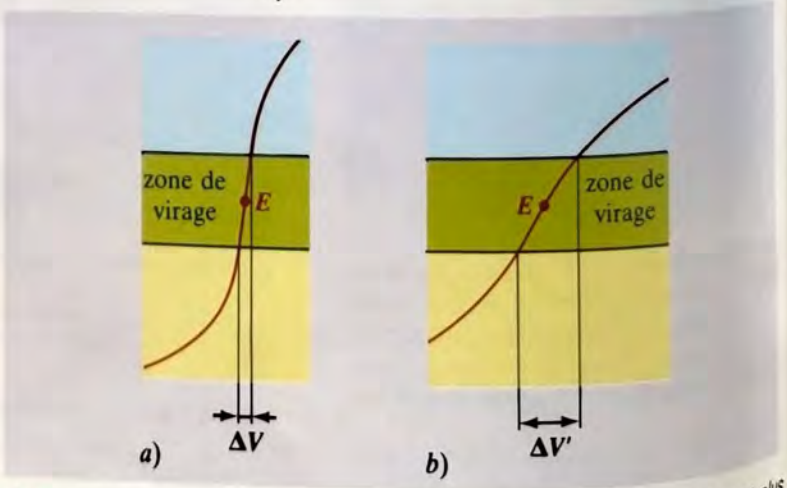
Cette méthode n'est applicable que si l'on peut déterminer avec précision l'équivalence. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cela n'était possible que lorsque les acides et les bases dosés n'étaient ni trop faibles (voir *doc.* 18, *p.* 174 et *doc.* 27, *p.* 178) ni trop dilués. Ainsi, il n'est pas possible de doser :

— une solution d'éthanoate de sodium par une solution d'acide chlorhydrique (*doc.* 7 *a*) ;

— une solution de chlorure d'ammonium par une solution d'hydroxyde de sodium (*doc.* 7 *b*).

1.4 *Utilisation d'indicateurs colorés*

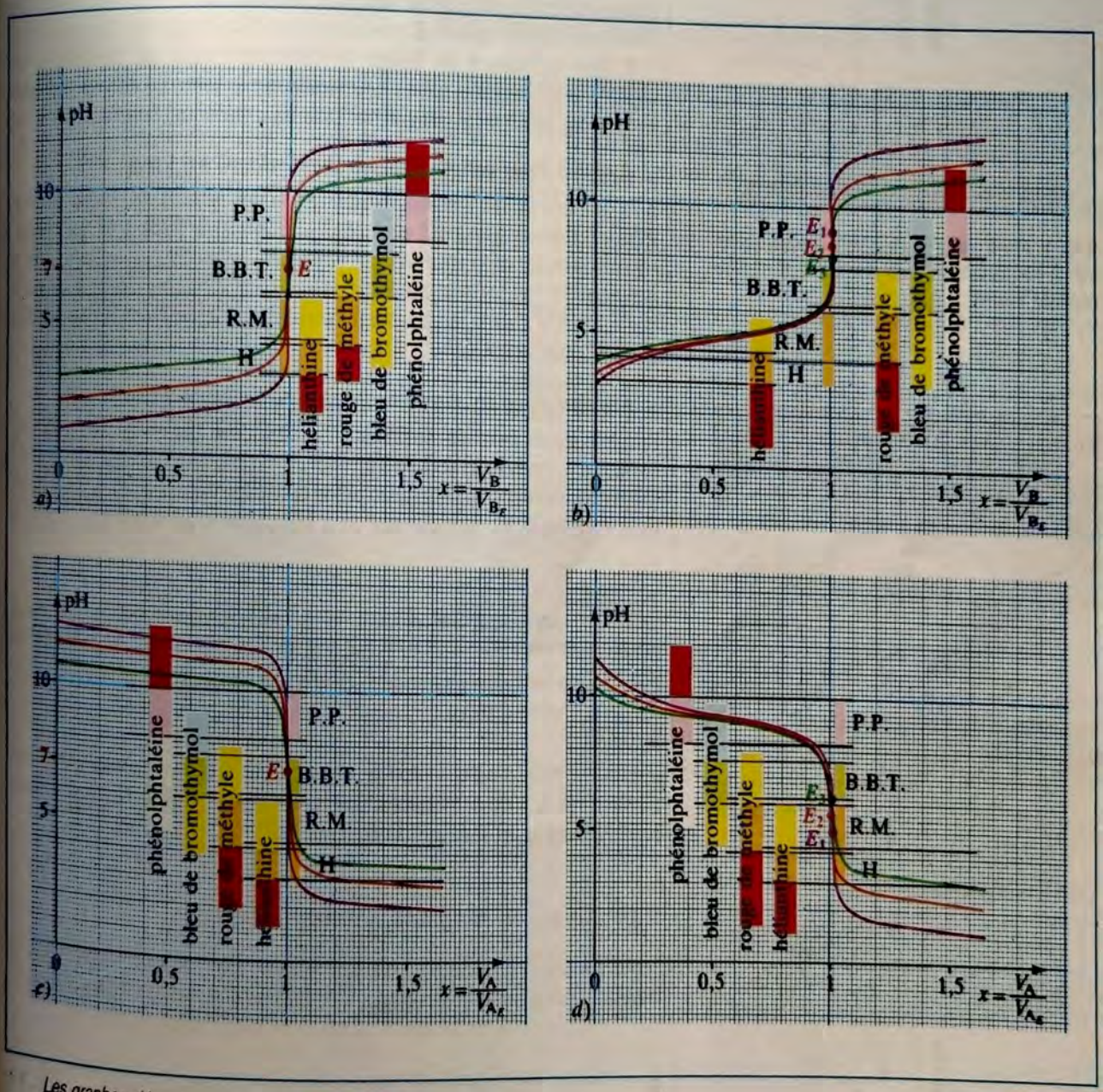
La nature des indicateurs colorés a été étudiée dans le *chapitre* 8 (§ 3.2). Rappelons que leur teinte dépend du pH et qu'on les caractérise généralement par leur zone de virage (*doc.* 8). Celle-ci s'étend environ sur deux unités de pH (*doc.* 9). **Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence** : ainsi, le bleu de bromothymol et le rouge de méthyle peuvent être utilisés pour le dosage de la diéthylamine (*doc.* 6, *p.* 189) ; la détermination de la fin de la réaction est d'autant plus précise que la variation du pH est importante à l'équivalence (*doc.* 10).



10. *La détermination de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré est d'autant plus précise que la variation du* pH *à l'équivalence est brusque :*
a) le dosage sera précis ;
b) l'erreur possible sur V_E *est importante.*

www.biblio-sciences.org

Le *document* 11 reprend l'ensemble des cas étudiés dans le chapitre précédent, en indiquant les zones de virage des indicateurs. Il permet ainsi de choisir l'indicateur le mieux adapté au dosage considéré.



Les graphes pH = f(x) permettent de choisir l'indicateur le plus approprié pour un dosage.
Pour les quatre graphes ci-dessus, les concentrations d'acide et de base correspondent au code couleur suivant :

——— : 10^{-1} mol . ℓ^{-1} ; ——— : 10^{-2} mol . ℓ^{-1} ; ——— : 10^{-3} mol . ℓ^{-1} .

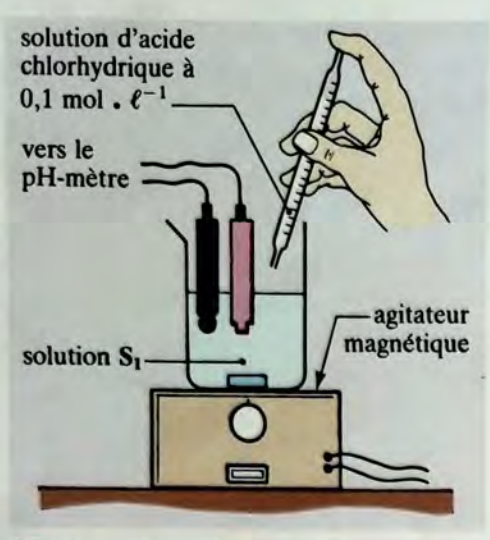
a) Dosage de l'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium. Le bleu de bromothymol (B.B.T.) est l'indicateur le plus approprié pour ce dosage ; cependant, pour C = 0,1 mol . ℓ^{-1} , on pourra, étant donné le « saut de pH », utiliser également l'hélianthine (H) ou la phénolphtaléine (P.P.).

b) Dosage de l'acide éthanoïque par de l'hydroxyde de sodium. La phénolphtaléine et, éventuellement, le bleu de bromothymol peuvent être utilisés pour ce dosage.

c) Dosage de l'hydroxyde de sodium par de l'acide chlorhydrique. Le bleu de bromothymol est l'indicateur coloré le plus approprié pour ce dosage.

d) Dosage de l'ammoniac par de l'acide chlorhydrique. Le rouge de méthyle (R.M.) et, éventuellement, le bleu de bromothymol peuvent être utilisés pour ce dosage.

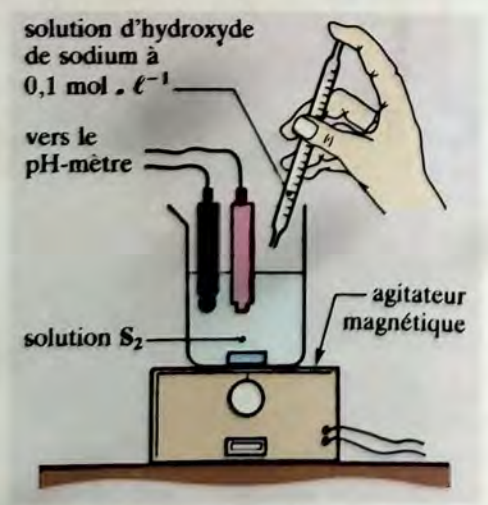
www.biblio-sciences.org



12. *Action d'une solution d'acide fort sur la solution S, équimolaire en acide éthanoïque et en éthanoate de sodium.*

volume de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ⁻¹ ajouté (mℓ)	pH
0	4,8
1	4,95
2	5,15
3	5,4
4	5,75
8	11,1

13. *Tant que l'addition d'acide fort reste modérée, le pH varie peu.*



14. *Action d'une solution de base forte sur la solution S, équimolaire en acide éthanoïque et en éthanoate de sodium.*

2 Solutions tampons

2.1 *Étude expérimentale*

À 100 mℓ d'une solution d'acide éthanoïque à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, ajoutons 50 mℓ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} et agitons. La solution S obtenue a un pH égal à 4,8 : elle correspond à la solution que l'on obtiendrait à la demi-équivalence du dosage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium, pour laquelle $pH = pK_A$. Fractionnons cette solution S en trois échantillons de 50 mℓ chacun et réalisons les expériences suivantes.

- ***Addition d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}***

À l'aide d'une pipette graduée, ajoutons à l'un des échantillons S_1 une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1} et suivons, à l'aide d'un pH-mètre, l'évolution du pH de la solution (*doc.* 12). Les résultats obtenus figurent dans le *document* 13 : on constate que le pH de la solution varie peu, tout au moins tant que la quantité d'acide fort ajoutée reste faible par rapport à la quantité de base contenue dans la solution.

- ***Addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1}***

Recommençons l'expérience précédente, mais cette fois en ajoutant à S_2 une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1} (*doc.* 14). Les résultats obtenus (*doc.* 15) montrent qu'à nouveau le pH de la solution varie peu tant que l'ajout de base forte reste modéré par rapport à la quantité d'acide contenue dans la solution.

Remarque

Nous avions déjà observé cette propriété lors de l'étude du dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium. Nous avions en effet remarqué que le pH du mélange variait peu dans la zone située de part et d'autre de $V = \frac{V_E}{2}$.

- ***Dilution***

Plaçons le troisième échantillon S_3 dans un grand bécher ; versons trois fois 50 mℓ d'eau distillée et mesurons le pH après chaque dilution. Nous constatons (*doc.* 16) que le pH varie peu au cours de ces dilutions successives.

2.2 *Solutions tampons, pouvoir tampon*

Toute solution constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée possède les propriétés mises en évidence ci-dessus. Une telle solution, qui amortit les variations de pH, est appelée **solution tampon.**

> Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :
> — lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ;
> — lors d'une dilution modérée.

Moins le pH d'une solution est sensible aux additions d'acide, de base ou d'eau, plus **le pouvoir tampon** de cette solution est élevé. La solution tampon la plus efficace, c'est-à-dire celle qui a le meilleur pouvoir tampon, est celle qui est constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée. Toute solution de composition voisine est aussi une solution tampon, mais son pouvoir tampon est plus faible.

Le pouvoir tampon d'une solution tampon est d'autant plus grand que ses concentrations en acide et base conjugués sont importantes.

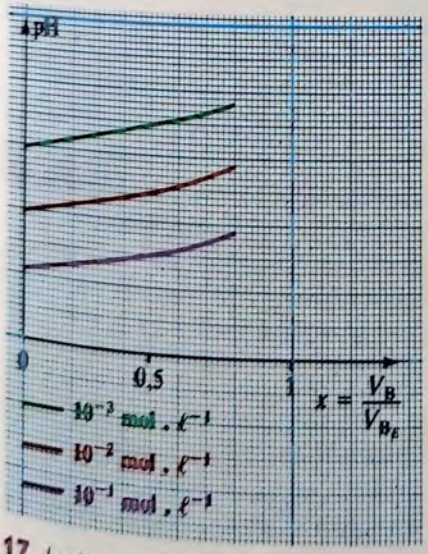
www.biblio-sciences.org

volume de solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1} ajouté (mℓ)	pH
0	4,8
1	4,65
2	4,45
3	4,2
4	3,85
8	2,7

15. *Tant que l'addition de base forte reste modérée, le pH varie peu.*

volume d'eau ajouté (mℓ)	pH
50	4,81
100	4,83
150	4,85

16. *La dilution a très peu d'effet sur le pH d'une solution équimolaire en acide éthanoïque et en éthanoate de sodium.*



17. *Le pH d'un mélange de solutions d'acide fort et de base forte dépend beaucoup de la dilution.*

Remarque : **Cas des solutions d'acides forts et de bases fortes**
Lors de l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte, nous avons constaté que le pH variait peu, excepté au voisinage de l'équivalence. Cependant, le pH d'un mélange de solutions d'acide fort et de base forte dépend beaucoup de la dilution (*doc.* 17).

Une solution d'acide fort ou de base forte n'est pas une solution tampon.

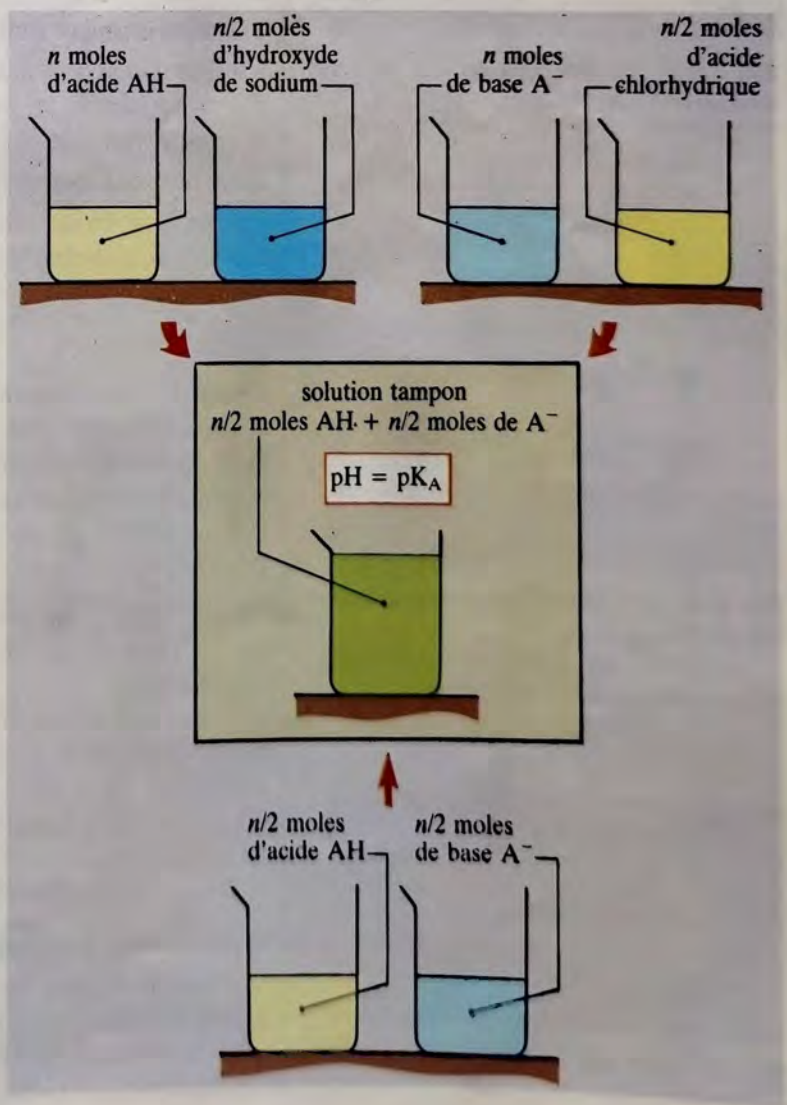
2.3 *Préparation de solutions tampons*

Étant donné sa composition, une solution tampon peut être préparée selon trois méthodes (*doc.* 18). Ainsi, pour préparer une solution tampon de pH = 9,2 à 25 °C, on choisira le couple ion ammonium/ammoniac dont le pK_A a précisément cette valeur à 25 °C. Si l'on souhaite préparer 100 mℓ de solution tampon de pH = 9,2 avec $[NH_4^+] = [NH_3] = 0{,}5$ mol . ℓ^{-1}, on peut :

— soit mélanger 50 mℓ de solution de chlorure d'ammonium à 1 mol . ℓ^{-1} et 50 mℓ de solution d'ammoniac à 1 mol . ℓ^{-1} ;

— soit mélanger 50 mℓ de solution de chlorure d'ammonium à 2 mol . ℓ^{-1} et 50 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol . ℓ^{-1} ;

— soit mélanger 50 mℓ de solution d'ammoniac à 2 mol . ℓ^{-1} et 50 mℓ de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol . ℓ^{-1} .

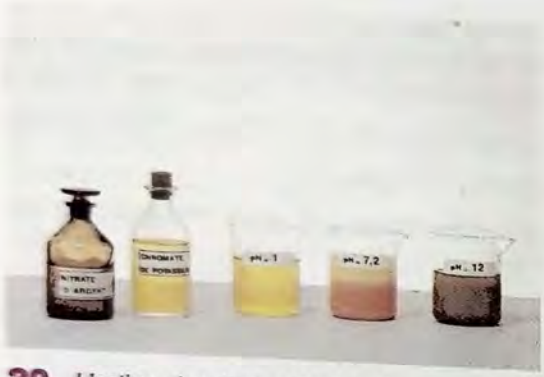


18. *Trois méthodes équivalentes pour préparer une solution tampon.* ▶

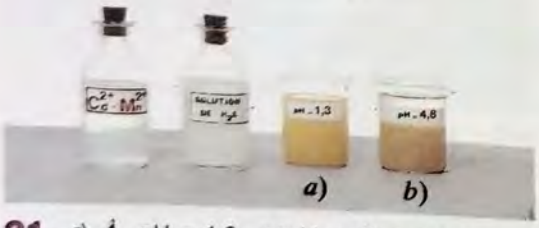
www.biblio-sciences.org



19. *Quelques solutions tampons.*



20. *L'action des ions argent* Ag^+ *sur les ions chromate* CrO_4^{2-} *dépend du* pH.



21. *a) À* pH = 1,3 *, seul le sulfure de cadmium* CdS *précipite.*

b) À pH = 4,8 *, le sulfure de cadmium* CdS *et le sulfure de manganèse* MnS *précipitent.*

liquide biologique	pH
sang	7,38-7,45
liquide céphalo-rachidien	7,9
salive	6,8-7,2
suc gastrique	1,6-1,8
suc pancréatique	8,0

22. *La plupart des liquides biologiques sont tamponnés.*

2.4 *Intérêt des solutions tampons*

De très nombreuses réactions nécessitent des milieux tamponnés : c'est le ca
de la plupart des réactions biologiques et de nombreuses réactions d'analyse
de synthèse en laboratoire ou dans l'industrie.

• *Solutions étalons de* pH

Nous avons vu dans le *chapitre* 5 qu'avant toute mesure de pH, il éta
nécessaire d'étalonner la chaîne de mesure avec une solution dont le pH est bie
déterminé. On utilise, à cette fin, des solutions tampons. En choisissant le bo
couple acide/base, il est possible d'étalonner le pH-mètre dans le domaine de p
où se feront les mesures (*doc.* 19).

Nous avons vu dans le *paragraphe* 2.3 comment préparer une solution tampo
de pH = 9,2 avec le couple NH_4^+/NH_3 . Un autre composé permet également d
préparer une solution de pH = 9,2 : il s'agit du borax, ou tétraborate de disodium
$Na_2B_4O_7$. Ce composé ionique mis en solution dans l'eau libère des ions Na^+
et des ions $B_4O_7^{2-}$ qui réagissent totalement avec l'eau pour donner un mélange
équimolaire d'acide borique H_3BO_3 et d'ions borate $H_2BO_3^-$, sa base conjuguée :

$$B_4O_7^{2-} + 5\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3BO_3 + 2\ H_2BO_3^- .$$

Donc, quelle que soit la quantité de borax dissous :

$$[H_3BO_3] = [H_2BO_3^-] \quad \text{et} \quad pH = pK_A(H_3BO_3/H_2BO_3^-) = 9,2 .$$

• *Analyse chimique à* pH *contrôlé*

L'analyse qualitative ou quantitative de certaines solutions fait souvent appel à
des milieux, dont le pH est bien déterminé, obtenus grâce à des solutions
tampons, comme nous allons le voir sur deux exemples.

Dosage des ions chromate CrO_4^{2-}

On peut doser les ions chromate CrO_4^{2-} par action d'une solution d'ions Ag^+ ;
l'équation de la réaction de ce dosage étant :

$$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow \underset{\downarrow}{Ag_2CrO_4} .$$

Cependant, cette réaction n'est possible qu'en milieu presque neutre. En effet,
en milieu trop acide il n'y a pas précipitation, alors qu'en milieu trop basique il se
forme également un précipité d'oxyde d'argent Ag_2O (*doc.* 20) : dans ce cas, la
réaction de précipitation du chromate d'argent Ag_2CrO_4 n'est plus quantitative.
Dans la pratique, on peut utiliser une solution tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ de
pH = 7,2.

Analyse d'une solution

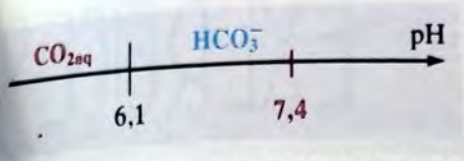
On souhaite vérifier qu'une solution contient des ions manganèse (II) Mn^{2+} et
cadmium (II) Cd^{2+}.

Ces deux ions donnent avec l'ion sulfure S^{2-} des précipités de couleurs
différentes. Le sulfure de cadmium CdS est jaune et se forme même en milieu
acide, tandis que le sulfure de manganèse MnS, rose pâle, n'apparaît que si le
pH est supérieur à 4 (pour une solution telle que $[Mn^{2+}] > 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}).
À pH = 1,3 (tampon $CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$), seul CdS précipite (*doc.* 21*a*).
À pH = 4,8 (tampon CH_3COOH/CH_3COO^-), CdS et MnS précipitent (*doc.* 21*b*).

• pH *des milieux biologiques*

La plupart des réactions biochimiques font intervenir des enzymes dont l'activité
dépend du pH ; c'est la raison pour laquelle les milieux biologiques sont
généralement tamponnés (*doc.* 22). Deux couples acide/base jouent un rôle
important dans ces milieux : le couple CO_2/HCO_3^- et le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

www.biblio-sciences.org



23. *À pH = 7,4, les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont en excès par rapport au dioxyde de carbone CO_2.*



a) *b)*

24. *a)* L'aspirine **UPSA®** *est tamponnée à pH = 5,8 afin d'être entièrement sous forme ionisée, ce qui empêche son absorption par la paroi gastrique.*

b) L'aspirine **PH8®** *possède un enrobage gastro-résistant : son pH est adapté à celui du duodénum où elle est absorbée.*

Le tampon « bicarbonate »

Le tampon « bicarbonate », comme le nomment les biologistes, fait intervenir le couple CO_{2aq}/HCO_3^- dont le pK_A vaut 6,1 à 37 °C (et 6,4 à 25 °C). Il intervient dans la régulation du pH sanguin, voisin de 7,4.

La relation $pH = pK_A + \log \dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{aq}}$ montre que, dans le sang, les ions hydrogénocarbonate sont en excès par rapport au dioxyde de carbone dissous (*doc.* 23).

Le couple CO_{2aq}/HCO_3^- est également présent dans de nombreuses eaux minérales ; ceci explique que leur pH soit voisin de 7.

Le tampon « phosphate »

Le tampon « phosphate », qui fait intervenir le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_A = 7,2$), est le principal tampon intracellulaire. Il joue un rôle essentiel dans la stabilisation du pH de nombreux liquides biologiques où s'effectuent d'importants recyclages de protons (libérés par certaines réactions, consommés par d'autres).

De nombreux produits pharmaceutiques ou cosmétologiques sont tamponnés : leur action est rendue ainsi soit optimale, soit sans effets secondaires néfastes (l'ulcération de l'estomac par certains médicaments tels que l'aspirine peut être évitée par l'utilisation de formulations tamponnées, *doc.* 24).

APPLICATION

pH *du plasma sanguin*

Une réaction enzymatique a lieu dans le plasma sanguin, de pH = 7,4. Ce milieu est tamponné par le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_A = 7,2$) ; la concentration totale des deux espèces est égale à 0,45 mol . ℓ^{-1}.

1° Déterminer la concentration de chacune des deux espèces dans le plasma sanguin.

2° Une réaction enzymatique libère $5 . 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ par litre. Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors ; en déduire les nouvelles concentrations des ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}, et le pH du milieu en fin de réaction.

3° Si la réaction enzymatique s'était effectuée dans de l'eau pure, quel aurait été le pH de la solution finale ? Conclure.

1° Le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ est en équilibre en solution aqueuse :

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ .$$

L'équation de conservation de la matière s'écrit :

$$[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = C ,$$

soit : $$[H_2PO_4^-]\left(1 + \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) = C ,$$

En remarquant que $\dfrac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \dfrac{K_A}{[H_3O^+]}$,

il vient : $$[H_2PO_4^-] = \frac{[H_3O^+] . C}{[H_3O^+] + K_A}$$

et : $$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_A . C}{[H_3O^+] + K_A} ,$$

soit : $\mathbf{[H_2PO_4^-] = 0,174 \text{ mol} . \ell^{-1}}$

et : $\mathbf{[HPO_4^{2-}] = 0,276 \text{ mol} . \ell^{-1}}$.

2° L'acide fort H_3O^+ agit sur la base HPO_4^{2-} :

$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O ,$$

donc :

$$n(HPO_4^{2-})_{final} = n(HPO_4^{2-})_{initial} - n(H_3O^+)_{ajoutés} ,$$

c'est-à-dire, dans 1 litre :

$$n(HPO_4^{2-}) = (27,6 - 5) . 10^{-2} = 22,6 . 10^{-2} \text{ mol} ,$$

d'où : $\mathbf{[HPO_4^{2-}] = 0,226 \text{ mol} . \ell^{-1}}$.

De même :

$$n(H_2PO_4^-)_{final} = n(H_2PO_4^-)_{initial} + n(H_3O^+)_{ajoutés} ,$$

d'où : $\mathbf{[H_2PO_4^-] = 0,224 \text{ mol} . \ell^{-1}}$.

D'autre part, on a : $$pH = pK_A + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} ,$$

d'où : $\mathbf{pH \approx 7,2}$.

Le pH ne varie que de 0,2 unité.

3° Dans l'eau, le pH final serait tel que :

$$pH = -\log [H_3O^+] ,$$

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

À une telle valeur de pH, l'activité enzymatique est quasiment nulle, d'où l'intérêt du tampon phosphate dans le plasma sanguin.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Qu'entend-t-on par : « doser une solution acide ou une solution basique » ?

2. Quelles conditions une réaction de dosage doit-elle remplir ?

3. Rappeler la définition de l'équivalence lors d'une réaction acido-basique ; quelle analogie peut-on faire avec l'équivalence d'une réaction d'oxydo-réduction ?

4. Dans la pratique, comment détermine-t-on l'équivalence lors d'un dosage acido-basique ?

5. Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré pour un dosage ?

6. À quelles conditions la détermination de l'équivalence d'un dosage acido-basique à l'aide d'un indicateur coloré est-elle précise ?

7. Peut-on doser avec précision toute solution acide ou basique à l'aide d'une réaction acido-basique ?

8. Définir une *solution tampon*. Donner des exemples.

9. Pourquoi le mélange d'un acide et d'une base forte ne peut-il constituer une solution tampon ?

10. On mélange 10^{-2} mol d'acide éthanoïque et $2 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanoate de sodium en solution aqueuse : le pH de la solution obtenue est 5,1.
Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est 4,8. La solution préparée est-elle une solution tampon ?

11. On dispose de solutions d'ammoniac et de chlorure d'ammonium, toutes deux à 0,1 mol $\cdot \ell^{-1}$. Comment préparer la solution tampon la plus efficace possible ?

12. Citer des applications des solutions tampons.

13. Citer deux tampons jouant un rôle important dans la régulation du pH de liquides biologiques.

1 A — Choix d'un indicateur coloré.

On dispose de trois indicateurs, I, II et III, de constantes d'acidité respectives :

$$pK_{A_I} = 5,1 \; ; \quad pK_{A_{II}} = 7 \; ; \quad pK_{A_{III}} = 8,9.$$

Quel indicateur peut-on utiliser pour un dosage acido-basique dans chacun des cas suivants :
a) le pH à l'équivalence est 6,7 ;
b) $[H_3O^+] = 3,2 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot \ell^{-1}$ à l'équivalence ;
c) $[OH^-] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot \ell^{-1}$ à l'équivalence ;
d) dosage d'une solution d'acide bromhydrique par une solution d'hydroxyde de potassium ?

2 AB — Étude d'une solution commerciale d'acide bromhydrique.

Corrigé.

Une solution commerciale d'acide bromhydrique a une densité par rapport à l'eau valant 1,49 et contient 48 % en masse d'acide bromhydrique pur.

1° Quel volume de solution commerciale faut-il diluer dans de l'eau distillée pour préparer 1 ℓ d'une solution d'acide bromhydrique à 0,1 mol $\cdot \ell^{-1}$?

2° Afin de vérifier la concentration de la solution ainsi préparée, on en dose 10 cm^3 par de l'hydroxyde de sodium à $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium $V = 19,6$ cm^3.
Conclure.

Corrigé.

3 A — Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium.

On introduit 5 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole jaugée, et on complète à 1 ℓ avec de l'eau distillée ; on prélève ensuite 20 cm^3 de la solution. Quel volume de solution d'acide chlorhydrique à 0,05 mol $\cdot \ell^{-1}$ faut-il ajouter à la prise d'essai pour obtenir l'équivalence acido-basique ? Choisir, dans la liste ci-dessous, un indicateur bien adapté.

indicateur	domaine de virage
hélianthine	3,1 - 4,4
rouge de méthyle	4,4 - 6,2
rouge neutre	6,8 - 8,0
phénolphtaléine	8,2 - 9,8

4 AB — Dosage de l'eau de chaux. *

L'eau de chaux, solution de base forte, s'obtient en dissolvant de l'hydroxyde de calcium dans de l'eau. On met 100 cm^3 d'eau de chaux dans un bécher et quelques gouttes de bleu de bromothymol, puis on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol $\cdot \ell^{-1}$. Le volume versé est 19,4 cm^3 au moment du virage de l'indicateur. En déduire, en g $\cdot \ell^{-1}$, la concentration massique d'hydroxyde de calcium dans l'échantillon.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

5 A C Étude d'une eau industrielle. ★

La synthèse de certains dérivés organiques chlorés s'accompagne d'une production de chlorure d'hydrogène HCl, qui, pour l'essentiel, est recyclé à l'intérieur de l'unité de production. Or l'eau utilisée lors de cette synthèse est polluée par des traces de chlorure d'hydrogène dissous : donc celui-ci doit être en partie éliminé avant le rejet des eaux à l'extérieur de l'usine.

1° Citer deux réactions en chimie organique s'accompagnant d'une formation de HCl (voir *cours de Première*).

2° On dose, par de l'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}, 1 ℓ d'eau polluée ; l'équivalence est obtenue lorsqu'on a ajouté 18 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium.
Quelle est la concentration en ion H_3O^+ de l'échantillon ? Quel est son pH ?

3° L'eau rejetée devant avoir un pH au moins égal à 6,2, on fait réagir de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sur l'eau polluée.
Quelle masse d'hydroxyde de calcium faut-il prévoir pour traiter une tonne d'eau industrielle ?

Corrigé.

6 A B Dosage de l'acide benzoïque ; choix d'un indicateur coloré.

(Sujet du Bac D, Bordeaux 1984.)

On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration égale à 10^{-1} mol . ℓ^{-1}. Les variations du pH en fonction du volume V de soude versé sont :

V(cm^3)	0	1	2	3	5	6	8	9	9,5
pH	2,6	3,25	3,6	3,85	4,2	4,4	4,8	5,15	5,5
V(cm^3)	9,8	9,9	10	10,1	11	12	14	16	
pH	5,9	6,2	8,45	10,7	11,7	12	12,4	12,7	

1° Tracer la courbe pH = $f(V)$.

2° Déterminer graphiquement les caractéristiques du point d'équivalence et en déduire la concentration (en mol . ℓ^{-1}) de l'acide.

3° En justifiant la réponse, déterminer la valeur de la constante pK_A du couple acide/base $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$. En déduire la constante d'acidité K_A du couple.

4° Pour un volume V = 3 cm^3 de soude versé, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu. Retrouver la valeur de pK_A.

5° On dispose de deux indicateurs colorés : l'hélianthine (zone de virage : 3,2-4,4) et la phénolphtaléine (zone de virage : 8-10). Reporter ces zones de virage sur le graphe pH = $f(V)$. Lequel de ces deux indicateurs faut-il utiliser pour effectuer le dosage ? Justifier.

Corrigé.

7 A Effet tampon. ★

• 1 ℓ d'une solution aqueuse contient 0,1 mol d'acide méthanoïque HCOOH et 0,1 mol de méthanoate de sodium HCOONa. Son pH est égal à 3,8.

1° Déterminer le pK_A du couple $HCOOH/HCOO^-$.

2° On dissout 0,4 g d'hydroxyde de sodium dans la solution précédente ; son pH devient égal à 3,9.
Expliquer qualitativement pourquoi la variation du pH est si faible. Quelle serait-elle si nous dissolvions la même quantité d'hydroxyde de sodium dans 1 ℓ d'eau pure ?

• 1 ℓ d'une solution tampon contient 0,2 mol d'acide éthanoïque et 0,2 mol d'éthanoate de sodium. Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

3° Quel est le pH de cette solution ?

4° On verse, dans cette solution, une solution d'acide bromhydrique à 1 mol . ℓ^{-1} (HBr est un acide fort) jusqu'à ce que le pH soit égal à 4,5. Quel volume V (en cm^3) a-t-on versé ?

5° Quel serait le pH si nous avions versé ce volume V de solution bromhydrique dans 1 ℓ d'eau pure ? Conclure.

8 C Préparations de solutions tampons. ★

1° Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.
Quel volume de solution d'acide éthanoïque à 0,1 mol . ℓ^{-1} faut-il verser dans 50 cm^3 d'éthanoate de sodium à 0,2 mol . ℓ^{-1} pour obtenir une solution tampon de pH = 4,2 ?

2° Pour préparer un tampon de pH = 8,9, on mélange 100 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium à 0,1 mol . ℓ^{-1} et Vcm^3 d'une solution d'ammoniac à 0,2 mol . ℓ^{-1}.
Calculer V sachant que le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2.

Corrigé.

9 A Solutions tampons ? ★

On dispose de diverses solutions, toutes à 0,1 mol . ℓ^{-1}, avec lesquelles on réalise les mélanges suivants. Indiquer ceux qui constituent des solutions tampons :

a) 20 mℓ de solution d'acide éthanoïque et 10 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium ;

b) 20 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium et 20 mℓ d'eau distillée ;

c) 20 mℓ de solution de chlorure d'ammonium et 15 mℓ de solution d'ammoniac ;

d) 20 mℓ de solution d'acide chlorhydrique et 10 mℓ de solution de chlorure d'ammonium ;

e) 20 mℓ de solution d'éthanoate de sodium et 30 mℓ de solution d'acide nitrique ;

f) 20 mℓ de solution d'acide méthanoïque et 7 mℓ de solution d'hydroxyde de sodium.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

10 AB Identification de solutions ; solution tampon. ★

(Sujet du Bac D, Paris 1985.)

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} :

A : solution d'acide propanoïque ;
B : solution de propanoate de sodium ;
C : solution d'acide chlorhydrique ;
D : solution d'hydroxyde de sodium ;
E : solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25 °C. Les valeurs obtenues, classées par ordre de pH croissant, sont :

2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12 .

1° Attribuer à chaque solution son pH en justifiant brièvement.

2° On mélange 50 mℓ de *A* et 50 mℓ de *B*. On obtient ainsi 100 mℓ d'une solution notée *F* dont le pH est 4,9.
Recenser les espèces chimiques présentes dans *F*. Calculer leurs concentrations.

3° Calculer le pK_A du couple acide propanoïque/ion propanoate.

4° Comment appelle-t-on une solution telle que *F*? Que se passe-t-il du point de vue du pH si l'on ajoute à *F* quelques gouttes de *C*? de D? de E?

5° On veut préparer 100 mℓ de *F* à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser. Justifier.

Corrigé.

11 C Préparation d'une solution tampon. ★

(Sujet du Bac C-E, Rouen 1986.)

Dans cet exercice, toutes les expériences sont réalisées à 25 °C.

1° Le pH d'une solution d'ammoniac à 0,10 mol . ℓ^{-1} est 11,13.
Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution, calculer leurs concentrations et en déduire la constante d'acidité K_A ainsi que le pK_A du couple NH_4^+/NH_3.

2° Pour préparer 1 ℓ d'une solution tampon de pH = 9,50, on dissout 5 g de chlorure d'ammonium dans de l'eau.
Quel volume d'une solution commerciale d'ammoniac à 15 mol . ℓ^{-1} faut-il introduire avant de compléter à 1 ℓ ?

12 BC Virage de l'hélianthine. ★

Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide/base HIn/In^- dont le pK_A est 3,5 ; HIn et In^- n'ont pas la même couleur : HIn est rose et In^- est jaune. Cette solution apparaît rose si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 3,$$

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

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

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

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

Corrigé.

13 BC Précision d'un dosage. ★★

(Sujet du Bac C-E, Nantes 1983.)

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

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-.$$

Ce couple HIn/In^- a un pK_A égal à 5. La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, sa forme basique In^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge si [HIn] > 10[In^-] et jaune si [In^-] > 10[HIn].

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

2° Dans un volume $V_A = 10$ cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration C_A est 10^{-2} mol.ℓ^{-1}, on introduit quelques gouttes de l'indicateur, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_B = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}.
Établir la relation entre la concentration des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.

3° Déterminer la valeur V_{B_1} de V_B qui correspond au début du virage de l'indicateur. Déterminer la valeur V_{B_2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur. Conclure.

14 BC pH et aquariophilie. ★

(Sujet du Bac D, Liban 1983.)

Les poissons d'eau douce ne tolèrent que des pH compris approximativement entre 6,5 et 7,5. Nous allons examiner quelques aspects de la surveillance et du maintien d'un pH convenable dans un aquarium de 100 ℓ d'eau.

1° L'aquarium a été rempli d'eau de pluie dont la mesure du pH est sensiblement inférieure à 7. À quel phénomène attribuer cela ? Écrire la réaction acido-basique correspondante.

2° Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est celui qui semble le mieux adapté à la surveillance de routine du pH de l'aquarium ?

indicateur	zone de virage ; couleurs
rouge de méthyle	rouge 4,2-6,2 jaune
bleu de bromothymol	jaune 6,0-7,6 bleu
alpha-naphtolphtaléine	jaune-rose 7,5-8,6 bleu-vert
phénolphtaléine	incolore 8,2-10,0 pourpre

www.biblio-sciences.org

Quelle couleur observerait-on dans une eau récemment introduite dans l'aquarium, dont le pH serait voisin de 6,8 et qui contiendrait quelques gouttes de l'indicateur choisi ?

3° Dans l'aquarium contenant initialement 100 ℓ d'eau pure (pH = 7,0), à la suite d'une erreur d'étiquetage, on verse 10 cm^3 d'une solution d'acide fort (solution d'acide chlorhydrique par exemple) à 1,0 mol . ℓ^{-1}.
Calculer les concentrations en ions chlorure Cl^- et en ions hydronium H_3O^+ dans l'aquarium (on explicitera les approximations éventuellement effectuées et on les justifiera).
En déduire le pH obtenu et les effets de cette pollution sur la vie des poissons.

4° La même erreur de manipulation est commise, mais cette fois un mélange tampon avait été préalablement ajouté à l'aquarium.
La solution tampon est constituée du mélange équimolaire d'un acide AH et de sa base conjuguée A^-, tels que :

$[AH] = [A^-] = 5 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} dans l'aquarium.

Le pK_A du couple AH/A^- est 7,2. Calculer la variation de pH observée. Conclure. *Corrigé.*

15 B — Analyse d'un comprimé de vitamine C. ⋆

(Sujet du Bac D, Lyon 1987.)

L'acide ascorbique, ou vitamine C (vendue en pharmacie sous la forme de comprimés), est un acide faible de formule brute $C_6H_8O_6$, c'est-à-dire $C_6H_7O_6H$ si l'on veut l'écrire sous la forme AH.

1° Quelle est la formule de sa base conjuguée ?

2° Écrire l'équation-bilan de sa réaction sur l'eau.
Dans la suite de cet exercice, pour simplifier, on pourra représenter l'acide ascorbique par la formule AH.

3° On dissout un comprimé dans 200 cm^3 d'eau distillée : on obtient une solution (1). On prélève 10 cm^3 de (1) que l'on dose avec une solution (2) d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration initiale égale à $1,5 . 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}, en présence d'un indicateur coloré convenable : le rouge de crésol. Le virage de l'indicateur est obtenu quand le volume de la solution de soude versé est égal à 9,5 cm^3.
Qu'entend-on par indicateur *convenable* ? Sachant que le domaine de virage du rouge de crésol est [7,2 ; 8,8], que peut-on dire du pH à l'équivalence ?

4° Quelle est la quantité d'hydroxyde de sodium utilisée pour atteindre l'équivalence ? En déduire la quantité d'acide ascorbique contenue dans un comprimé et la masse correspondante.

5° Déterminer la concentration de la solution initiale (1).

6° Le pH de cette solution vaut 2,7 à 25 °C.
Déterminer les concentrations des espèces présentes dans la solution. En déduire le pK_A du couple acide ascorbique/ion ascorbate.
Connaissant le pK_A de l'acide éthanoïque (4,8), préciser lequel des deux acides, éthanoïque ou ascorbique, est le plus fort. *Corrigé.*

16 BC — Analyse d'une solution commerciale de Destop®. ⋆

(D'après les Olympiades de chimie.)

Les solutions commerciales de la marque Destop®, vendues pour déboucher les canalisations, contiennent essentiellement de l'hydroxyde de sodium. On peut lire sur l'un des flacons :
« Densité de la solution par rapport à l'eau : 1,23 ; pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium : 29 %. »

1° Déterminer l'ordre de grandeur de la concentration de cette solution commerciale notée *S*.

2° On souhaite doser *S* par une solution d'acide nitrique à 0,1 mol . ℓ^{-1}. Quel est le volume de solution d'acide nitrique nécessaire au dosage de 20 mℓ de *S* ? Conclure.

3° Quelle dilution faut-il faire subir à la solution *S* pour que le dosage de 20 mℓ de la solution diluée notée *S'* se fasse avec environ 20 mℓ de solution d'acide nitrique à 0,1 mol . ℓ^{-1} (le dosage est alors dit : « dosage volume à volume ») ?

4° Préciser le matériel utilisé (pipette, fiole jaugée, etc.) pour réaliser cette dilution.

17 BC — Analyse d'un détartrant à cafetière. ⋆

(D'après les Olympiades de chimie.)

Les détartrants à cafetière vendus dans le commerce contiennent principalement de l'acide sulfamique, ou acide amidosulfurique, de formule NH_2SO_3H. C'est un solide blanc qui, en solution, se comporte comme un monoacide fort.
Le tartre qui se dépose dans les canalisations des cafetières est essentiellement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$.
On rappelle que le carbonate de calcium $CaCO_3$ est peu soluble dans l'eau contrairement à l'hydrogénocarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$.

1° Par quelle réaction acido-basique peut-on expliquer le détartrage à l'acide sulfamique ?

2° On dissout 1,2 g de détartrant commercial dans 200 mℓ d'eau et on dose 20 mℓ de la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol . ℓ^{-1}. L'équivalence est obtenue pour un volume d'hydroxyde de sodium versé égal à 11,6 cm^3. Quelle est la concentration de la solution en acide sulfamique ?

3° Quel est le pourcentage en masse d'acide sulfamique dans le détartrant étudié ?
Données :
$pK_A(CO_{2aq}/HCO_3^-) = 6,4$; $pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.
Corrigé.

18 BC — Aspirine tamponnée.

• Un comprimé *B* d'aspirine contient 250 mg d'acide acétylsalicylique $C_9O_4H_8$, qui en est le principe actif et que l'on notera AH. À 25 °C, la solubilité de cet acide est 2,5 g par litre d'eau.

1° Calculer le volume minimal d'eau nécessaire à la dissolution complète du comprimé *B*.

www.biblio-sciences.org

2° Déterminer la concentration de la solution ainsi obtenue.

3° Cette solution a un pH égal à 2,7 ; en déduire le pK_A de l'acide acétylsalicylique.

• La solution étant nettement acide, l'ingestion répétée d'aspirine peut entraîner des troubles gastriques. C'est la raison pour laquelle on en utilise parfois une formulation tamponnée à l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$.
On considère à présent un comprimé *C* d'aspirine tamponnée contenant 250 mg d'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium.

4° Expliquer l'origine des bulles qui se dégagent lors de la dissolution du comprimé *C*.
Donnée : $pK_A(CO_{2aq}/HCO_3^-) = 6,4$ à 25 °C.

5° En fin de dissolution, le pH de la solution est 6,8 ; sous quelle forme le principe actif du comprimé se trouve-t-il majoritairement ?

19 B C Tampon biologique artificiel. ★★

Les biologistes étudient *in vitro* de nombreuses réactions du métabolisme cellulaire en milieu tamponné à pH = 7,0. Pour réaliser de telles solutions, ils utilisent souvent l'acide cacodylique $(CH_3)_2AsO_2H$, que l'on notera HC par la suite. À 37 °C, le pK_A du couple HC/C^- est 6,2.

1° Déterminer les quantités et les masses d'acide cacodylique et d'hydroxyde de sodium nécessaires à la préparation de 1 ℓ de solution tampon à pH = 7, telle que la somme des concentrations en acide cacodylique et en ions cacodylate soit égale à 0,1 mol . ℓ^{-1}. On se placera à 37 °C.

2° L'une des réactions biochimiques étudiées libère $3 . 10^{-2}$ mol de protons par litre. Calculer les nouvelles valeurs des concentrations en HC et en C^- après réaction ; en déduire alors le pH du milieu. Conclure.

Corrigé.

20 B C Élimination d'acide lactique par le sang. ★★

Au cours d'exercices violents, l'organisme produit de l'acide lactique $C_3O_3H_6$, que l'on notera HLac par la suite. À 37 °C, le pK_A du couple $HLac/Lac^-$ est 3,86. Cet acide se retrouve dans le sang, où il réagit avec le couple CO_{2aq}/HCO_3^- de $pK_A = 6,10$ à 37 °C.

1° À 37 °C, 1 ℓ de sang normal contient 0,027 mol d'ion hydrogénocarbonate et 0,0014 mol de dioxyde de carbone dissous ; en déduire le pH du sang normal.

2° Sur un axe vertical gradué en K_A, placer les couples acide/base $HLac/Lac^-$ et CO_{2aq}/HCO_3^-. En déduire la réaction qui se produit dans le sang lorsqu'il se forme de l'acide lactique (on la supposera totale).

3° Au cours d'un effort prolongé, l'organisme d'un athlète a produit de l'acide lactique évalué à $8 . 10^{-4}$ mol par litre de sang. Calculer les nouvelles concentrations en ions hydrogénocarbonate et en dioxyde de carbone dissous. En déduire le pH du sang immédiatement après la réaction.

Corrigé.

21 B C Étude du sang. ★★

Le couple CO_{2aq}/HCO_3^-, dont le pK_A vaut 6,1 à 37 °C, est l'un des systèmes tampons du sang, dont le pH vaut 7,4 à 37 °C.

1° Sachant que la concentration du dioxyde de carbone dissous est 0,0014 mol . ℓ^{-1}, déterminer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans le sang.

2° Déterminer le pH du sang après qu'une réaction a libéré $5 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} d'ions H_3O^+, en supposant le système fermé (dans cette hypothèse, tout le dioxyde de carbone reste dissous).

3° Dans la réalité, en régime « normal », la concentration en dioxyde de carbone reste constante dans le sang grâce à des échanges gazeux au niveau pulmonaire. Déterminer la valeur du pH du sang après qu'il a absorbé $5 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} d'ions H_3O^+.

Corrigé.

22 B C Comprimé de vitamine C tamponné. ★★

L'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule $C_6O_6H_8$ peut être considéré comme un monoacide. Le pK_A du couple $C_6O_6H_8/C_6O_6H_7^-$ est 4,1 à 25 °C. L'étiquette d'une boîte de *vitamine* C 500 porte les indications suivantes :
« Composition par comprimé :
— acide ascorbique : 0,253 g ;
— ascorbate de sodium : 0,283 g. »

1° Déterminer les quantités d'acide et de base conjugués dans un comprimé.

2° Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution d'un comprimé.

3° Quelle particularité des comprimés de vitamine C contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium présenteraient-ils ?

Donnée : $pK_A(CO_2/HCO_3^-) = 6,4$ à 25 °C.

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

☛ Pour résoudre la question 1°, utiliser la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}.$$

☛ Pour résoudre la question 2°, utiliser le fait que :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

est la réaction prépondérante. Alors :

$$[NH_4^+] \approx [OH^-].$$

Connaissant $K_A(NH_4^+/NH_3)$ et le pH, en déduire $[NH_3]/[NH_4^+]$, puis $[NH_3]$ et c.

☛ Pour résoudre la question 3°, utiliser le fait que :

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$

est quasi totale.

Conseil de résolution

☛ Déterminer la concentration de S, puis celle de S_0. En déduire alors la quantité d'acide méthanoïque présent dans le flacon.

1 La phénolphtaléine (P.P.) est un indicateur coloré qui met en jeu le couple acide/base $HInd/Ind^-$ dont le pK_A est 8,9. HInd est incolore et Ind^- est rose. Une solution aqueuse de phénolphtaléine apparaît incolore si $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 8$ et rose si :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10.$$

1° Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de la phénolphtaléine ?

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

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

Données : À la température et à la pression auxquelles l'expérience est réalisée, le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$, le pK_A du couple ammonium NH_4^+/ammoniac NH_3 est 9,2 et le volume molaire est $24\ \ell \cdot mol^{-1}$.

(*Sujet du Bac C-E*, La Réunion 1986.)

2 On se propose de vérifier par dosage l'étiquetage d'un flacon contenant une solution S_0 d'acide méthanoïque (acide formique). L'étiquette porte les indications suivantes :
— acide formique,
— 80 % en masse,
— masse volumique de la solution : $1\,180\ g/dm^3$,
— $M = 46{,}0\ g \cdot mol^{-1}$ (masse molaire).
On dilue 200 fois un échantillon du contenu du flacon. On obtient une solution S. On prélève dans un bécher $10{,}0\ cm^3$ de la solution S, puis on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine.
On dose alors ce prélèvement au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration $0{,}100\ mol \cdot \ell^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume de soude versé égal à $10{,}3\ cm^3$.

1° Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lors du dosage.

2° Définir l'équivalence acido-basique. En déduire la concentration molaire de la solution S.

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

☛ Établir :

$$C_B = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V},$$

ce qui permet, après avoir déterminé C_B avec :

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_E}{V_B},$$

de trouver $M(B)$.

☛ La formule générale d'une amine étant $C_nH_{2n+3}N$, en déduire la formule brute de la monoamine B.

3° Quelle est la concentration molaire de la solution S_0? En déduire la masse d'acide pur contenue dans un litre de la solution S_0.

4° Le pourcentage annoncé sur l'étiquette vous paraît-il correct?

(Sujet du Bac C-E, Marseille 1988.)

3 On fabrique une solution aqueuse d'une monoamine B (corps qui ne possède qu'une fonction amine), notée (B), en versant une masse $m = 2{,}95$ g de cette amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V = 1\,\ell$ de solution.

On dose ensuite un volume $V_B = 20$ mℓ de cette solution (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 0{,}10$ mol$\cdot\ell^{-1}$. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

1° *a*) La courbe $pH = f(V_A)$ (V_A : volume de la solution (A) versé) présente deux points remarquables :

— le point M tel que $V_M = 5$ mℓ et $pH_M = 9{,}8$;

— le point d'équivalence E tel que $V_E = 10$ mℓ et $pH_E = 6{,}0$.

Définir l'équivalence acido-basique.
Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (B).

b) On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine B. En justifiant brièvement, donner la valeur du pK_A de ce couple acide/base.

c) Déterminer la masse molaire M de l'amine B. En déduire sa formule brute. On donne les masses molaires suivantes en g$\cdot$mol^{-1} :

$$M(H) = 1\,; \quad M(C) = 12\,; \quad M(N) = 14.$$

d) On donne le tableau suivant :

amine	NH_3	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$	$CH_3CH_2CH_2NH_2$
pK_A	9,2	10,8	9,8	11,1	10,6	10,6

En déduire la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

2° On revient au dosage de la question 1°. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point M ($V_M = 5$ mℓ). Quelles sont les propriétés caractéristiques de cette solution?

3° Calculer le volume V de la solution (A) d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter au volume $V_B = 20$ mℓ de la solution (B) pour avoir un pH valant 9,5.

Votre résultat paraît-il en accord avec la propriété de la solution de la question du 2°?

(Sujet du Bac D, Amérique du Sud 1987.)

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

☛ Pour résoudre la question 2°, se souvenir que lors du mélange d'un acide et de sa base conjuguée la réaction qui se produit ne modifie quasiment pas les quantités d'acide et de base mélangées :

$$n(AH) = n(AH)_{introduit},$$
$$n(A^-) = n(A^-)_{introduit}.$$

☛ Pour la question 3°, revoir le *document* 18, p. 193.

4 Une solution d'acide méthanoïque HCOOH, de concentration molaire volumique égale à 0,1 mol.ℓ^{-1}, a un pH égal à 2,4.

1° *a*) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.

b) Déterminer la valeur du pK_A du couple acide méthanoïque/ion méthanoate à 0,1 unité près.

2° *a*) Quel volume de solution de méthanoate de sodium, de concentration molaire volumique égale à 0,1 mol.ℓ^{-1}, faut-il ajouter à 10 cm^3 de la solution précédente pour obtenir une solution de pH égal à 3,8? (Répondre à la question et justifier la réponse sans faire de calculs.)

b) Quelles sont les propriétés de la solution obtenue?

3° On désire préparer une solution tampon *A* de pH = 4,2 et une solution tampon *B* de pH = 9,2. On dispose des solutions suivantes, ayant toutes la concentration molaire volumique $C = 0{,}1$ mol.ℓ^{-1}.
Solutions :
— d'acide benzoïque C_6H_5COOH,
— d'acide chlorhydrique,
— d'ammoniac,
— d'hydroxyde de sodium (soude),
— de benzoate de sodium,
— de chlorure d'ammonium,
Donner une manière d'obtenir 150 cm^3 de chacune des solutions *A* et *B*.
On donne les pK_A des couples acido-basiques suivants :

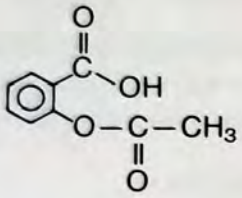
$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$: $pK_A = 4{,}2$; NH_4^+/NH_3 : $pK_A = 9{,}2$.

(*Sujet du Bac C-E*, Amiens 1984.)

www.biblio-sciences.org

1. Dosage de l'aspirine contenue dans un comprimé

L'aspirine est le nom courant de l'acide acétylsalicylique, de formule :





a)

C'est le médicament le plus utilisé dans le monde (plus de 20 000 tonnes d'aspirine sont consommées par an). Ses caractéristiques, extraites d'une table de constantes physiques, sont les suivantes :

— *masse molaire :* 180 g . mol^{-1} ;
— *point de fusion :* 135 °C ;
— *solubilité dans l'eau à* 20 °C : 5,7 g . ℓ^{-1} .

La manipulation décrite ci-après correspond au dosage d'une solution d'acide acétylsalicylique obtenue par la dissolution d'un comprimé d'aspirine de la boîte a) reproduite ci-dessus.

Manipulation

Écraser soigneusement un comprimé d'aspirine dans une capsule, en présence d'un peu d'eau. Dissoudre l'ensemble afin de préparer 250 mℓ d'une solution S d'aspirine.
À l'aide d'une solution S' d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} fournie, doser 20 mℓ de solution S en présence d'un indicateur coloré approprié.
Noter le volume $V_E = V_1$ de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Recommencer soigneusement le dosage. Soit V_2 la nouvelle valeur de V_E ; si V_2 diffère de V_1 de plus de 0,3 mℓ, refaire un troisième dosage.

Données : Lors du dosage, le pH à l'équivalence vaut environ 7,8. Les zones de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques sont les suivantes :

— rouge de méthyle : rouge 4,2-6,2 jaune ;
— bleu de bromothymol : jaune 6-7,6 bleu ;
— α-naphtolphtaléine : jaune rose 7,5-8,6 bleu-vert ;
— phénolphtaléine : incolore 8,2-10 rose.

La manipulation a donné les résultats suivants :

$V_1 = 22{,}0$ cm^3 et $V_2 = 21{,}8$ cm^3.

Questions

1. Quelle verrerie a-t-on utilisée pour préparer la solution S ?

2. La solution S' d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol . ℓ^{-1} a été préparée juste avant son utilisation, en diluant avec précision une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol . ℓ^{-1} .
Décrire soigneusement cette dilution (matériel utilisé, volume mis en jeu...), qui a fourni 100 mℓ de solution S'.

3. Quel est l'indicateur le plus approprié pour le dosage de S par S' ?

www.biblio-sciences.org

4. Faire un schéma annoté (nom du matériel utilisé, nature des solutions...) du dispositif utilisé pour le dosage.

5. Quels groupes caractéristiques reconnaît-on dans la formule d'acide acétylsalicylique ?

6. L'aspirine est peu soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. Pourquoi ne peut-on pas cependant dissoudre le comprimé d'aspirine dans un mélange eau-éthanol sans perturber le dosage ?

7. Quelles réactions produirait une solution d'hydroxyde de sodium concentrée et chaude sur l'aspirine ?

8. À l'aide des valeurs numériques trouvées pour V_E, déterminer la concentration de la solution S. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé étudié. Comparer avec les indications mentionnées sur la boîte d'aspirine *a*).

9. Pourrait-on, par le même procédé, déterminer la quantité d'aspirine présente dans un comprimé extrait des boîtes *b*) et *c*) reproduites ci-contre ? Justifier.

b)



c)



2. Dosage de l'acide lactique du lait

Sous l'action de ferments lactiques, le lactose du lait se transforme progressivement en un acide faible : l'acide lactique ou acide hydroxy-2 propanoïque, de formule $CH_3-CH(OH)-COOH$.

Moins le lait est frais, plus il contient d'acide lactique. À 20 °C, si la teneur en acide lactique dépasse $5\,g\,.\,\ell^{-1}$, *le lait caille. La détermination de la quantité d'acide lactique présent dans un lait nous renseigne donc sur sa fraîcheur.*

Nous allons étudier le protocole du dosage de l'acide lactique présent dans un lait non pasteurisé. L'acide lactique du lait est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium à $0{,}05\,mol\,.\,\ell^{-1}$. *L'équivalence est déduite du graphe* $pH = f(V_{NaOH})$ *établi à partir des mesures de pH faites au cours du dosage.*

Manipulation

Dans un bécher, verser 20 mℓ de lait et environ 20 mℓ d'eau. Placer la solution d'hydroxyde de sodium dans la burette, ajuster le niveau au zéro. Étalonner le pH-mètre.

Relever le pH avant l'addition d'hydroxyde de sodium, puis relever régulièrement le pH de la solution lactée après chaque ajout de solution titrante.

Arrêter le dosage lorsque le saut de pH a été nettement dépassé.

Les mesures faites lors d'un dosage ont permis d'établir le tableau suivant :

V_{NaOH} (mℓ)	0	2	4	6	8	10	
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	
V_{NaOH} (mℓ)	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	4,95	6,3	8	10,7	11	11,3	11,55

www.biblio-sciences.org

Questions

1. L'eau initialement introduite intervient-elle :
— dans le calcul de la concentration d'acide lactique présent dans le lait étudié ?
— dans la valeur initiale du pH de la solution étudiée ?
— dans la valeur du pH à l'équivalence ?
— dans la valeur du pH à la demi-équivalence ?

2. Quelle(s) verrerie(s) utiliser pour introduire le lait et l'eau dans le bécher ?

3. Pourquoi une mesure de pH est-elle une mesure potentiométrique ?

4. En quoi consiste l'étalonnage d'un pH-mètre ? Comment le réalise-t-on ?

5. Tracer le graphe pH = $f(V_{NaOH})$. En déduire :
— les coordonnées du point équivalent ;
— la valeur du pK_A de l'acide lactique.

L'acide lactique est-il plus ou moins fort que l'acide propanoïque (pK_A = 4,9) ?

6. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) acido-basique(s) parmi ceux énumérés ci-dessous aurait-on pu utiliser ? Quel est le plus indiqué ?

— vert de bromocrésol :	jaune	3,8-5,4 bleu
— α naphtolphtaléine :	jaune rose	7,5-8,6 bleu vert
— phénolphtaléine :	incolore	8,2-10 rose.

7. Déterminer la concentration en acide lactique du lait étudié ; en déduire la masse d'acide lactique présent dans un litre de lait. Conclure.

8. Le lait étudié est non pasteurisé. En quoi consiste la pasteurisation ? Par qui fut-elle mise au point ? Connaissez-vous d'autres travaux de cet illustre scientifique ?

3. Indice d'acide d'une huile de table

Une huile de table est un mélange de triesters formés à partir du propanetriol-1,2,3, ou glycérol, et d'acides gras, c'est-à-dire d'acides à longue chaîne carbonée, saturée ou non. Ils sont presque toujours accompagnés d'une très faible quantité d'acides gras libres, que nous noterons R—COOH. *Le pourcentage d'acides gras libres augmente lentement avec le temps. Pour être comestible, une huile de table ne doit pas contenir plus de 1 % d'acides gras libres.*
Le protocole proposé décrit la détermination de l'indice d'acide d'une huile de table.
L'indice d'acide noté I_A d'une huile est représenté par la masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg, nécessaire au dosage de tous les acides contenus dans 1 g *de cette huile.*

Manipulation

Les corps gras étant insolubles dans l'eau mais solubles dans l'éther, l'huile étudiée sera préalablement dissoute dans du diéthyléther. L'hydroxyde de potassium utilisé pour le dosage sera en solution dans de l'éthanol : on nomme généralement cette solution *potasse alcoolique*. Étant donné les solvants utilisés, toute flamme est à proscrire.

1° Dosage de la solution d'hydroxyde de potassium

On dispose d'une solution S d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol dont la concentration C est approximativement égale à 0,05 mol . ℓ^{-1}.
Dans un premier temps, il convient de déterminer précisément C par un dosage avec une solution d'acide chlorhydrique.

Le dosage de 20 mℓ de solution d'hydroxyde de potassium, en présence de phénolphtaléine comme indicateur de fin de dosage, nécessite 21 mℓ de solution d'acide chlorhydrique à 0,050 mol . ℓ^{-1}.

2° Détermination de l'indice d'acide de l'huile

L'éther utilisé comme solvant contient des traces d'acide sulfurique dont il convient de connaître la concentration afin de déterminer précisément I_A.

Dosage du solvant

Dans un erlenmeyer de 100 mℓ, verser 20 mℓ d'éthanol, 20 mℓ d'éther et quelques gouttes de phénolphtaléine. Ajouter, à la burette, la solution S d'hydroxyde de potassium jusqu'au virage de l'indicateur. Soit V_1 le volume alors versé.

www.biblio-sciences.org

Dosage de la solution d'huile

Dans un erlenmeyer de 100 mℓ, peser précisément une masse $m = 5{,}0$ g d'huile, puis ajouter 20 mℓ d'éthanol, 20 mℓ d'éther et quelques gouttes de phénolphtaléine. Bien agiter pour homogénéiser. Ajouter ensuite la potasse alcoolique (solution S) jusqu'au virage de l'indicateur. Soit V_2 le volume alors versé.

Questions

1. Faire un schéma annoté (nom du matériel, nature des solutions) très complet du dispositif utilisé pour le dosage de l'hydroxyde de potassium.

2. Quel virage (changement de teintes) observe-t-on à l'équivalence au cours de ce dosage ?

3. Soit C la concentration de la solution S, déterminer numériquement C.

4. Par quelle réaction prépare-t-on industriellement l'éther éthylique (ou éthoxyéthane) ? Expliquer alors la présence de traces d'acide sulfurique dans l'éther.

5. Quelle verrerie utiliseriez-vous pour mettre l'éthanol et l'éther dans le bécher. Justifier.

6. Quel virage (changement de teinte) observe-t-on à l'équivalence lors des dosages du solvant et de la solution d'huile ?

7. Montrer que la quantité (en mol) d'hydroxyde de potassium nécessaire au dosage des acides libres présents dans 5 g d'huile est donnée par la relation :

$$C(V_2 - V_1),$$

avec C en mol$\cdot\ell^{-1}$, V_1 et V_2 en ℓ.

8. En déduire l'indice d'acide I_A de l'huile de table étudiée, sachant que $V_1 = 0{,}8$ mℓ et $V_2 = 3{,}9$ mℓ.

9. Donner la formule développée du propanetriol-1,2,3. L'acide palmitique, ou acide hexadécanoïque, a pour formule $CH_3(CH_2)_{14}COOH$. Écrire la formule du tripalmitate de glycéryle (ou trihexadécanoate de propanetriyle).

10. Que donne l'action d'une solution de potasse alcoolique concentrée et chaude sur un corps gras ?
Quel intérêt le produit solide ainsi fabriqué présente-t-il ?

4. Détermination de l'acidité totale d'un vin

Le vin est une solution très complexe contenant plus de trois cents composés différents, dont de nombreux acides carboxyliques ; citons les principaux d'entre eux :

— *l'acide tartrique* HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH ;

— *l'acide malique* HOOC—CH(OH)—CH_2—COOH ;

— *l'acide éthanoïque* CH_3—COOH ;

— *l'acide lactique* CH_3—CH(OH)—COOH.

La présence de ces acides explique que le pH d'un vin, même d'un très bon vin, puisse être voisin de 3-4. Il est important de bien connaître l'acidité d'un vin, celle-ci jouant un rôle essentiel dans sa fabrication et dans sa conservation.

Le protocole proposé décrit la détermination de l'acidité totale d'un vin ; il est extrait des « méthodes officielles d'analyse des vins et des moûts » *(arrêté du 24 juin 1963).*

Définition

L'acidité totale d'un vin est déterminée par la mesure de la quantité d'hydroxyde de sodium qu'il est nécessaire d'ajouter à 1 ℓ de vin pour que son pH soit égal à 7. Le dioxyde de carbone CO_2 et le dioxyde de soufre généralement présents dans le vin doivent être éliminés avant ce dosage ou dosés séparément par d'autres méthodes. L'acidité totale d'un vin s'exprime généralement en mmol d'hydroxyde de sodium par litre de vin.

Deux méthodes sont utilisées :

— la *méthode de référence*, par dosage potentiométrique ;

— la *méthode usuelle*, par dosage en présence de bleu de bromothymol comme indicateur.

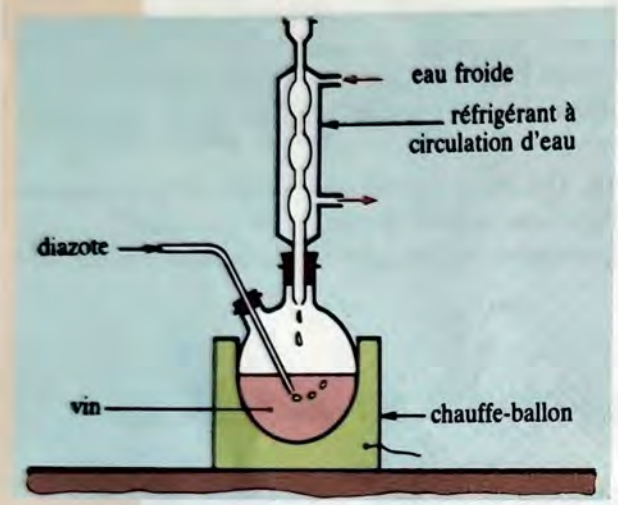
www.biblio-sciences.org

Méthode de référence

1° Élimination du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre

Placer 100 cm^3 de vin dans un ballon de 500 cm^3 surmonté d'un réfrigérant à circulation d'eau dans lequel se condensent les vapeurs formées à l'ébullition. Cette opération est appelée *chauffage à reflux*.

Faire barboter en continu du diazote et faire bouillir le vin pendant une heure en maintenant le barbotage (voir *schéma* ci-dessous). Abandonner l'appareil jusqu'à refroidissement du vin sans interrompre l'arrivée d'azote.



2° Détermination de l'acidité totale

Dans un bécher, placer 20 mℓ de vin bouilli et ajouter à la burette une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.ℓ^{-1} jusqu'à ce que le pH de la solution, mesuré au pH-mètre, soit égal à 7 à 25 °C.

L'addition de solution titrante doit être effectuée lentement et la solution constamment agitée.

Soit V_r le volume de la solution basique ajoutée.

Méthode usuelle

1° Traitement du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre

Le vin est *décarboniqué* : le dioxyde de carbone est éliminé en agitant, pendant deux minutes au moins, 50 mℓ de vin dans un ballon relié à une trompe à eau ou à une pompe à vide.

Le dioxyde de soufre, beaucoup plus soluble dans le vin que le dioxyde de carbone, ne peut être éliminé par simple tirage sous vide. On détermine sa concentration par iodométrie.

2° Détermination de l'acidité totale

Préparation de l'étalon de coloration

Dans un bécher de 100 mℓ, placer 25 mℓ d'eau distillée bouillie, 1 mℓ de solution de bleu de bromothymol et 5 mℓ de vin décarboniqué. Ajouter alors lentement la solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.ℓ^{-1} jusqu'à ce que la solution prenne une teinte vert bleu. Ajouter alors 5 mℓ d'une solution tampon à pH = 7.

Détermination proprement dite

Dans un second bécher de 100 mℓ identique à celui utilisé pour la solution étalon, verser 30 mℓ d'eau bouillie, 1 mℓ de solution de bleu de bromothymol et 5 mℓ de vin décarboniqué. Ajouter alors lentement la solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.ℓ^{-1} jusqu'à l'obtention d'une coloration identique à celle de l'étalon. Soit V_u le volume de solution basique ajoutée.

Données

La solution tampon de pH = 7 est obtenue de la façon suivante :

— dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 : 107,8 g ;

— solution d'hydroxyde de sodium à 1,0 mol.ℓ^{-1} : 300 mℓ ;

— eau distillée : quantité suffisante pour 1 000 mℓ ;

$pK_A(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7{,}22$.

Zone de virage du bleu de bromothymol : 6-7,6.

Questions

1. Tous les acides organiques présents dans le vin étant des acides faibles, le point d'équivalence de leur dosage se trouve-t-il à pH = 7 ?

2. Pourquoi faut-il éliminer le dioxyde de carbone du vin étudié avant de déterminer son acidité totale ? Écrire la (ou les) équation(s) justifiant cette élimination.

3. Quelles sont les méthodes qui permettent d'éliminer éventuellement un gaz dissous en solution aqueuse ? En décrire brièvement deux.

4. Pourquoi des bulles gazeuses se dégagent-elles lors de l'ouverture d'une bouteille d'eau minérale gazéifiée ?

5. Pourquoi chauffe-t-on le vin à reflux ?

6. Pourquoi utilise-t-on de l'eau distillée fraîchement bouillie pour préparer les solutions étudiées ?

7. En l'absence du courant de diazote et en présence d'air, quelle réaction pourrait-on observer à chaud ? Pertuberait-elle les mesures ?

www.biblio-sciences.org

8. Avec quelle solution convient-il d'étalonner un pH-mètre ? Quel pH doit-elle avoir pour cette étude ?

9. Vérifier que la solution préparée avec le dihydrogénophosphate de potassium et l'hydroxyde de sodium a bien un pH égal à 7.

10. Pourrait-on utiliser d'autres indicateurs que le bleu de bromothymol pour la méthode usuelle ? Si oui, à quelle condition ?

11. Expérimentalement, on observe que V_u (volume déterminé par la méthode dite *usuelle*) est toujours supérieur à V_r (volume déterminé par la méthode dite *de référence*). Justifier cette observation.

12. Une mesure a donné $V_r = 18{,}4\ m\ell$ pour ajuster, grâce à une solution d'hydroxyde de sodium à $0{,}1\ mol \cdot \ell^{-1}$, $20\ m\ell$ de vin à pH = 7. En déduire l'acidité totale de ce vin.

5. Analyse d'un vinaigre frelaté

Le vinaigre est généralement obtenu par oxydation du vin ou de liquides alcoolisés (cidre, bière...). On le caractérise par son degré d'acidité. Celui-ci représente l'acidité totale, rapportée à la masse d'acide éthanoïque, exprimée en grammes par 100 grammes de vinaigre, même si l'acide éthanoïque n'est pas le seul acide présent. On rencontre ainsi du vinaigre de 6°, 8° ou 10°. Certains acides forts, d'un prix de revient peu élevé, peuvent avoir été frauduleusement ajoutés à un vinaigre afin d'en relever le degré et donc d'en augmenter le prix de vente.
Le protocole proposé décrit l'analyse d'un vinaigre frelaté par dosage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Manipulation

L'étiquette de la bouteille de vinaigre analysé indique « vinaigre d'alcool - 8° ». Cependant, un rapide test en tube à essais montre qu'il contient des ions chlorure en quantité importante. Afin de vérifier qu'un acide fort a été ajouté au vinaigre, on réalise le dosage potentiométrique d'un échantillon.
Diluer soigneusement le vinaigre proposé afin de disposer de 100 mℓ d'une solution S dix fois moins concentrée.
Étalonner le pH-mètre et doser 20 mℓ de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium à $0{,}10\ mol \cdot \ell^{-1}$ en relevant le pH après chaque ajout.
Tracer le graphe $pH = f(V_{NaOH})$.
La courbe obtenue lors du dosage est reproduite ci-contre.



Questions

1. Quel test simple permet de mettre en évidence la présence d'ions chlorure dans le vinaigre étudié ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

2. Quel acide fort a pu être introduit dans ce vinaigre ?

3. Décrire la préparation de la solution S, en précisant le matériel utilisé.

4. Les mesures de pH ont été faites en utilisant une sonde de pH « à électrodes combinées » ; préciser le sens de cette dernière expression.

www.biblio-sciences.org

Par la suite, nous admettrons que la solution dosée contient un monoacide fort et de l'acide éthanoïque, et que ces deux acides sont dosés séparément.

5. Déterminer graphiquement les deux points d'équivalence E_1 et E_2, E_1 correspondant à la plus faible valeur de pH.
Repérer les volumes V_1 et V_2 correspondants.

6. L'acide fort est dosé le premier. Quelles caractéristiques de la courbe confirment ce résultat ?

7. À l'aide de la valeur de V_1, déterminer la concentration du vinaigre en acide fort.

8. À l'aide des valeurs de V_1 et de V_2, déterminer la concentration du vinaigre en acide éthanoïque.

9. En déduire :
a) le degré d'acidité réel du vinaigre avant l'ajout d'acide fort ;
b) la concentration totale en acide du vinaigre ;
c) la masse d'acide éthanoïque correspondante et le degré erroné de ce vinaigre frelaté.

10. On peut procéder à un tel dosage en utilisant des indicateurs colorés pour déterminer les équivalences E_1 et E_2. Quels indicateurs de la liste ci-dessous choisiriez-vous ? Comment procéderiez-vous pour bien observer les deux virages ?

— orangé de benzyle :	rouge	2 - 3,3 jaune
— hélianthine :	rouge	3,1 - 4,4 jaune
— rouge de méthyle :	rouge	4,2 - 6,2 jaune
— α-naphtolphtaléine :	jaune rose	7,5 - 8,6 bleu vert
— phénophtaléine :	incolore	8,2 - 10 rose.



Vinaigrier et « mère » de vinaigre.
Bien sûr, le vinaigre naturel ne contient pas d'acide chlorydrique.

www.biblio-sciences.org

11



Le feu qui jaillit de la bouche de ce saltimbanque est de la même nature que celui qui brûle dans les cellules de son corps : c'est essentiellement la durée de ces deux réactions qui les différencie.

Cinétique chimique

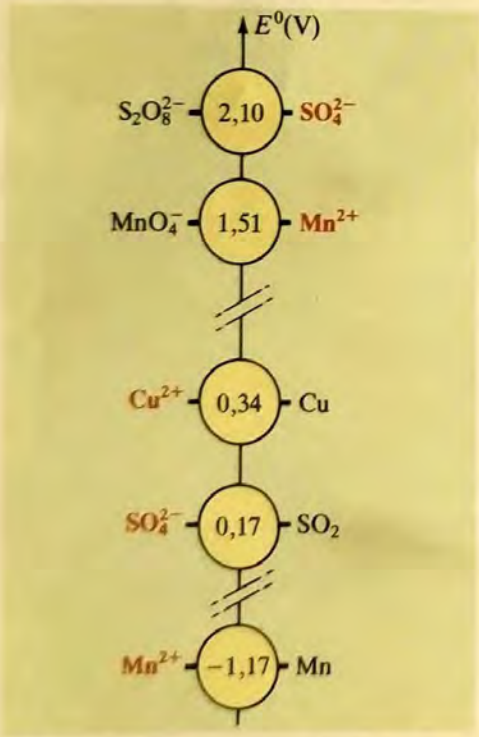
LE PARAMÈTRE TEMPS EN CHIMIE

Lors des expériences effectuées jusqu'à présent, nous avons examiné diverses particularités des réactions chimiques :
— leur bilan de matière, exprimé par l'équation stœchiométrique ;
— l'état final obtenu qui peut être, ou non, un état d'équilibre chimique où coexistent réactifs et produits ;
— leur caractère naturel, que nous avons appris à prévoir pour les réactions d'oxydoréduction.
Dans ce chapitre, nous abordons l'étude du déroulement temporel des réactions chimiques, c'est-à-dire l'étude de leur cinétique.

www.biblio-sciences.org

Entre deux couples rédox, la réaction *naturelle* est celle pour laquelle l'oxydant du couple de plus haut potentiel oxyde le réducteur du couple de plus bas potentiel. Généralement, l'ordre des potentiels est le même que celui des potentiels standard, ce qui nous permet, à partir des potentiels standard d'oxydoréduction, de prévoir quelles sont les réactions *naturelles* d'oxydoréduction.
En outre, nous avons admis qu'une réaction rédox est quantitative dès que l'écart entre les potentiels standard des couples concernés est supérieur ou égal à 0,3 V : la réaction se poursuit jusqu'à la disparition quasi totale de l'un au moins des réactifs.

Remarque Des réactions secondaires de précipitation, de complexation... peuvent déjouer les prévisions faites à partir des potentiels standard.



1. *Potentiels standard des couples présents dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) et de sulfate de manganèse (II).*
Les espèces initialement présentes dans la solution ont été indiquées en rouge. Aucune réaction naturelle ne peut se produire dans cette solution.

1 Évolution des systèmes chimiques

1.1 *Systèmes stables et systèmes cinétiquement inertes*

Lorsque l'on constitue un système chimique en mettant en contact différents corps purs, il arrive parfois qu'on ne décèle aucune évolution du système pendant la durée des observations. Cette apparente inertie peut correspondre à deux situations très différentes :

— le système n'évolue pas, car aucune réaction *naturelle* ne peut s'y dérouler : **le système est stable ;**

— le système n'évolue pas, car la réaction *naturelle* qui peut s'y dérouler est très lente, voire infiniment lente : **le système est cinétiquement inerte.**

Pour différencier ces deux cas, il faudrait que nous puissions prévoir quelles sont les réactions *naturelles*. La notion de potentiel rédox, introduite en classe de Première, permet cette prévision dans le cas des réactions d'oxydoréduction (*texte* ci-contre). À titre d'exemple, étudions deux systèmes rédox.

• *1er système : solution aqueuse contenant les ions Cu^{2+}, Mn^{2+} et SO_4^{2-}*

Mélangeons 1 ou 2 cm^3 d'une solution bleue de sulfate de cuivre (II) avec 50 cm^3 d'une solution quasiment incolore de sulfate de manganèse (II) ; après homogénéisation, la solution présente une coloration bleu pâle qui persiste indéfiniment. D'après l'ordre des potentiels standard des différents couples envisageables (*doc.* 1), aucune réaction *naturelle* d'oxydoréduction n'est possible dans cette solution : **le système est stable,** et il est vain de chercher à étudier son évolution temporelle.

• *2nd système : solution aqueuse de permanganate de potassium*

Dissolvons quelques cristaux de permanganate de potassium réduits en poudre dans de l'eau distillée ; la coloration violette de la solution obtenue reste inchangée plusieurs jours après : les ions MnO_4^- ne semblent donc subir aucune réaction de réduction.
En milieu non acide, l'ion MnO_4^- est généralement réduit en dioxyde de manganèse MnO_2. D'après les potentiels standard des couples MnO_4^-/MnO_2 et O_2/H_2O (*doc.* 2), la solution aqueuse de permanganate de potassium devrait être le siège de la réaction, *naturelle* et quantitative, d'équation :

$$4\,MnO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2 + 4\,OH^- .$$

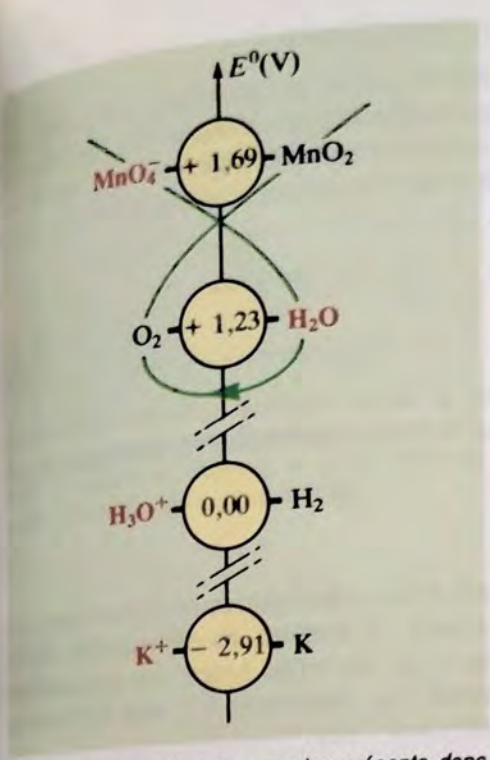
L'apparente stabilité de la solution provient donc de la très grande lenteur de la réaction ci-dessus dans les conditions de l'expérience : **le système est cinétiquement inerte.**

Remarque

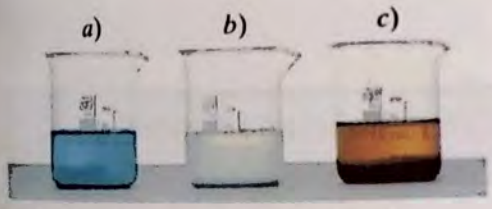
Après plusieurs mois de stockage, les parois des flacons contenant des solutions de permanganate de potassium sont couvertes d'un dépôt brun de MnO_2. Ce dépôt témoigne à la fois de l'existence et de la lenteur de la réaction prévue.

Dans ce qui suit, nous n'étudierons que des systèmes où il peut se produire au moins une réaction *naturelle*, et nous apprendrons à caractériser leur vitesse d'évolution.

www.biblio-sciences.org



2. *Potentiels standard des couples présents dans une solution aqueuse de $KMnO_4$.*
Les espèces initialement présentes dans la solution ont été indiquées en rouge. L'oxydation de l'eau par les ions MnO_4^- est naturelle.



3. *La formation des précipités d'hydroxyde :*
a) $Cu(OH)_2$, b) $Pb(OH)_2$, c) $Fe(OH)_3$, est instantanée.



4. *La réduction des ions MnO_4^- par SO_{2aq} est instantanée.*

1.2 *Classification cinétique des réactions* naturelles

Proposons une classification qualitative, illustrée de quelques exemples. Les expériences seront effectuées à la température ambiante.

• *Réaction instantanée*

Une réaction est dite *instantanée* lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact.

Exemple 1 : action de la soude sur certains cations métalliques

Ajoutons quelques gouttes d'une solution de soude dans trois béchers contenant respectivement des solutions de nitrate de cuivre (II), de nitrate de plomb (II) et de nitrate de fer (III). Un précipité gélatineux d'hydroxyde apparaît instantanément dans les trois béchers (*doc.* 3).

Exemple 2 : action des ions permanganate sur le dioxyde de soufre

Versons progressivement une solution de permanganate de potassium dans une solution incolore de dioxyde de soufre : la coloration violette, caractéristique des ions MnO_4^-, disparaît dès que les deux solutions se mélangent (*doc.* 4). Il se produit une réduction des ions MnO_4^- et une oxydation des molécules SO_2, selon l'équation :

$$2\,MnO_4^- + 5\,SO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,SO_4^{2-} + 4\,H_3O^+ .$$

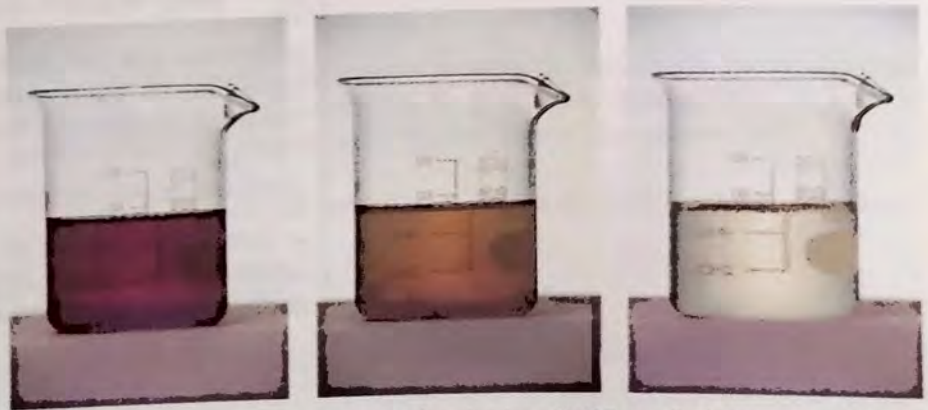
• *Réaction lente*

Une réaction est dite *lente* lorsque nos sens nous permettent de suivre son déroulement, qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

Exemple 1 : action des ions permanganate sur l'acide oxalique

Ajoutons à une solution incolore d'acide oxalique (ou éthanedioïque) $H_2C_2O_4$ quelques cm^3 d'une solution diluée et acidifiée de permanganate de potassium. La teinte violette due aux ions MnO_4^- persiste quelques minutes, puis une coloration brune apparaît fugitivement et la solution devient incolore (*doc.* 5). Il se produit une réduction des ions MnO_4^- et une oxydation de l'acide oxalique, selon l'équation :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 14\,H_2O + 10\,CO_2 .$$



5. *Évolution de la coloration : la réduction des ions MnO_4^- par l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ est lente.*

www.biblio-sciences.org

Exemple 2 : action du dibrome sur le cyclohexane

Le mélange d'un hydrocarbure liquide, comme le cyclohexane C_6H_{12}, avec du dibrome Br_2 a une coloration rouge orangé due aux molécules Br_2. Exposée à la lumière ambiante, la solution se décolore **progressivement,** tandis qu'apparaissent des bulles gazeuses. Ces phénomènes mettent en évidence la réaction de substitution dont l'équation-bilan est :

$$C_6H_{12} + Br_2 \longrightarrow C_6H_{11}Br + HBr\ .$$

- ***Réaction très lente***

Une réaction est dite *très lente* lorsqu'elle ne s'achève qu'au bout de plusieurs heures, voire plusieurs jours. C'est le cas de l'estérification et de l'hydrolyse des esters(*).

- ***Réaction infiniment lente***

Une réaction est dite *infiniment lente* lorsque l'évolution du système ne peut être appréciée, même après plusieurs jours : le système est cinétiquement inerte. Les réactions de synthèse de l'eau et de l'ammoniac à partir des corps simples correspondants sont infiniment lentes à la température ordinaire. Il en est de même de la réaction des ions MnO_4^- avec l'eau.

Remarque

Le classement d'une réaction dépend des conditions expérimentales choisies : une réaction considérée comme infiniment lente peut devenir rapide, et même explosive, si l'on modifie les conditions expérimentales. C'est le cas de la réaction de synthèse de l'eau à partir du mélange $2H_2 + O_2$.

2 Aspect quantitatif de l'évolution temporelle d'un système chimique

2.1 *Vitesse de formation des produits d'une réaction*

Considérons la réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide, dont l'équation-bilan est :

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H_3O^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 12\,H_2O\ .$$

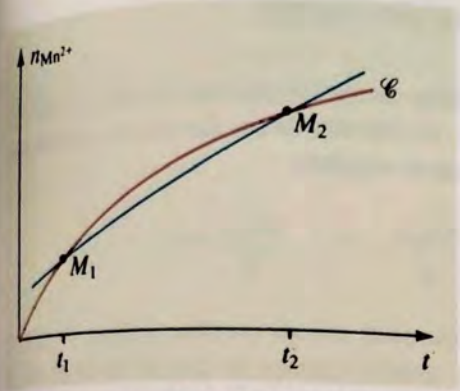
Supposons que l'on puisse déterminer, à divers instants, la quantité d'ions manganèse (II) que contient le mélange réactionnel : soit $n_{Mn^{2+}}$ cette quantité de matière. On peut alors tracer la courbe $\mathscr{C}$ représentative de l'application : $t \mapsto n_{Mn^{2+}}$.

$\mathscr{C}$ est une courbe croissante puisque les ions Mn^{2+} sont produits par la réaction.

- Soient deux instants de dates respectives t_1 et t_2, t_2 étant supérieur à t_1. Soient $n_{Mn^{2+}}(t_1)$ et $n_{Mn^{2+}}(t_2)$ les quantités (de matière) d'ions manganèse (II) que contient le mélange réactionnel à ces deux instants.

(*) Voir *Chimie 1res S et E*, collection Eurin-Gié, *p.* 111.

www.biblio-sciences.org



6. *La vitesse moyenne de formation des ions Mn^{2+} entre les instants de dates t_1 et t_2 est égale au coefficient directeur de la sécante M_1M_2 .*

Par définition :

La vitesse moyenne de formation des ions Mn^{2+} pendant l'intervalle $t_2 - t_1$ est :

$$\overline{v}_{f\,Mn^{2+}}(t_1, t_2) = \frac{n_{Mn^{2+}}(t_2) - n_{Mn^{2+}}(t_1)}{t_2 - t_1},$$

ou encore, en posant $t_2 = t_1 + \Delta t$:

$$\overline{v}_{f\,Mn^{2+}}(t_1, t_1 + \Delta t) = \frac{n_{Mn^{2+}}(t_1 + \Delta t) - n_{Mn^{2+}}(t_1)}{\Delta t}.$$

L'interprétation graphique de cette vitesse moyenne est immédiate (*doc.* 6) : la vitesse moyenne de formation des ions Mn^{2+} entre t_1 et t_2 est égale au coefficient directeur de la sécante passant par les deux points de $\mathscr{C}$ d'abscisses t_1 et t_2 .

• Quand t_2 varie, t_1 restant fixé, la vitesse moyenne entre t_1 et t_2 varie également. Quand t_2 tend vers t_1, la vitesse moyenne tend vers une limite. Par définition :

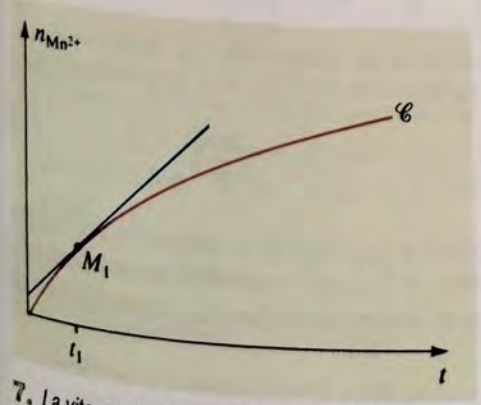
La vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} à l'instant de date t_1 est la limite, quand t_2 tend vers t_1 (ou quand $\Delta t = t_2 - t_1$ tend vers 0), du quotient définissant la vitesse moyenne entre t_1 et $t_2 = t_1 + \Delta t$:

$$v_{f\,Mn^{2+}}(t_1) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{n_{Mn^{2+}}(t_1 + \Delta t) - n_{Mn^{2+}}(t_1)}{\Delta t}.$$

Cette limite n'est autre que la valeur à la date t_1 de $\frac{dn_{Mn^{2+}}}{dt}$, fonction dérivée de $n_{Mn^{2+}}(t)$:

$$v_{f\,Mn^{2+}}(t_1) = \left(\frac{dn_{Mn^{2+}}}{dt}\right)_{t = t_1}.$$

L'interprétation graphique de cette vitesse est la suivante : quand t_2 tend vers t_1, la sécante M_1M_2 à la courbe $\mathscr{C}$ tend vers la tangente à $\mathscr{C}$ en M_1 (*doc.* 7).



7. *La vitesse de formation des ions Mn^{2+} à la date t_1 est égale au coefficient directeur de la tangente à $\mathscr{C}$ en M_1 .*

La vitesse de formation des ions Mn^{2+} à l'instant de date t_1 est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe $\mathscr{C}$ au point d'abscisse t_1 .

• On définirait de même les vitesses moyenne et instantanée de formation des ions fer(III), qui sont eux aussi des produits de la réaction. Soit $n_{Fe^{3+}}(t)$ la quantité d'ions Fe^{3+} formés entre l'instant de date 0 et celui de date t :

— La vitesse moyenne de formation de Fe^{3+} entre t_1 et t_2 est, par définition :

$$\overline{v}_{f\,Fe^{3+}}(t_1, t_2) = \frac{n_{Fe^{3+}}(t_2) - n_{Fe^{3+}}(t_1)}{t_2 - t_1}.$$

— La vitesse de formation de Fe^{3+} à l'instant de date t_1 est :

$$v_{f\,Fe^{3+}}(t_1) = \lim_{t_2 \to t_1} \overline{v}_{f\,Fe^{3+}}(t_1, t_2) = \left(\frac{dn_{Fe^{3+}}}{dt}\right)_{t = t_1}.$$

www.biblio-sciences.org

2.2 *Vitesse de disparition des réactifs*

Au cours de la réaction, les quantités de matière des réactifs MnO_4^-, H_3O^+ et Fe^{2+} diminuent quand t augmente ; les dérivées de ces quantités de matière par rapport au temps ont donc des valeurs négatives :

$$\forall\, t \qquad \frac{dn_{MnO_4^-}}{dt} < 0\,, \quad \frac{dn_{H_3O^+}}{dt} < 0\,, \quad \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} < 0\,.$$

Afin que la vitesse de disparition d'un réactif soit une grandeur positive, on définit la vitesse moyenne de disparition comme l'opposé du taux de variation de la quantité de matière. Par exemple :

$$\overline{v}_{d\,MnO_4^-}(t_1, t_2) = -\frac{n_{MnO_4^-}(t_2) - n_{MnO_4^-}(t_1)}{t_2 - t_1}\,.$$

De même, la vitesse instantanée de disparition de l'ion MnO_4^- à l'instant de date t_1 est égale à l'opposé de la valeur de la dérivée de $n_{MnO_4^-}(t)$ à l'instant de date t_1 :

$$v_{d\,MnO_4^-}(t_1) = -\left(\frac{dn_{MnO_4^-}}{dt}\right)_{t = t_1}\,.$$

2.3 *Généralisation*

Soit une réaction d'équation-bilan :

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$$

et n_A, n_B, n_C et n_D les quantités de matière des différents corps. Les vitesses instantanées de formation des corps C et D sont données par :

$$v_{f\,C} = \left(\frac{dn_C}{dt}\right) \quad \text{et} \quad v_{f\,D} = \left(\frac{dn_D}{dt}\right).$$

Les vitesses instantanées de disparition des corps A et B sont données par :

$$v_{d\,A} = -\left(\frac{dn_A}{dt}\right) \quad \text{et} \quad v_{d\,B} = -\left(\frac{dn_B}{dt}\right).$$

Les vitesses de formation des produits et les vitesses de disparition des réactifs d'une réaction chimique déterminée ne sont pas indépendantes les unes des autres : les variations des quantités de matière des différents participants sont en effet proportionnelles.

Ainsi, si entre t_1 et t_2 les quantités de matière de A, B, C et D varient de Δn_A, Δn_B, Δn_C et Δn_D **(grandeurs algébriques)**, il existe entre ces variations la relation :

$$-\frac{\Delta n_A}{\alpha} = -\frac{\Delta n_B}{\beta} = \frac{\Delta n_C}{\gamma} = \frac{\Delta n_D}{\delta}\,.$$

Il s'ensuit que :

$$-\frac{1}{\alpha}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dn_D}{dt}\,,$$

www.biblio-sciences.org

soit encore :

$$\frac{1}{\alpha}\mathcal{V}_{d\,A} = \frac{1}{\beta}\mathcal{V}_{d\,B} = \frac{1}{\gamma}\mathcal{V}_{f\,C} = \frac{1}{\delta}\mathcal{V}_{f\,D}\,,$$

en notant $\mathcal{V}_{d\,A}$ la vitesse de disparition de *A*, par exemple, et $\mathcal{V}_{f\,C}$ la vitesse de formation de *C*.

l'une quelconque de ces vitesses permet donc de caractériser l'évolution temporelle de l'ensemble du système chimique.

Remarque

La vitesse de formation ou de disparition d'un corps est *homogène* au quotient d'une quantité de matière par un temps :

$$\mathcal{V} = \frac{\text{quantité de matière}}{\text{temps}}\,.$$

Elle s'exprime donc en moles par seconde (mol . s^{-1}), mais on peut aussi utiliser les multiples et sous-multiples de la mole (kilomole, millimole ...) ainsi que la minute et l'heure pour exprimer cette grandeur.

APPLICATION

Le document 8 indique comment varie la quantité de matière d'acide éthanoïque dans un mélange contenant initialement 0,5 mol d'acide éthanoïque et 0,5 mol de propanol-1.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction en donnant les noms des produits formés.

2° Déterminer la vitesse moyenne de disparition de l'acide éthanoïque entre 0 h et 2 h, puis entre 5 h et 7 h.

3° Calculer la composition du système pour t = 2,5 h.

4° Déterminer la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque à cet instant. En déduire la vitesse de formation de l'ester au même instant.

1° $CH_3CO_2H + CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CO_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$.

L'ester formé est l'**éthanoate de propyle.**

2° Pour t = 2 h, on lit directement sur le graphique :

$$n_{CH_3CO_2H} = 0{,}21 \text{ mol}\,.$$

Pour t = 5 h et t = 7 h : $n_{CH_3CO_2H} = 0{,}165$ mol .

Donc :

$$\overline{\mathcal{V}}_{d\,CH_3CO_2H}(0,2) = -\frac{0{,}21 - 0{,}50}{2 - 0} = \mathbf{0{,}145\ mol\ .\ h^{-1}}\,,$$

$$\overline{\mathcal{V}}_{d\,CH_3CO_2H}(5,7) = -\frac{0{,}165 - 0{,}165}{7 - 5} = \mathbf{0\ mol\ .\ h^{-1}}\,.$$

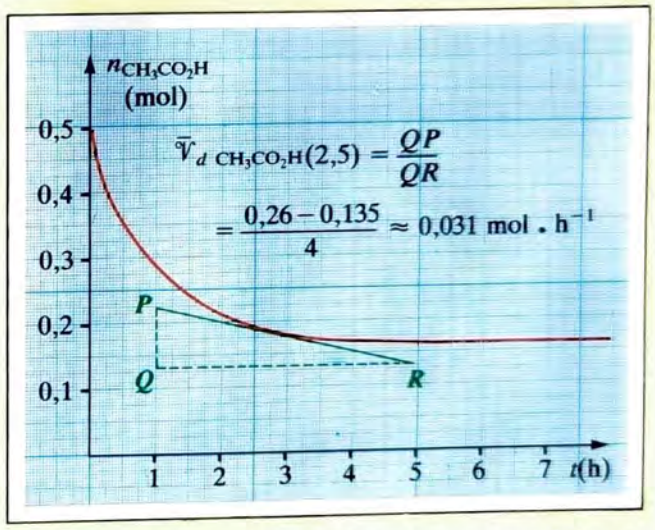
Entre 5 et 7 h, la quantité d'acide ne varie pas ; sa vitesse de disparition est donc nulle. Le système a déjà atteint son état d'équilibre.

3° Pour t = 2,5 h, on lit sur le graphique :

$$n_{CH_3CO_2H} = 0{,}195 \text{ mol}\,.$$

Le mélange initial d'acide et d'alcool étant équimolaire et la réaction consommant une mole d'alcool pour une mole d'acide, on en déduit, pour t = 2,5 h :

$$n_{C_3H_7OH} = 0{,}195 \text{ mol}\,.$$



8. *Évolution de la quantité d'acide éthanoïque au cours du temps.*

La disparition d'une mole d'acide correspond à la formation d'une mole d'ester, d'après l'équation-bilan. Or, pour t = 2,5 h, il a disparu (0,500 − 0,195) mol d'acide, soit 0,305 mol d'acide.

Le mélange a donc la composition suivante :

$$\mathbf{n_{CH_3CO_2H} = n_{C_3H_7OH} = 0{,}195\ mol}\,,$$

$$\mathbf{n_{ester} = n_{H_2O} = 0{,}305\ mol}\,.$$

4° On trace, le plus soigneusement possible, la tangente à la courbe au point d'abscisse 2,5 h :

$$\mathcal{V}_{d\ acide} = \frac{QP}{QR} \approx \mathbf{0{,}031\ mol\ .\ h^{-1}}\,.$$

D'après les coefficients de l'équation-bilan, à chaque instant :

$$\mathcal{V}_{d\ acide} = \mathcal{V}_{f\ ester}\,.$$

www.biblio-sciences.org

3 Vitesse volumique

3.1 *Définition*

Soit une réaction chimique se déroulant dans un système de volume V. Soit $\mathcal{V}_{fC}$ la vitesse de formation du produit C :

$$\mathcal{V}_{fC} = \frac{dn_C}{dt}.$$

On appelle vitesse volumique de formation du corps C, et l'on note v_{fC} la quantité :

$$v_{fC} = \frac{1}{V} \cdot \mathcal{V}_{fC} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt}.$$

De même, la vitesse volumique de disparition du corps A est égale à :

$$v_{dA} = \frac{1}{V} \cdot \mathcal{V}_{dA} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}.$$

La vitesse volumique est homogène à une quantité de matière divisée par le produit d'un volume et d'un temps : on peut donc l'exprimer en $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ou, plus fréquemment, en $mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}$.

3.2 *Cas particulier*

Nous nous limiterons au seul cas prévu par le programme de Terminale et pour lequel la réaction est réalisée en mélangeant les réactifs, puis en laissant le système évoluer **à volume constant.** Le volume V étant constant :

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt}.$$

Si, en outre, le mélange réactionnel est homogène, le quotient $\frac{n_C}{V}$ n'est autre que la concentration en C dans le mélange, notée $[C]$. La vitesse volumique de formation du corps C est alors égale à :

$$v_{fC} = \frac{d[C]}{dt}.$$

Pour un corps A dissous dans le mélange réactionnel et consommé par la réaction, la vitesse volumique de disparition est, à volume constant, égale à :

$$v_{dA} = -\frac{d[A]}{dt}.$$

L'intérêt de cette définition vient de ce que la plupart des études expérimentales fournissent des concentrations, et non des quantités de matière.

3.3 *Exemples*

Montrons l'application de cette définition à quelques cas.

- ***Oxydation des ions iodure par les ions fer (III)***

Cette réaction *naturelle* est assez rapide : la coloration brune du diiode apparaît quelques secondes après le mélange des réactifs (*doc.* 9).



9. *La réaction des ions I^- sur les ions Fe^{3+} se déroule en phase liquide homogène.*

www.biblio-sciences.org



10. *Le cuivre solide est oxydé par les ions Fer (III), Fe^{3+}.*

L'équation-bilan de la réaction est :

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2\,.$$

Dans ce système, le volume reste constant et tous les participants sont dissous dans la solution ; les concentrations de chacun d'eux sont définies et les vitesses volumiques peuvent s'exprimer par :

$$v_{f\,I_2} = \frac{d[I_2]}{dt}, \qquad v_{f\,Fe^{2+}} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt},$$

$$v_{d\,I^-} = -\frac{d[I^-]}{dt}, \qquad v_{d\,Fe^{3+}} = -\frac{d[Fe^{3+}]}{dt}.$$

De plus (voir *paragraphe* 2.3) :

$$\frac{1}{2}\,v_{f\,Fe^{2+}} = v_{f\,I_2} = \frac{1}{2}\,v_{d\,Fe^{3+}} = \frac{1}{2}\,v_{d\,I^-}\,.$$

- ***Oxydation du cuivre par les ions fer (III)***

Cette réaction d'équation-bilan :

$$2\,Fe^{3+} + Cu \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + Cu^{2+}\,,$$

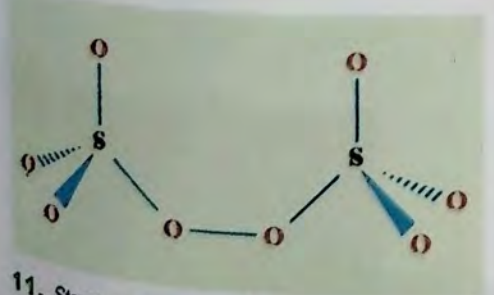
est assez lente : la coloration bleue des ions cuivre (II) n'apparaît que très progressivement (*doc.* 10). Dans ce cas, la concentration en métal cuivre n'est pas définie, puisque le cuivre reste solide. La vitesse volumique de disparition du cuivre doit donc s'exprimer par :

$$v_{d\,Cu} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{Cu}}{dt}\,.$$

Les autres espèces étant dissoutes, leur vitesse volumique (de disparition pour Fe^{3+}, de formation pour Fe^{2+} et Cu^{2+}) peut s'exprimer par la dérivée temporelle de leur concentration :

$$v_{d\,Fe^{3+}} = -\frac{d[Fe^{3+}]}{dt}, \qquad v_{f\,Fe^{2+}} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt}, \qquad v_{f\,Cu^{2+}} = \frac{d[Cu^{2+}]}{dt},$$

avec : $$v_{d\,Cu} = \frac{1}{2}\,v_{d\,Fe^{3+}} = \frac{1}{2}\,v_{f\,Fe^{2+}} = v_{f\,Cu^{2+}}\,.$$



11. *Structure de l'ion $S_2O_8^{2-}$. Cet ion possède le groupe caractéristique des composés peroxo : $\diagdown O-O \diagup$.*

4 Étude expérimentale de la cinétique d'une réaction

L'étude expérimentale de la cinétique d'une réaction ne peut être effectuée avec les moyens dont nous disposons que si la réaction choisie n'est ni trop lente ni trop rapide. La réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfate répond à ces deux conditions.

4.1 *Réaction des ions $S_2O_8^{2-}$ sur les ions I^-*

L'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (*doc.* 11) est un oxydant puissant qui est, en général, réduit en ion sulfate. Le potentiel standard du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ est l'un des plus élevés : 2,10 V.

www.biblio-sciences.org

L'ion iodure I^- est un réducteur dont l'oxydant conjugué est la molécule de diiode I_2. Le potentiel standard du couple I_2/I^- est 0,62 V. L'écart entre les potentiels standard est si grand que l'on peut prévoir une oxydation totale des ions iodure par les ions peroxodisulfate, selon la réaction d'équation-bilan :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$$
$$2\,I^- \longrightarrow 2\,e^- + I_2$$

bilan : $S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_2$.

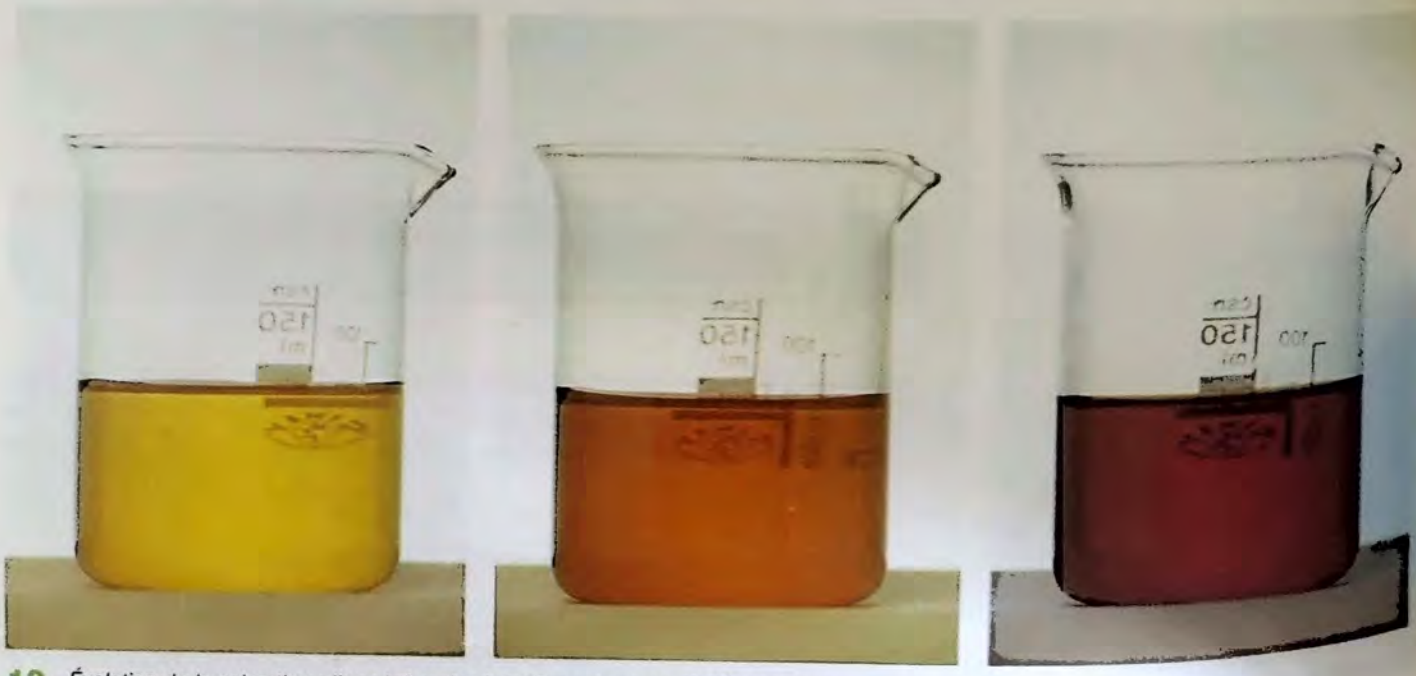
Dans un bécher, versons 20 cm^3 d'une solution incolore de peroxodisulfate d'ammonium, puis 20 cm^3 d'une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium. Agitons pour homogénéiser la solution. Au bout de quelques instants, la solution devient jaune clair, puis brun jaune et enfin brune (*doc.* 12). Cette coloration est due aux molécules de diiode en solution aqueuse. L'augmentation d'intensité de la coloration nous permet donc de suivre le déroulement de la réaction.

L'étude quantitative de ce déroulement sera effectuée, par **iodométrie**, en déterminant à différents instants la concentration en diiode formé (voir *fiche expérimentale* 1, *p.* 223).

4.2 *Détermination de la composition instantanée du mélange réactionnel*

La démarche suivie pour déterminer la concentration instantanée en diiode du mélange réactionnel est décrite dans la *fiche expérimentale* 2, *p.* 224. Notons que cette démarche repose en grande partie sur la maîtrise des cinétiques de différentes réactions :

- La dilution et le brusque refroidissement (*trempe*) effectués avant le dosage ont pour effet de ralentir les réactions ; la réaction entre les ions $S_2O_8^{2-}$ et I^-, qui habituellement est lente, devient extrêmement lente ; le système est quasiment figé dans l'état où il se trouvait au moment de la dilution. La réaction de dosage entre les ions $S_2O_3^{2-}$ et les molécules I_2, habituellement très rapide, devient un peu moins rapide, mais cet effet est tout à fait négligeable.



12. *Évolution de la coloration : l'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$ est lente.*

www.biblio-sciences.org

• D'après la valeur des potentiels standard des couples $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, les ions $S_2O_8^{2-}$ sont susceptibles, mieux que les molécules I_2, d'oxyder les ions $S_2O_3^{2-}$. Heureusement, cette réaction est très lente et peut être totalement négligée. Les ions $S_2O_3^{2-}$ introduits dans le milieu ne réagissent donc que sur les molécules I_2, et le dosage reste correct.

Montrons à présent que la connaissance de $[I_2](t)$ suffit à déterminer complètement la composition du mélange réactionnel au même instant.
La conservation des atomes des éléments permet d'écrire :

— pour l'iode, $[I^-](t) + 2\,[I_2](t) = [I^-]_0$;

— pour le soufre, $[SO_4^{2-}](t) + 2\,[S_2O_8^{2-}](t) = 2\,[S_2O_8^{2-}]_0$.

D'autre part, la stœchiométrie de la réaction montre que la formation d'une mole de diiode s'accompagne de celle de deux moles d'ions sulfate.
Finalement, nous pouvons écrire :

$$[SO_4^{2-}](t) = 2\,[I_2]\,(t)\,, \qquad [I^-](t) = [I^-]_0 - 2\,[I_2](t)\,,$$
$$[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2](t)\,.$$

APPLICATION

On mélange 50 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 0,5 mol . ℓ⁻¹ et 50 cm³ d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,05 mol . ℓ⁻¹. Le mélange est divisé en dix systèmes identiques que l'on dose successivement. Le contenu du troisième bécher subit la trempe au bout de 320 s, puis on dose le diiode formé, par une solution de thiosulfate de sodium à 0,02 mol . ℓ⁻¹. La coloration bleue due à l'empois d'amidon disparaît quand on a ajouté 3,8 cm³ de solution de thiosulfate.

1° Calculer la concentration en diiode à l'instant de date 320 s.

2° En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

1° La concentration en diiode $[I_2](320)$ se déduit de l'équation qui traduit l'équivalence pour le dosage :

$$2\,[I_2] \,.\, V_{I_2} = C_{S_2O_3^{2-}} \,.\, V_{S_2O_3^{2-}}.éq\,,$$

d'où :

$$[I_2] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \,.\, V_{S_2O_3^{2-}}.éq}{2\,V_{I_2}} = \frac{0{,}02 \times 3{,}8 \,.\, 10^{-3}}{2 \times 10 \,.\, 10^{-3}} \text{ mol} \,.\, \ell^{-1}\,,$$

$$\mathbf{[I_2] = 3{,}8 \,.\, 10^{-3} \text{ mol} \,.\, \ell^{-1} = 3{,}8 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}}\,.$$

2° $\mathbf{[S_2O_8^{2-}]\,(320) = 2\,[I_2]\,(320) = 7{,}6 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}}$.

Le calcul de $[S_2O_8^{2-}]$ et de $[I^-]$ à cet instant nécessite la détermination préalable de $[I^-]_0$ et de $[S_2O_8^{2-}]_0$.
En tenant compte de la dilution correspondant au mélange :

$$[I^-]_0 = \frac{50 \,.\, 10^{-3} \times 0{,}5}{100 \,.\, 10^{-3}} = 0{,}25 \text{ mol} \,.\, \ell^{-1} = 250 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}\,,$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{50 \,.\, 10^{-3} \times 0{,}05}{100 \,.\, 10^{-3}} = 25 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}\,,$$

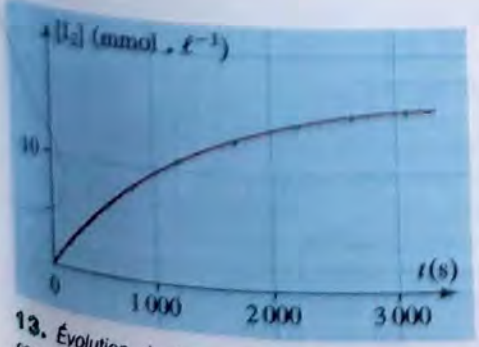
d'où : $\mathbf{[I^-]\,(320) = 250 - 2 \times 3{,}8 = 242{,}4 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}}$,

$\mathbf{[S_2O_8^{2-}]\,(320) = 25 - 3{,}8 = 21{,}2 \text{ mmol} \,.\, \ell^{-1}}$.

4.3 *Vitesse volumique de formation du diiode*

Utilisons les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous pour tracer la courbe représentant $[I_2](t)$ (*doc.* 13).

t (s)	60	190	320	560	800	1 210	1 720	2 250	2 680	3 100
$[I_2]$ (mmol . ℓ⁻¹)	1,2	2,5	3,8	6,2	8,3	10,8	12,6	14,4	15,1	15,6



13. *Évolution de la concentration en diiode au cours du temps.*

• Grâce à la courbe, nous pouvons déterminer la vitesse volumique moyenne de formation du diiode entre les instants de dates t_1 et t_2. Rappelons sa définition :

$$\overline{v}_{I_2}(t_1, t_2) = \frac{[I_2]\,(t_2) - [I_2]\,(t_1)}{t_2 - t_1}\,.$$

www.biblio-sciences.org

APPLICATION

Calculez $\overline{v}_{f\,I_2}$: *a) entre* 0 s *et* 1 000 s ; *b) entre* 1 000 s *et* 2 000 s ; *c) entre* 2 000 s *et* 3 000 s .

On recherche directement sur la courbe les ordonnées des points d'abscisses 1 000 s, 2 000 s et 3 000 s :

$[I_2]\,(1\,000\text{ s}) = 9{,}8\text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$,
$[I_2]\,(2\,000\text{ s}) = 11{,}8\text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$,
$[I_2]\,(3\,000\text{ s}) = 12{,}7\text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$.

a) $\overline{v}_{f\,I_2}(0{,}1000\text{ s}) = \dfrac{9{,}8 \cdot 10^{-3} - 0}{1\,000 - 0}$

$= \mathbf{9{,}8 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}}$;

b) $\overline{v}_{f\,I_2}(\mathbf{1\,000\text{ s}, 2\,000\text{ s}}) = \dfrac{(11{,}8 - 9{,}8) \cdot 10^{-3}}{2\,000 - 1\,000}$

$= \mathbf{2{,}0 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}}$;

c) $\overline{v}_{f\,I_2}(\mathbf{2\,000\text{ s}, 3\,000\text{ s}}) = \dfrac{(12{,}7 - 11{,}8) \cdot 10^{-3}}{3\,000 - 2\,000}$

$= \mathbf{0{,}9 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}}$.

• La vitesse volumique instantanée de formation du diiode à l'instant de date t_1 est égale à la valeur de la fonction dérivée $\dfrac{d[I_2]}{dt}$ à cette date. Sur le graphique donnant $[I_2]$ en fonction de t, sa valeur est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1.

APPLICATION

Calculez les vitesses volumiques instantanées de formation de I_2 *à l'instant origine et à l'instant de date* 1 000 s.

On trace, le plus soigneusement possible, les tangentes à la courbe représentative de $[I_2]$ pour $t = 0$ s et $t = 1\,000$ s (*doc.* 14).

— Pour $t = 0$ s : $v_{f\,I_2}(0) = \dfrac{AB}{OA}$.

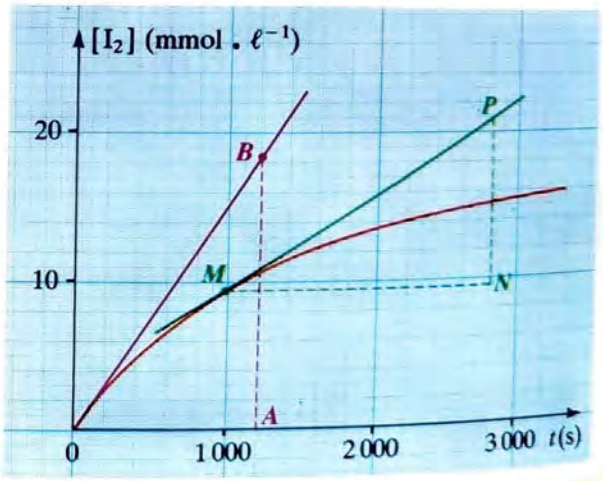
La longueur AB est de 9,2 carreaux, ce qui correspond à $9{,}2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$; OA = 6 carreaux, ce qui représente 1 200 s ; d'où :

$$v_{f\,I_2}(0) = \frac{9{,}2 \times 2 \cdot 10^{-3}}{1\,200} \approx \mathbf{15 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}} .$$

— Pour $t = 1\,000$ s :

$$v_{f\,I_2}(1\,000\text{ s}) = \frac{NP}{MN} .$$

NP = 5,7 carreaux, ce qui correspond à 11,4 mmol $\cdot \ell^{-1}$ et MN = 9,0 carreaux, ce qui correspond à 1 800 s ;



14. *Évolution de la concentration en diiode au cours du temps.*

d'où :

$$\mathbf{v_{f\,I_2}(1\,000\text{ s}) = \frac{11{,}4 \cdot 10^{-3}}{1\,800} \approx 6{,}3 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}} .$$

4.4 *Autres vitesses volumiques*

Pour la réaction étudiée ci-dessus, nous pourrions nous intéresser aussi à la vitesse volumique de formation des ions sulfate SO_4^{2-} ou aux vitesses volumiques de disparition des ions iodure I^- et peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$. Il est inutile de calculer les concentrations instantanées de ces différents corps et de tracer les courbes correspondantes pour déterminer ces vitesses. En effet, les relations de conservation de la matière et l'équation-bilan impliquent des relations entre les différentes vitesses (voir *paragraphe* 3.3). Ainsi :

$$v_{d\,I^-}(t) = 2\,v_{f\,I_2}(t) \quad \text{et} \quad 2\,v_{d\,S_2O_8^{2-}}(t) = v_{f\,SO_4^{2-}}(t) .$$

www.biblio-sciences.org

Remarque

Si l'on sait déterminer expérimentalement les concentrations instantanées de plusieurs corps participant à une réaction, il peut être intéressant de *vérifier* les relations entre les différentes vitesses, puisque celles-ci sont alors obtenues de manière indépendante les unes par rapport aux autres.

4.5 *Méthodes d'étude d'une cinétique*

La démarche que nous avons suivie pour mesurer la vitesse volumique de formation du diiode est applicable à d'autres réactions : pour déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif) à l'instant de date t, il faut :

- déterminer la concentration de l'espèce étudiée à différents instants ;
- tracer, par interpolation, la courbe représentant les variations de cette concentration en fonction du temps ;
- tracer la tangente à cette courbe au point d'abscisse t et déterminer son coefficient directeur. La valeur de ce coefficient est égale à la vitesse volumique cherchée.

Diverses méthodes physiques ou chimiques peuvent être utilisées pour déterminer, au fil de la réaction, la concentration du corps étudié dans le mélange réactionnel.

Fiches expérimentales

1 *Iodométrie*

(voir cours, p. 220)

L'iodométrie, déjà étudiée en classe de Première, utilise la réaction *naturelle :*

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}\ .$$

Cette réaction met en présence les couples diiode/ion iodure I_2/I^- et ion tétrathionate/ion thiosulfate $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. L'écart entre les potentiels standard permet de considérer cette réaction comme quantitative. L'expérience montre, en outre, qu'elle est très rapide (*doc.* 1).

Soit $[I_2]$ la concentration en diiode présent dans l'échantillon à doser, dont le volume est V_{I_2}. Soient $C_{S_2O_3^{2-}}$ la concentration, connue, de la solution de thiosulfate de sodium et $V_{S_2O_3^{2-}}$ le volume ajouté de cette même solution.

Rappelons le déroulement du dosage :

— Tant que les molécules de diiode sont en excès par rapport aux ions thiosulfate, tous les ions thiosulfate sont oxydés en ions tétrathionate tandis que seule une partie des molécules I_2 est réduite en ions I^- : la coloration brune s'atténue donc, mais persiste.



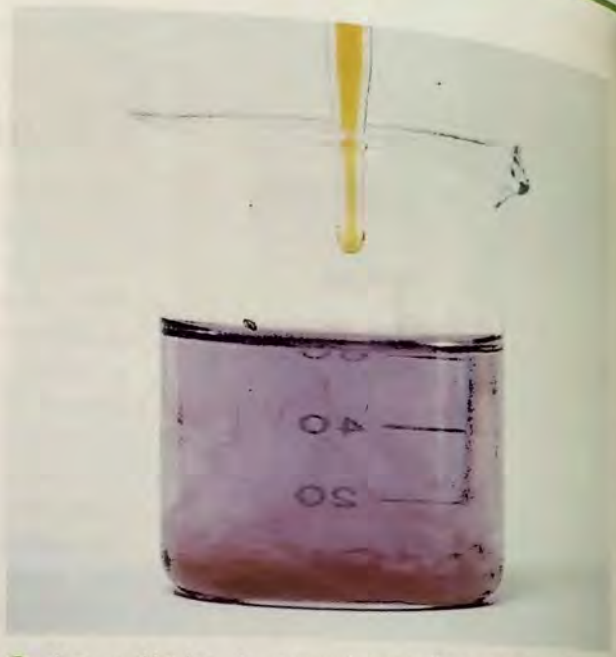
1. *La réduction de I_2 par $S_2O_3^{2-}$ est une réaction instantanée.*

www.biblio-sciences.org

— Lorsque les quantités d'ions $S_2O_3^{2-}$ et de molécules I_2 sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, on dit que l'on atteint le point d'équivalence. À cet instant, le bécher ne contient plus d'ions $S_2O_3^{2-}$ ni de molécules I_2, mais seulement des ions $S_4O_6^{2-}$ et I^-. Son contenu est donc incolore.

La disparition de la couleur jaune des molécules I_2 signale donc le point d'équivalence. Pour repérer ce phénomène avec plus de précision, on ajoute, un peu avant l'équivalence, quelques gouttes d'empois d'amidon qui, en présence de I_2, donnent une couleur bleu violet à la solution (*doc.* 2).

L'équivalence correspond alors à la disparition de la couleur bleue.



2. *Les molécules I_2 donnent avec l'empois d'amidon un complexe coloré en bleu violet.*

■ Soit $V_{S_2O_3^{2-}.éq}$ le volume versé à l'équivalence. Écrivons qu'au point d'équivalence la quantité (de matière) d'électrons que peut céder le réducteur $S_2O_3^{2-}$ versé dans le bécher depuis le début du dosage est égale à la quantité (de matière) d'électrons que peut capter le diiode I_2 initialement présent dans l'échantillon à doser.

D'après les demi-équations électroniques :

$$I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-\,,$$

$$2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2\,e^-\,,$$

une mole de I_2 peut capter deux moles d'électrons, tandis qu'une mole de $S_2O_3^{2-}$ ne peut fournir qu'une seule mole d'électrons. La relation traduisant l'équivalence est donc :

$$2\,[I_2] \cdot V_{I_2} = C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}.éq}\,.$$

2 Détermination de la concentration instantanée en diiode

(voir cours, p. 220)

■ Déclenchons le chronomètre au moment où nous mélangeons 50 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 0,5 mol . ℓ^{-1} et 50 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,05 mol . ℓ^{-1}. Répartissons équitablement ce mélange entre dix béchers. Tous les systèmes obtenus, $\mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2$ ..., sont identiques : ils ont la même composition initiale et évoluent donc de manière parallèle. Ce sont les représentants d'un système $\mathcal{S}$.

■ Pour analyser l'évolution temporelle de $\mathcal{S}$, nous effectuerons à la date t_1 le dosage du diiode apparu dans $\mathcal{S}_1$, puis à la date t_2 le dosage du diiode apparu dans $\mathcal{S}_2$ ... Mais les opérations de dosage prennent un certain temps et des molécules I_2 continuent à être produites par la réaction entre les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$ pendant l'opération même du dosage. La détermination de $[I_2](t)$ est donc peu précise.

■ Afin d'éliminer cette cause d'erreur, effectuons une *trempe* du système à doser : ajoutons, dans le bécher considéré, 40 cm^3 d'eau glacée. Cette opération bloque l'évolution du système, dont il est alors plus aisé de déterminer la composition par iodométrie.
En procédant de même pour chacun des systèmes $\mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2$... à des instants de dates t_1, t_2..., nous pouvons déterminer $[I_2]$ à différents instants et tracer la courbe correspondante (*doc.* 13, *p.* 221).

www.biblio-sciences.org

Faire le point

1. Définir les expressions : *réaction naturelle*; *système stable*; *système cinétiquement inerte*.

3. Étudier la stabilité d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de sodium.

4. Les propositions suivantes sont-elles vraies?
a) une réaction instantanée est toujours totale;
b) la comparaison des potentiels standard permet de savoir si une réaction d'oxydoréduction sera quantitative;
c) cette comparaison permet aussi de savoir si la réaction sera rapide;
d) une réaction conduisant à un équilibre chimique est toujours lente.

5. Classer, selon leur vitesse d'évolution dans les conditions habituelles de température et de pression, les systèmes suivants : $Ag^+ + Cu$; $H_2 + O_2$; $Fe + S$; $C_2H_5OH + CH_3CO_2H$; $Fe^{3+} + OH^-$; $Fe^{2+} + Cu$.
Écrire, dans chaque cas, l'équation-bilan de la réaction.

6. Écrire les formules développées des ions suivants : peroxodisulfate; thiosulfate; sulfate; tétrathionate.

7. Écrire les demi-équations électroniques des couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, puis l'équation-bilan de la réaction *naturelle* qui se produit entre eux.

8. Comment repère-t-on le point d'équivalence au cours d'une iodométrie? Établir la relation existant entre les concentrations dans ces conditions.

9. Comparer les vitesses de formation des ions SO_4^{2-} et des molécules I_2 lors de la réaction entre $S_2O_8^{2-}$ et I^-.

10. Préciser le rôle de la dilution à l'eau froide effectuée avant l'iodométrie.

11. Établir les relations existant entre les concentrations des différents participants à la réaction des ions I^- sur les ions $S_2O_8^{2-}$.

12. Pourquoi définit-on la vitesse de disparition d'un corps A comme l'opposé de la dérivée $\frac{dn_A}{dt}$?

13. À partir de la courbe représentant les variations de quantité de matière d'un corps X en fonction du temps, comment déterminer la vitesse moyenne de formation de X entre les instants de dates t_1 et t_2? Comment déterminer la vitesse de formation de X à t_2?

14. Indiquer les conditions de validité de la relation $\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_X}{dt} = \frac{d[X]}{dt}$.

15. En quelle(s) unité(s) peut-on exprimer une vitesse volumique? une vitesse de formation?

16. Définir l'expression : « méthode physique d'étude d'un système chimique ». Donner des exemples.

EXERCICES

1 A — Prévision de réactions.

En utilisant la table des potentiels standard (*p.* 286), déterminer si une réaction d'oxydoréduction est possible dans les cas suivants :
a) $Cu^{2+} + Zn$; *b*) $Cu^{2+} + Ag$; *c*) $Ag^+ + I^-$; *d*) $Fe^{3+} + Mn^{2+}$; *e*) $Fe^{3+} + MnO_4^-$; *f*) $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+}$.
Si oui, écrire son équation-bilan et préciser si elle est totale.
L'une des prévisions est démentie par l'expérience. Laquelle?

2 A — État final d'un système en réaction.

1° On considère le mélange réactionnel décrit dans l'*application*, *p.* 271. Calculer les concentrations des différents corps après un temps très long.

2° Quel est l'aspect de la courbe $[I_2](t)$ quand t tend vers l'infini? Quelle est alors la vitesse volumique de formation du diiode?

Corrigé.

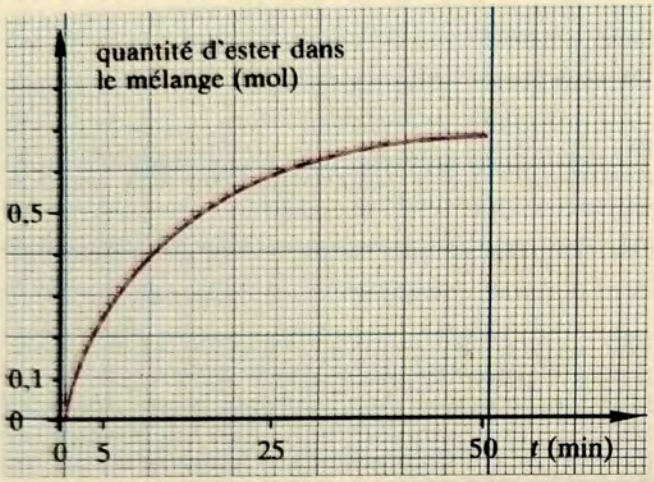
3 A B — Détermination de la vitesse de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$.

On s'intéresse à l'expérience décrite dans l'*application*, *p.* 221. Grâce aux données du tableau, *p.* 221, calculer la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$ aux différents instants. Tracer la courbe correspondante. En déduire la vitesse volumique de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à l'instant origine et à celui de date 1000 s. Comparer ces résultats à ceux de l'*application*, *p.* 222.

www.biblio-sciences.org

4 A B — Estérification du pentanol-1.

À 100 °C, en présence d'un catalyseur, un mélange de 1 mol de pentanol-1 et de 1 mol d'acide méthanoïque se transforme lentement. Le graphique ci-après traduit l'évolution du système.



1° Écrire l'équation-bilan de la réaction.

2° Quelles caractéristiques de cette réaction le graphique met-il en évidence ? Comment la réaction évolue-t-elle pour t supérieur à 50 min ?

3° Calculer, en précisant son unité, la vitesse de formation de l'ester pour $t = 20$ min.

4° Tracer le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide $n(HCO_2H)$ en fonction de t.

Corrigé.

5 B C — Évolution d'un mélange $SO_2 + O_2$.

On étudie la réaction du dioxyde de soufre sur le dioxygène, qui donne du trioxyde de soufre. Les conditions expérimentales sont telles que cette réaction peut être considérée comme quantitative.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction, puis tracer l'*allure* des courbes donnant les quantités de SO_2, O_2 et SO_3 en fonction du temps, dans les deux cas suivants :

a) le mélange initial est un mélange équimolaire de dioxyde de soufre et de dioxygène.

b) le mélange initial est réalisé dans les proportions stœchiométrique des deux réactifs.

2° Comparer $\mathcal{V}_{f\,SO_3}$, $\mathcal{V}_{d\,O_2}$ et $\mathcal{V}_{d\,SO_2}$, à un instant donné (on examinera les cas *a)* et *b)*).

6 B — Mesure de vitesses de disparition.

(Sujet du Bac, Guyane 1985.)

On veut étudier, en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 en eau et dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon qui contient déjà une petite quantité de solution de chlorure de fer ($Fe^{3+} + 3Cl^-$), les ions Fe^{3+} servant de catalyseur.

À l'instant $t = 0$, la concentration molaire en H_2O_2 est égale à $6 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot \ell^{-1}$ dans un volume total de liquide de 40 mℓ. Le ballon est maintenu à température constante pendant toute la durée de l'opération.

À l'aide d'un dispositif approprié, on mesure le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé, sous une pression constante, à des instants t différents. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30
V_{O_2} (mℓ)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

2° Sachant que le volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience vaut 24 ℓ, déduire des résultats obtenus la concentration X (en mol $\cdot \ell^{-1}$) d'eau oxygénée restant aux divers instants considérés.

3° Construire sur papier millimétré la courbe $X = f(t)$. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates $t = 0$ et $t = 15$ min.

N.B. Toutes les vitesses seront exprimées en mol $\cdot \ell^{-1} \cdot$ min^{-1}.

Échelles : 1 cm pour 2 min en abscisse ; 1 cm pour $5 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot \ell^{-1}$ en ordonnée.

Corrigé.

7 A B — Variation de la vitesse d'une réaction au cours du temps.

Les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique $H_2C_2O_4$, suivant l'équation-bilan :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 14\,H_2O + 10\,CO_2.$$

On considère 20 cm^3 d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 0,2 mol $\cdot \ell^{-1}$ et 20 cm^3 d'une solution aqueuse d'oxalate de sodium à 0,5 mol $\cdot \ell^{-1}$. On mélange rapidement ces deux solutions, et l'on acidifie par addition d'acide sulfurique. On détermine la concentration C des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps :

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C (mmol $\cdot \ell^{-1}$)	100	96	93	60	30	12	5	3	2

1° Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présents dans le mélange. Reste-t-il de l'acide oxalique à la fin de l'expérience ?

2° Tracer la courbe $C = f(t)$.
Échelles : 1 cm pour 1 min en abscisse ; 1 cm pour 10^{-2} mol $\cdot \ell^{-1}$ en ordonnée.

www.biblio-sciences.org

3° On appelle « vitesse de disparition » de l'ion permanganate, la quantité :

$$v = -\frac{d[MnO_4^-]}{dt}.$$

Déduire du graphique la valeur de cette vitesse à la date $t = 2{,}5$ min. Que peut-on dire de l'évolution de cette vitesse au cours du temps ? *Corrigé.*

8 A B — Attaque d'un métal par l'acide chlorhydrique.

1° Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique ? Le zinc est-il l'un d'eux ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction.

2° On étudie la cinétique de la réaction en mesurant le volume de gaz dégagé, à 25 °C et sous une pression de 1 013 mbar.

t (min)	0	1	2	3	4	5
V_{H_2} (cm³)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates. Calculer les vitesses moyennes de formation du dihydrogène entre 0 et 1 min, puis entre 4 et 5 min.

3° Calculer, pour les mêmes dates, les vitesses moyennes de disparition du métal zinc. *Corrigé.*

9 A B — Étude de la saponification.

1° On dispose de solutions de soude et d'éthanoate d'éthyle, chacune à 0,01 mol . ℓ^{-1}. On réalise, dans une série de béchers, des mélanges équimolaires avec 10 cm³ de chaque solution. Quelle réaction se produira-t-il ? Quelle est la concentration initiale en ions OH^- ?

2° On peut, par une méthode chimique, suivre l'évolution du système. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (s)	60	150	300	450	600	750	900
$[OH^-]$ (mol . ℓ^{-1})	4,3	3,2	2,1	1,45	1,25	1,0	0,9

En utilisant les résultats du tableau, tracer le graphe de l'application $t \longmapsto [OH^-](t)$.

3° Calculer la vitesse volumique initiale de disparition des ions OH^-. *En supposant que le système ait évolué avec une vitesse constante et égale à la vitesse initiale,* calculer sa composition pour $t = 300$ s. Comparer avec sa composition réelle.

4° Calculer la vitesse volumique moyenne de disparition des ions OH^- entre 0 et 300 s.

5° Calculer la vitesse volumique $-\frac{d[OH^-]}{dt}$ pour $t = 300$ s.

10 A B — Estérification.

On réalise, à température constante, l'estérification d'un mélange d'éthanol et d'acide éthanoïque. Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant chacune 1 mol d'éthanol et 1 mol d'acide éthanoïque.
Ces ampoules sont portées à la température d'étude de la réaction (constante).
On arrête la réaction se produisant dans une ampoule à une date déterminée et on dose l'acide restant à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

ampoule n°	1	2	3	4	5	6	7	8
temps (h)	0	1	3	10	25	50	75	100
quantité (mol) d'acide restant	1,00	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
quantité (mol) d'ester formé								

1° Écrire l'équation chimique de cette réaction. Nommer les produits obtenus et donner la formule développée de l'ester obtenu.

2° Reproduire et compléter le tableau ci-dessus. Tracer la courbe représentant la quantité d'ester formée en fonction du temps (*échelles :* 2 cm pour 10 h ; 10 cm pour 0,5 mol d'ester).

3° En utilisant le graphe, calculer la vitesse instantanée de formation de l'ester, exprimée en mol . h^{-1}, à la date $t = 30$ h.

4° Que peut-on dire de cette vitesse à la date $t = 100$ h ? Quelle est alors la composition du mélange en ses divers constituants ?

11 C — Volume variable.

Un bécher contient 10 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 0,1 mol . ℓ^{-1}. Il est placé sous un robinet qui coule avec un débit d'eau d constant.
Exprimer la concentration C de la solution en ions permanganate en fonction du temps t. Calculer sa dérivée en fonction du temps. Faut-il en conclure que le bécher est le siège d'une réaction chimique ? Que vaut la vitesse volumique de disparition des ions permanganate ? *Corrigé.*

12 A B C — Méthode chimique d'étude de la saponification.

(Sujet du Bac C-E, Amiens 1985.)

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester R—COO—R' et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié.
À l'instant $t = 0$, chaque réactif a pour concentration $5 \cdot 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}.

www.biblio-sciences.org

1° Compléter l'équation-bilan de la réaction :

$$R-COO-R' + Na^+ + OH^- \longrightarrow \ldots$$

Le mélange est maintenu dans un bain à la température θ, et des prises d'essai de 10 cm^3 sont effectuées de temps en temps. On dose les ions OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique à 0,01 mol . ℓ^{-1} ; l'indicateur coloré est la phénolphtaléïne. Préciser les couleurs observées.

2° Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant :

temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
volume de HCl (cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer, pour chaque prélèvement, la concentration en ester restant. On expliquera les calculs pour le premier prélèvement, puis on présentera les autres valeurs calculées dans un tableau.

3° Tracer sur du papier millimétré la courbe [ester] = $f(t)$ (*échelles* : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 4 . 10^{-3} mol . ℓ^{-1}) .

4° On appelle temps de demi-réaction (noté $\tau_{1/2}$), le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifiée. À l'aide du graphique, déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ et le pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2\ \tau_{1/2}$. *Corrigé.*

13 B C Méthode physique d'étude de la saponification. ★

(Sujet du Bac C-E, Rouen 1982.)

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. Cette réaction est totale :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH\ .$$

La concentration initiale dans le mélange de chacun des deux réactifs (OH^- et $CH_3COOC_2H_5$) est $C_0 = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} . On appelle C la concentration en ions éthanoate à un instant t quelconque.

1° Compléter le tableau suivant, en donnant les concentrations demandées des différentes espèces en fonction de C_0 et de C :

	$[CH_3COOC_2H_5]$	$[OH^-]$	$[CH_3COO^-]$	$[C_2H_5OH]$
$t = 0$	C_0	C_0	0	0
t			C	
t_∞				

t_∞ désigne le temps au bout duquel on peut admettre que la réaction est achevée.

2° Pour suivre cette réaction, on mesure la conductivité χ de la solution en fonction du temps. On admet que cette conductivité est une combinaison linéaire de la concentration molaire des deux anions présents :

$$\chi = a\ .\ [OH^-] + b\ .\ [CH_3COO^-]\ .$$

En désignant par χ_0 la conductivité initiale de la solution à $t = 0$ et par χ_∞ la conductivité finale de la solution à t_∞ , donner l'expression de χ_0 et de χ_∞ en fonction de C_0 et des coefficients a et b. En déduire les expressions de a et de b en fonction de χ_0 , χ_∞ et C_0 .

3° Donner l'expression de χ à un instant t quelconque en fonction de C , C_0 , χ_0 et χ_∞ .

4° On détermine à différents instants la valeur du quotient $\dfrac{\chi}{\chi_0 - \chi_\infty}$. Les résultats obtenus sont les suivants :

t (min)	0	5	9	13	20	27	t_∞
$\dfrac{\chi}{\chi_0 - \chi_\infty}$	1,560	1,315	1,193	1,107	0,994	0,923	0,560

Tracer la courbe donnant les variations de $\dfrac{\chi}{\chi_0 - \chi_\infty}$ en fonction du temps et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$. *Corrigé.*

14 C Cinétique de la décomposition du chlorure de sulfuryle. ★★

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320 °C suivant la réaction :

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2\ .$$

Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume constant, maintenu à 320 °C . On mesure alors la pression totale P_t dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduit aux résultats suivants :

t(s)	0	100	210	250	350	380	450
P_t (bar)	0,519	0,628	0,722	0,746	0,800	0,826	0,850

1° Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale P_0 et de la température suffit pour calculer la concentration initiale C_0 en chlorure de sulfuryle.

2° Soit α le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle. Exprimer, en fonction de α et de C_0 , les concentrations des différents corps purs.

3° Montrer que la connaissance de P_t et de P_0 permet de calculer α . En déduire, pour chacun des instants qui figurent dans le tableau, les concentrations en dioxyde de soufre et en chlorure de sulfuryle.

4° Tracer, sur deux feuilles séparées, les courbes donnant les concentrations en SO_2 et en SO_2Cl_2 en fonction du temps. Déterminer graphiquement les vitesses volumiques initiales de formation de SO_2 et de disparition de SO_2Cl_2 .

Donnée : Par définition, le coefficient de dissociation α est le rapport de la quantité de SO_2Cl_2 décomposé à la quantité initiale de SO_2Cl_2 . *Corrigé.*

www.biblio-sciences.org



La nébuleuse d'Orion.
Les conditions (la température, les concentrations...) qui règnent dans le « silence des espaces infinis » intersidéraux rendent les réactions chimiques beaucoup plus lentes que sur notre planète.

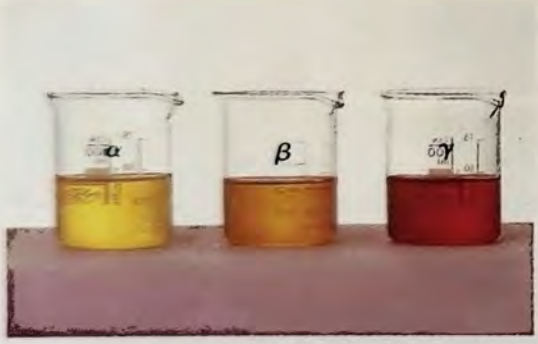
FACTEURS CINÉTIQUES

Lorsqu'un système peut être le siège d'une réaction naturelle, son évolution temporelle dépend d'abord de la nature des réactifs ; mais d'autres facteurs sont aussi à prendre en considération : les quantités de matière ou les concentrations des réactifs mis en présence, leur état physique, la température, l'éclairement, la présence éventuelle de catalyseurs... Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser principalement au rôle de la température et des concentrations en réactifs dans la cinétique des réactions chimiques.

www.biblio-sciences.org

bécher	α	β	γ
volume de solution d'iodure (cm^3)	10	20	40
volume d'eau (cm^3)	30	20	0
volume de solution de $S_2O_8^{2-}$ (cm^3)	10	10	10
$[I^-]_0$ ($mol \cdot \ell^{-1}$)	0,2	0,4	0,8
$[S_2O_8^{2-}]_0$ ($mol \cdot \ell^{-1}$)	0,04	0,04	0,04

1. *Composition des mélanges réactionnels α, β et γ.*



2. *La vitesse moyenne de formation du diiode est visualisée par la coloration, plus ou moins intense, de la solution.*

1 Influence des concentrations des réactifs

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

Rappelons que l'équation-bilan de l'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$ est :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_2\,.$$

La seule espèce colorée est la molécule de diiode I_2 qui confère aux solutions une teinte allant du jaune au brun selon la concentration en I_2. L'observation de la coloration nous permet donc de suivre l'évolution de la réaction.

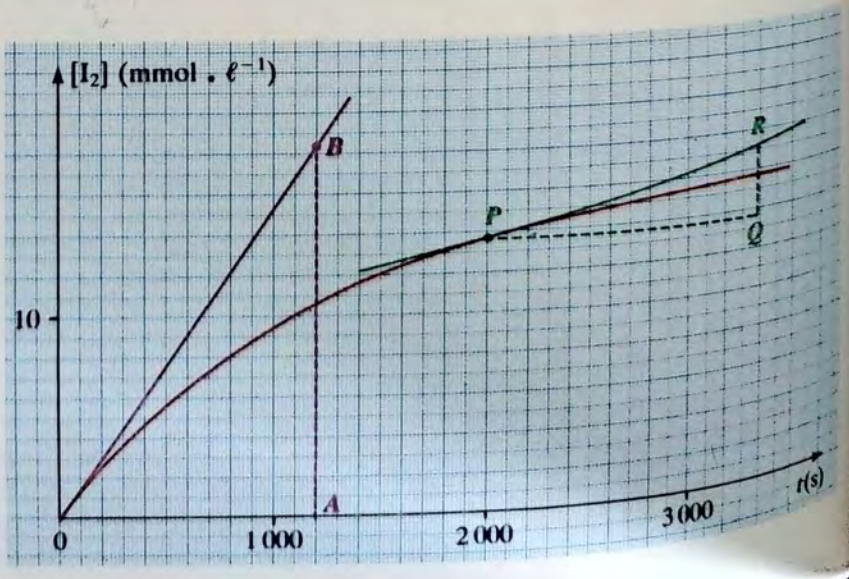
Préparons, à partir d'une solution d'iodure de potassium à 1 $mol \cdot \ell^{-1}$, trois solutions plus diluées contenues dans les béchers α, β et γ (*doc.* 1). À l'instant pris pour instant origine, ajoutons dans chacun de ces trois béchers 10 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,2 $mol \cdot \ell^{-1}$.

À un instant donné, la coloration de la solution γ est plus intense que celle de la solution β, qui est elle-même plus intense que celle de la solution α (*doc.* 2). Il s'est donc formé d'autant plus de molécules de diiode que la concentration initiale en ions iodure était grande. Or la vitesse volumique moyenne de formation de I_2 entre l'instant origine et l'instant de date t est :

$$\overline{v_f}_{I_2}(0,t) = \frac{[I_2](t) - [I_2](0)}{t - 0} = \frac{[I_2](t)}{t}\,.$$

Nous en déduisons que **la vitesse volumique moyenne de formation du diiode croît quand la concentration initiale en ions iodure croît.**

Nous pouvons aussi exploiter la courbe établie au chapitre précédent, *p.* 221. Rappelons que la vitesse volumique de formation du diiode à l'instant de date t_1 est donnée par la pente de la tangente à la courbe $[I_2](t)$ au point d'abscisse t_1. L'aspect de la courbe montre que cette pente décroît lorsque t croît (*doc.* 3). Or les réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ sont consommés et leur concentration décroît. Nous constatons donc que **la vitesse volumique de formation du diiode décroît lorsque les concentrations instantanées des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ diminuent.**



3. *Évolution de la concentration en diiode au cours du temps.* ▶

www.biblio-sciences.org

1.2 *Dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide*

En milieu acide, l'ion thiosulfate se dismute selon l'équation-bilan (voir *exercice* 1) :

$$S_2O_3^{2-} + 2\,H_3O^+ \longrightarrow SO_{2aq} + 3\,H_2O + \underset{\downarrow}{S}.$$

Le soufre solide qui se forme reste en suspension : il rend peu à peu la solution opaque ; on peut utiliser ce phénomène pour évaluer la vitesse de formation du soufre (voir *fiche expérimentale, pp.* 236 et 237).
En utilisant des conditions initiales différentes, nous pouvons mettre en évidence le rôle des concentrations en réactifs :

- En opérant avec des concentrations initiales identiques en ions $S_2O_3^{2-}$ ($[S_2O_3^{2-}]_0$) mais avec des concentrations initiales croissantes en ions H_3O^+ ($[H_3O^+]_0$), nous constatons que **la vitesse moyenne de formation du soufre croît avec la concentration initiale en ions H_3O^+ .**

- Réciproquement, la concentration $[H_3O^+]_0$ étant fixée et $[S_2O_3^{2-}]_0$ variant, nous remarquons que **la vitesse moyenne de formation du soufre croît avec la concentration initiale en ions $S_2O_3^{2-}$.**

Nous constatons donc que la vitesse de formation du soufre est d'autant plus grande que les concentrations en réactifs $S_2O_3^{2-}$ et H_3O^+ le sont. D'après l'équation-bilan de la réaction, la vitesse de formation du soufre est égale à la vitesse de disparition de l'ion thiosulfate ; nous pouvons donc dire que la vitesse de disparition de l'ion $S_2O_3^{2-}$ est d'autant plus grande que les concentrations $[S_2O_3^{2-}]$ et $[H_3O^+]$ le sont.

1.3 *Conclusion et interprétation*

Dans les deux réactions que nous avons étudiées, la vitesse de formation des produits (ou la vitesse de disparition des réactifs) croît avec la concentration en réactifs. Ce fait est quasi général.

Les vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits d'une réaction décroissent quand les concentrations en réactifs décroissent.

Comment pouvons-nous interpréter ce résultat ?

- Dans une solution, les molécules et les ions sont en mouvement incessant. Au cours de leur mouvement, des rencontres intermoléculaires se produisent. Certaines de ces rencontres donnent *naissance* à de nouvelles entités tandis que les molécules *parents* disparaissent. La vitesse de formation des produits de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de ces rencontres est grand. La probabilité de rencontre entre les molécules de réactifs est d'autant plus grande que le volume de la solution est petit et que le nombre de molécules de réactifs est élevé. La grandeur qui permet de tenir compte des deux effets n'est autre que le nombre de molécules de réactifs par unité de volume de solution, c'est-à-dire la concentration en réactifs. Nous retrouvons ainsi le fait que, pour des réactions en solution, la vitesse de réaction est une fonction croissante des concentrations en réactifs.

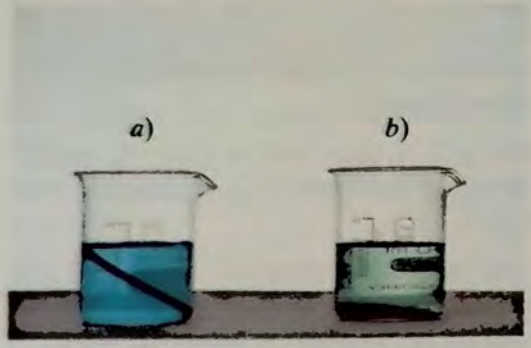
- Dans les gaz comme dans les liquides, les molécules sont en perpétuel mouvement : l'état gazeux et l'état liquide sont tous deux des états fluides de la matière. Or l'interprétation de l'influence des concentrations en réactifs que nous avons proposée repose essentiellement sur le caractère fluide des liquides.

www.biblio-sciences.org

Elle reste donc correcte pour des réactions se produisant en phase gazeuse, à volume constant : pour des réactions entre gaz, la vitesse de formation des produits est aussi une fonction croissante des concentrations en réactifs.

Remarques

- Il peut arriver que la vitesse de formation des produits (et de disparition des réactifs) ne dépende que de la concentration de certains réactifs, et non de tous.
- La notion de concentration des réactifs n'a de sens que s'ils constituent un mélange homogène : réactifs dissous dans l'eau ou mélange de gaz. Lorsque l'un des réactifs est un solide ou un liquide pur, sa concentration n'est pas définie.



4. *La réduction des ions Cu^{2+} par le fer est plus rapide avec de la limaille (b) qu'avec un clou, compact (a).*

2 Réactions dont l'un des réactifs est solide

2.1 *Oxydation du fer par les ions cuivre (II)*

La réaction *naturelle* d'oxydation du fer par les ions cuivre (II), déjà étudiée en classe de Première, a pour équation-bilan :

$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+} .$$

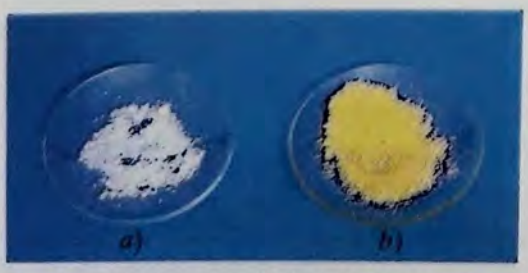
La réaction ne peut se produire que par contact entre les ions Cu^{2+}, libres de se déplacer dans la solution, et les atomes de fer, fixes dans le solide : ce contact se produit donc à la surface du solide.
L'étendue de cette surface constitue le facteur cinétique par lequel le solide agit sur le déroulement de la réaction. Il est facile de le vérifier (*doc.* 4) : la décoloration d'une solution de sulfate de cuivre (II) est beaucoup plus rapide avec de la limaille de fer qu'avec un clou de fer (la masse de limaille utilisée étant, bien sûr, égale à celle du clou).

2.2 *Réactions entre deux solides*

Sur un verre de montre, mélangeons une pincée de nitrate de plomb (II) et d'iodure de potassium. Ces deux solides sont blancs mais, en les mélangeant, nous voyons apparaître des grains jaunes : des microcristaux d'iodure de plomb (II) PbI_2 se sont formés au cours de la réaction d'équation-bilan (*doc.* 5*a*) :

$$\underset{\text{blanc}}{Pb(NO_3)_2} + 2\,\underset{\text{blanc}}{KI} \longrightarrow \underset{\text{jaune}}{PbI_2} + 2\,\underset{\text{blanc}}{KNO_3} .$$

Reprenons la même expérience, mais, avant de mélanger les deux solides, écrasons-les dans un mortier de manière à obtenir des grains très fins. Lorsque nous mélangeons les deux poudres obtenues, la coloration jaune apparaît rapidement ; elle est beaucoup plus marquée que dans la première expérience (*doc.* 5*b*). La vitesse de formation de l'iodure de plomb(II) est donc d'autant plus élevée que la surface de contact entre les deux réactifs solides est grande.



5. *a) et b) La formation d'iodure de plomb jaune est plus rapide lorsque l'iodure de potassium et le nitrate de plomb(II) ont été réduits en poudre.*

2.3 *Généralisation*

De nombreuses autres expériences (action des acides sur les métaux, action du dioxygène sur les métaux...) confirment ce fait :

Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est l'étendue de sa surface : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

www.biblio-sciences.org



6. Installation de broyage du minerai de fer à Dunkerque.

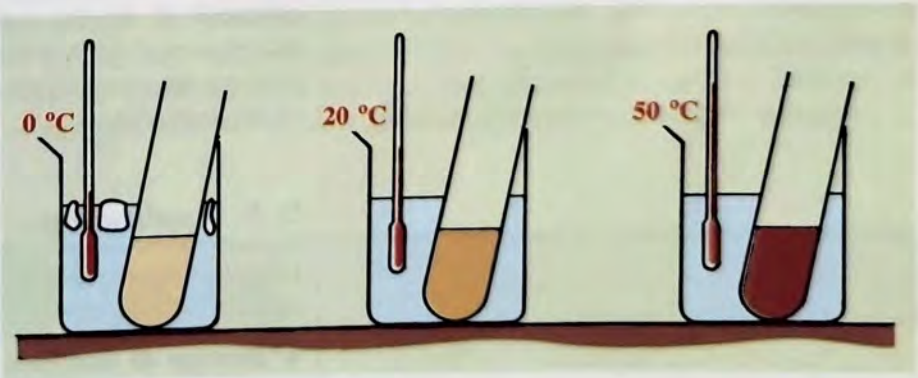
Dans la pratique, ce résultat est très important, car de nombreuses réactions industrielles font intervenir des réactifs solides ; c'est le cas de toutes les réactions utilisées pour préparer les métaux. Avant tout traitement chimique, le minerai est toujours concassé et broyé (*doc.* 6) afin qu'il offre aux réactifs une surface d'attaque maximale.

3 Influence de la température

Dans les classes de Seconde et de Première, nous avons plusieurs fois remarqué, et exploité, l'influence de la température sur le déroulement des réactions. Mettons-la en évidence à l'aide de quelques expériences.

3.1 *Réaction des ions I^- sur les ions $S_2O_8^{2-}$*

Préparons un bain d'eau glacée, un bain d'eau à la température ordinaire, un bain-marie à 50 °C et six tubes à essais : trois contenant 2,5 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 1 mol . ℓ^{-1} ; les trois autres, 2,5 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,2 mol . ℓ^{-1}. Mettons un tube de chaque sorte dans chacun des bains. Au bout de quelques instants, effectuons les mélanges et replaçons les tubes dans leurs bains respectifs. Nous observons que l'apparition de la coloration brune, caractéristique des molécules de diiode I_2, est d'autant plus rapide (*doc.* 7) que la température du milieu réactionnel est élevée. Donc **la vitesse volumique de formation de I_2 croît avec la température.**



7. La vitesse volumique de formation du diiode croît avec la température. ▶

3.2 *Dismutation de l'ion thiosulfate*

Préparons deux béchers identiques contenant chacun 10 cm^3 d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,2 mol . ℓ^{-1} et 35 cm^3 d'eau. Plaçons le premier dans un bain-marie à 40 °C et laissons l'autre à la température ordinaire. Plongeons également dans le bain-marie un tube à essais contenant 5 cm^3 d'acide chlorhydrique à 1 mol . ℓ^{-1}. En attendant que les solutions soient à 40 °C, effectuons l'ajout de 5 cm^3 de ce même acide dans le bécher à la température ordinaire. Agitons et plaçons-le au-dessus du motif : celui-ci devient invisible au bout de 200 s environ.
Effectuons la même expérience avec les solutions à 40 °C : le motif est masqué par le soufre au bout de 45 s seulement ! **La vitesse de formation du soufre croît avec la température.**

www.biblio-sciences.org

3.3 *Réaction des ions MnO_4^- sur l'acide éthanedioïque*

La réaction des ions MnO_4^- sur l'acide éthanedioïque a été présentée dans le chapitre précédent. C'est une réaction naturelle et quantitative d'équation-bilan :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 14\,H_2O + 10\,CO_2\,.$$

À 20 cm^3 d'une solution d'acide éthanedioïque à 0,5 mol . ℓ^{-1}, ajoutons 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Agitons et divisons le mélange en deux parts égales. Laissons la première part revenir à la température ordinaire et portons la deuxième à 60 °C au bain-marie. Ajoutons alors 2 ou 3 cm^3 d'une solution de permanganate de potassium à 0,1 mol . ℓ^{-1} dans chacun des béchers. Tandis que la coloration violette persiste plusieurs minutes dans le premier bécher, elle disparaît au bout de 30 s environ dans le deuxième.

La vitesse de disparition des ions MnO_4^- croît avec la température.

3.4 *Conclusion et interprétation*

D'une manière générale, la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.

Comment interpréter ce résultat ? Une réaction est due aux chocs entre les molécules de réactifs. Mais, si les chocs entre réactifs sont nécessaires, ils ne sont pas suffisants. En effet, la transformation des réactifs en produits nécessite généralement la rupture de certaines liaisons chimiques. L'énergie nécessaire est prélevée sur l'énergie des molécules ou des ions au moment du choc. Si cette énergie n'est pas suffisante, le choc est sans conséquence chimique : il est **inefficace.** À une température donnée, toutes les molécules d'une solution ou d'un gaz n'ont pas la même énergie cinétique : certains chocs sont donc **efficaces** et d'autres non. Une élévation de température correspond à un accroissement de l'agitation moléculaire ; le nombre de molécules assez rapides pour que les chocs soient efficaces augmente ; la transformation chimique est de ce fait accélérée.

3.5 *Applications*

Les exemples d'utilisation pratique de l'effet de la température sur la vitesse de réaction sont nombreux. On peut les classer en deux groupes :

- ***Blocage de réactions indésirables***

La *trempe* désigne le refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique dont on veut arrêter l'évolution. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la vitesse de la réaction devient très vite négligeable et le système garde la composition qu'il avait à haute température ; la *trempe* fige donc le système dans un état métastable.

À l'origine, l'expression *trempe* décrivait un procédé métallurgique empirique utilisé dès le XII^e siècle pour améliorer les propriétés de l'acier : après avoir chauffé les lames d'acier au rouge, on les plongeait brusquement dans de l'eau froide. L'acier *trempé* ainsi obtenu est très dur, car il conserve sa structure cristalline, qu'un refroidissement lent ferait disparaître.

Conservation des aliments

Les aliments sont, pour la plupart, des corps organiques prélevés sur des espèces végétales ou animales. Ces substances, après qu'on les a détachées de l'organisme d'origine, ne sont plus protégées par les réactions de régulation qui assurent la stabilité de la matière vivante.

www.biblio-sciences.org



8. *Ce spécimen de jeune mammouth, découvert en 1977, a été conservé pendant des millénaires dans les glaces de Sibérie.*



9. *Un autocuiseur permet d'accélérer la cuisson des aliments, en atmosphère humide.*

Sous l'action de microorganismes, elles deviennent le siège de diverses réactions de décomposition qui produisent de véritables poisons appelés « toxines ». Il est donc absolument nécessaire de bloquer ces réactions. Une baisse de température les rend très lentes (*doc.* 8). Dans un réfrigérateur où règne une température de 3 °C, la conservation ne doit pas excéder quelques jours ; dans un congélateur à – 18 °C, elle peut atteindre plusieurs mois.

Contrôle des processus industriels

Le maintien d'un processus industriel dans un intervalle donné de températures est très souvent impératif : il faut en effet éviter que des réactions exothermiques ne s'emballent ou que des réactions parasites ne se produisent. Les accidents dans les usines chimiques ont souvent pour origine une mauvaise régulation thermique, comme ce fut le cas à Seveso, près de Milan, en 1976 (une élévation anormale de la température provoqua l'éclatement d'un réacteur chimique ; plus de trois cents hectares furent contaminés par la dioxine).

- ***Déclenchement ou accélération d'une réaction***

— Certaines réactions, comme l'estérification ou la chloration du méthane, sont trop lentes à la température ordinaire pour être utilisables industriellement ; on les réalise donc en portant le milieu réactionnel à la température à laquelle la réaction devient suffisamment rapide.

— La cuisson des aliments est aussi une réaction chimique ; le temps de cuisson d'un aliment est donc d'autant plus court que la température est plus élevée ; afin d'éviter la carbonisation, on effectue souvent la cuisson en atmosphère humide. Mais, sous la pression atmosphérique normale, l'eau se vaporise dès 100 °C. Il est donc impossible d'obtenir, à l'air libre, de l'eau liquide à une température supérieure à 100 °C.
Pour obtenir des températures supérieures, on enferme l'eau liquide et les aliments dans une enceinte étanche : un autocuiseur. La pression qui règne dans l'appareil est en général voisine de 2 bars : la température d'ébullition de l'eau est alors de 120 °C et le temps de cuisson est considérablement réduit (*doc.* 9).

— La combustion du mélange d'air et de vapeurs d'essence qui a lieu dans les cylindres des moteurs à explosion est déclenchée par une élévation de température localisée (étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie).

4 Conclusion

Les expériences que nous avons effectuées ont mis en évidence trois facteurs cinétiques : la concentration des réactifs dissous ou gazeux, la surface des réactifs solides, la température.

La vitesse d'évolution d'un système chimique croît généralement avec :
— la concentration des réactifs lorsque ceux-ci sont gazeux ou dissous ;
— la surface de contact entre réactifs lorsque ceux-ci appartiennent à des phases différentes ;
— la température.

Il existe d'autres facteurs cinétiques : l'éclairement, la nature du solvant ... L'un des plus importants d'entre eux est la présence de **catalyseurs** (voir *chapitre* 14).

www.biblio-sciences.org

Fiche expérimentale

Facteurs cinétiques de la dismutation de l'ion thiosulfate

(voir cours, p. 231)



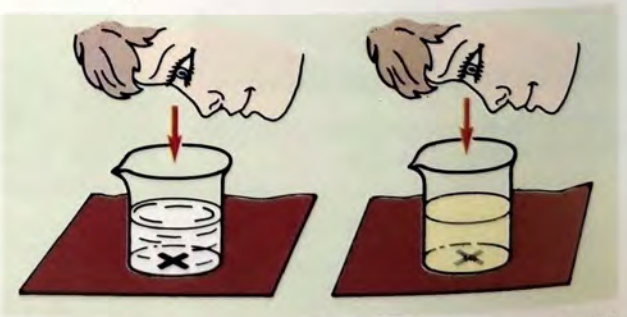
1. *La dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide produit du soufre colloïdal.*

■ Mélangeons 10 cm^3 environ d'une solution de thiosulfate de sodium et 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique, puis introduisons un thermomètre dans la solution obtenue. Au bout d'une dizaine de secondes, la solution prend un aspect laiteux (*doc.* 1) légèrement bleuté ; peu à peu, elle devient blanchâtre, puis jaunâtre, et nous observons enfin l'apparition d'un précipité de petits cristaux de soufre solide. La température n'a quasiment pas varié au cours de l'expérience, ce qui montre que l'effet thermique de la réaction est négligeable.

■ Le soufre apparaît d'abord sous la forme de microcristaux (dont les dimensions sont de l'ordre du micromètre) qui *diffusent* la lumière, c'est-à-dire qui renvoient la lumière dans toutes les directions. Les radiations bleues étant plus diffusées que les rouges, la solution apparaît bleutée à un observateur latéral.
Les microcristaux grossissent et deviennent des grains de soufre qui rendent opaque la solution.

Appréciation de la vitesse de formation du soufre

■ Afin d'évaluer la vitesse d'apparition du soufre, nous nous contenterons de déterminer la durée nécessaire pour que le précipité de soufre rende la solution opaque. Avant le début de l'expérience, plaçons sous le bécher une feuille de papier portant un motif à l'encre noire.
Déclenchons le chronomètre au moment où les solutions de thiosulfate et d'acide chlorhydrique sont mélangées, et notons la durée nécessaire pour que le motif ne soit plus visible par un observateur placé au-dessus du bécher (*doc.* 2).



2. *Appréciation de la vitesse moyenne de formation du soufre. Le soufre colloïdal masque progressivement la croix.*

■ Afin que l'épaisseur à travers laquelle nous observons le motif soit toujours la même, nous utiliserons une série de béchers identiques contenant le même volume total.

www.biblio-sciences.org

Si nous prenons soin d'observer le motif dans les mêmes conditions (éclairage, position de l'œil...), nous pourrons admettre que la quantité de soufre nécessaire pour faire disparaître le motif est la même dans toutes les expériences.

Soit Δn_d la variation de la quantité de soufre présente dans le bécher entre l'instant origine et l'instant où le motif est masqué :

$$\Delta n_d = n(t_d) - n(0) = n(t_d) .$$

Soit Δt_d la durée nécessaire à la disparition du motif :

$$\Delta t_d = t_d - 0 = t_d .$$

La vitesse moyenne de formation du soufre pendant cette durée est :

$$\bar{v} = \frac{\Delta n_d}{\Delta t_d} = \frac{n(t_d)}{t_d} .$$

Puisque $n(t_d)$ est le même dans toutes les expériences, nous pouvons admettre que t_d est inversement proportionnel à la vitesse moyenne de formation du soufre.

Mise en évidence de l'influence des concentrations

▪ Nous opérons avec des solutions à la température ordinaire. L'effet thermique de la réaction n'étant pas très important, nous pouvons admettre que la réaction se déroule à température constante.

Nous utilisons une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol . ℓ^{-1} et une solution de thiosulfate de sodium à 0,2 mol . ℓ^{-1} .

Dans un bécher, nous mélangeons V_1 cm^3 d'acide, V_2 cm^3 de thiosulfate et V_3 cm^3 d'eau de manière que $V_1 + V_2 + V_3$ soit égal à 50 cm^3.

Influence de la concentration $[H_3O^+]_0$

▪ Dans cette série d'expériences, V_2 est constant et il en sera de même de la concentration initiale $[S_2O_3^{2-}]_0$.
En revanche, V_1 et V_3 sont variables et $[H_3O^+]_0$ également (*doc.* 3).

Dans tous les mélanges réalisés, les ions thiosulfate sont en défaut par rapport aux ions hydronium : la quantité maximale de soufre qui peut se former est donc la même dans chaque cas.
Nous constatons que le temps nécessaire à la disparition du motif croît lorsque la concentration initiale en ions hydronium décroît. Nous en déduisons que **la vitesse moyenne de formation du soufre décroît quand $[H_3O^+]_0$ décroît.**

Influence de la concentration $[S_2O_3^{2-}]_0$

▪ Dans cette deuxième série d'expériences, V_1 et donc $[H_3O^+]_0$ sont constants ; V_2 et V_3 varient et il en est de même de $[S_2O_3^{2-}]_0$. La quantité de soufre qui peut se former dans les différents mélanges n'est pas la même, mais dans tous les cas elle est suffisante pour masquer le motif.

Le *document* 4 montre que t_d croît quand $[S_2O_3^{2-}]_0$ décroît : **donc, la vitesse moyenne de formation du soufre décroît quand $[S_2O_3^{2-}]_0$ décroît.**

V_1 (cm^3)	40	20	10	5
V_2 (cm^3)	10	10	10	10
V_3 (cm^3)	0	20	30	35
$[H_3O^+]_0$ (mol . ℓ^{-1})	0,80	0,40	0,20	0,10
$[S_2O_3^{2-}]_0$ (mol . ℓ^{-1})	0,04	0,04	0,04	0,04
t_d(s)	80	100	110	130

3. *Influence de la concentration initiale en ions* H_3O^+ *sur la vitesse moyenne de formation du soufre.*

V_1 (cm^3)	5	5	5	5
V_2 (cm^3)	45	25	12,5	5
V_3 (cm^3)	0	20	32,5	40
$[H_3O^+]_0$ (mol . ℓ^{-1})	0,10	0,10	0,10	0,10
$[S_2O_3^{2-}]_0$ (mol . ℓ^{-1})	0,18	0,10	0,05	0,02
t_d(s)	21	43	105	320

4. *Influence de la concentration initiale en ions* $S_2O_3^{2-}$ *sur la vitesse moyenne de formation du soufre.*

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Qu'est-ce qu'un facteur cinétique ? Donner des exemples.

2. Dans l'expérience décrite dans le *paragraphe* 1.1, quelle relation existe-t-il entre les vitesses volumiques de formation $v_{f I_2}$ et de disparition $v_{d I^-}$?

3. Comment $v_{f I_2}$ varie-t-elle en fonction de $[I^-]$?

Comment $\frac{d[I^-]}{dt}$ varie-t-elle en fonction de $[I^-]$? (On demande une réponse qualitative.)

4. Expliquer pourquoi on peut admettre que $\bar{v} \cdot t_d$ est constant dans les expériences décrites dans la *fiche expérimentale*, *pp.* 236 et 237.

5. Quelle est l'équation-bilan de la réaction des ions $S_2O_3^{2-}$ sur les ions H_3O^+ ? sur les molécules I_2 ?

6. Quels sont les facteurs cinétiques de la réaction des ions Cu^{2+} sur le fer ?

7. Même question pour la réaction du dioxygène sur le fer.

8. Que représente, au niveau moléculaire, une élévation de température ?

9. Comment interprète-t-on le rôle cinétique des concentrations en réactifs au niveau moléculaire ?

10. Qu'appelle-t-on *trempe* d'un système chimique ?

11. Justifier les opérations effectuées lors de la détermination de la concentration instantanée en I_2 dans la *fiche expérimentale* 2, *p.* 224.

12. Expliquer comment un autocuiseur permet de réduire le temps de cuisson des aliments.

13. Expliquer pourquoi une réaction exothermique peut s'emballer, contrairement à une réaction endothermique.

1 A — Couples rédox de l'ion thiosulfate.

L'ion thiosulfate appartient à deux couples rédox $SO_2/S_2O_3^{2-}$ et $S_2O_3^{2-}/S$.

1° Écrire les demi-réactions correspondantes. Quelle est l'équation-bilan de la réaction qui peut se produire entre ces deux couples ? Comment ce type de réaction d'oxydoréduction est-il appelé ?

2° Quelle masse maximale de soufre peut-on obtenir à l'issue de la série d'expériences correspondant au *document* 3, *p.* 237 ?

Corrigé.

2 A B — Vitesse initiale de formation de I_2 .

On réalise l'oxydation d'ions I^- par des ions $S_2O_8^{2-}$ en mélangeant une solution d'iodure de potassium à une solution de peroxodisulfate de sodium. À partir de concentrations initiales différentes, on se livre à deux séries d'expériences.
La température est la même dans les deux séries d'expériences.

• *Première série d'expériences*

Les concentrations initiales des solutions sont :

$[I^-] = 0{,}04$ mol . ℓ^{-1} ; $[S_2O_8^{2-}] = 0{,}02$ mol . ℓ^{-1} .

$[I_2]$ (mmol . ℓ^{-1})	3	5	7,7	9,8	11,3	12,4	13,3
t (min)	6	10	20	30	40	50	60

• *Seconde série d'expériences*

Les concentrations initiales des solutions sont :

$[I^-] = 0{,}02$ mol . ℓ^{-1} ; $[S_2O_8^{2-}] = 0{,}01$ mol . ℓ^{-1} .

$[I_2]$ (mmol . ℓ^{-1})	1	2	2,7	3,4	4	4,6
t (min)	10	20	30	40	50	60

1° Tracer les deux graphes $[I_2] = f(t)$.

2° Déterminer la vitesse de formation du diiode au temps $t = 0$ pour les deux séries d'expériences.

3° Comparer les valeurs trouvées et conclure.

Corrigé.

3 A B — Oxydation des ions I^- par H_2O_2 .

(Sujet du Bac D, Canada 1984.)

À la date $t = 0$, on verse, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium KI, de « l'eau oxygénée » (solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) et un peu

www.biblio-sciences.org

d'acide sulfurique concentré. Il y a alors oxydation de l'ion iodure par le peroxyde d'hydrogène :

$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2I^- \longrightarrow I_2 + 4H_2O \quad (1)$$

La réaction inverse est impossible dans ces conditions. Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[I_2]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12
$[I_2]$ (mmol . ℓ^{-1})	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8
t (min)	16	20	30	40	60	120	
$[I_2]$ (mmol . ℓ^{-1})	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6	

1° Tracer, sur du papier millimétré, la courbe représentant la concentration $[I_2]$ en fonction du temps dans l'intervalle $0 < t < 30$ min.
Échelles : 1 cm pour 2 min en abscisse ; 1 cm pour 10^{-3} mol . ℓ^{-1} en ordonnée.

2° Définir la vitesse volumique moyenne de formation du diiode entre les dates $t = 0$ et $t = 10$ min et calculer cette vitesse $\overline{v}$.
Définir la vitesse volumique instantanée v de formation du diiode et déterminer graphiquement les valeurs de v aux dates $t = 0$ et $t = 10$ min.
Que peut-on dire de la vitesse à $t = 100$ min ?

3° Comment expliquer de façon simple l'évolution de $v(t)$ constatée au 2° (en admettant que la réaction (1) n'est ni autocatalysée ni auto-inhibée) ? Sachant que l'iodure de potassium a été introduit en excès, déterminer la concentration inititale en peroxyde d'hydrogène dans le mélange. *Corrigé.*

4 B — Influence de l'état de division d'un solide.

On se propose d'étudier l'influence de l'état de division d'un solide sur l'aire de sa surface extérieure.

1° On considère un clou cylindrique de longueur 5 cm et de diamètre 1 mm. Calculer son volume, sa masse et l'aire de sa surface. Quelle quantité de fer renferme-t-il ?

2° On considère la même quantité de fer, mais sous forme de poudre. En assimilant chaque grain de poudre à une petite sphère de 0,02 mm de rayon, calculer le nombre de grains contenus dans la poudre de fer, et leur surface totale. Comparer au résultat de la question 1°.
Donnée : La masse volumique du fer est 7,86 g . cm^{-3}. *Corrigé.*

5 A B — Saponification de l'éthanoate d'éthyle.

Rappeler l'équation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle.
À la date $t = 0$, le mélange réactionnel contient $5 . 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} de chacun des réactifs. Il est maintenu à 30 °C, et des prises d'essai de 10 cm^3 (volume négligeable devant le volume total du mélange) sont effectuées de temps en temps et dosées par x cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol . ℓ^{-1}.
On obtient les résultats suivants :

temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
x (cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

1° Tracer la courbe traduisant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps jusqu'à 143 min.
Échelles : 1 cm pour 10 minutes en abscisse ; 1 cm pour $2 . 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} en ordonnée.
Commenter brièvement l'allure de cette courbe.
À quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ? Justifier.
À quelle date la concentration en éthanol vaudra-t-elle $2,5 . 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} ?

2° Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9 min et 15 min et entre les dates 83 min et 143 min.

3° On reprend la même étude à 50 °C. Les valeurs de x mesurées pour les mêmes valeurs de t seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à 30 °C ?
Corrigé.

6 B C — Hydrolyse du saccharose.

Le saccharose (sucre que nous utilisons quotidiennement) dissous dans l'eau s'hydrolyse en formant deux isomères :

$$\underset{\text{saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6} .$$

On prépare une solution aqueuse de saccharose de concentration $C_0 = 0,2$ mol . ℓ^{-1}, et on suit l'évolution de la disparition du saccharose en fonction du temps. On note la concentration C du saccharose à différentes dates t :

t (min)	0	200	400	600	800	1000	2000
C (mmol . ℓ^{-1})	200	100	50	25	12,5	6,2	3,1

1° Déterminer la concentration C' du glucose aux dates précédentes.

2° Tracer la courbe $C'(t)$.
Échelles : 1 cm pour 100 min ;
1 cm pour 20 mmol . ℓ^{-1}.
En déduire la vitesse volumique de formation du glucose aux dates $t = 0$, 300, 600 et 900 min.
Quelle explication peut-on donner des variations de la vitesse de formation du glucose en fonction du temps ?

3° Représenter $\frac{dC'}{dt}$ en fonction de C. Conclure.
Échelles : 1 cm pour 20 mmol . ℓ^{-1} ;
1 cm pour 10^{-4} mol . ℓ^{-1} . min^{-1}.
Corrigé.

www.biblio-sciences.org

7 A C Interprétation d'une expérience.

On mélange 15 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium et 15 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium, ces solutions étant chacune à 0,1 mol . ℓ^{-1} . Après avoir homogénéisé le mélange, on le partage en deux volumes égaux. On ajoute, à l'un de ces volumes, 135 cm^3 d'une eau prise à la même température que les deux solutions utilisées.

1° Au bout de 3 min, on compare la coloration des deux mélanges et l'on remarque que la solution non diluée est nettement plus colorée que la solution diluée. Cette observation permet-elle de comparer les vitesses de formation du diiode dans les deux mélanges ? Permet-elle de comparer les vitesses volumiques de formation du diiode ?

2° Quel(s) facteur(s) cinétique(s) cette manipulation permet-elle de mettre en évidence ?

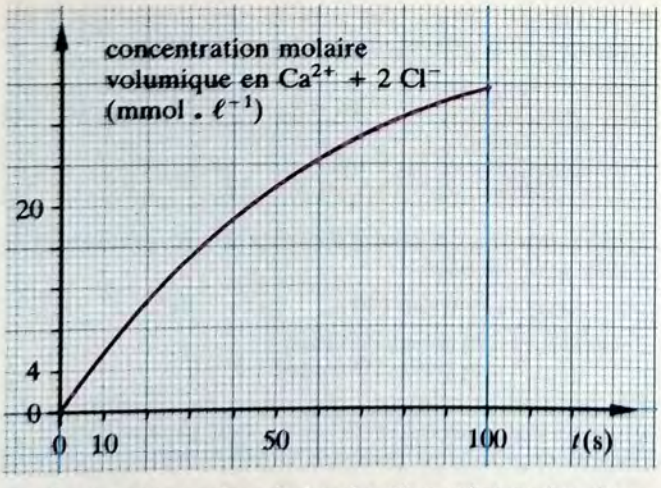
3° Si la dilution était effectuée avec de l'eau glacée, la différence de coloration entre les deux mélanges serait-elle plus grande ou moins grande que dans l'expérience précédente ?

4° Même question si la dilution était effectuée avec de l'eau chaude. Dans ce cas, peut-on répondre sans ambiguïté ?

Corrigé.

8 A B Décomposition du carbonate de calcium par un acide.

On traite un morceau de carbonate de calcium par 100 mℓ d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol . ℓ^{-1} . Il se forme du dioxyde de carbone que l'on récupère par un montage approprié. On en mesure le volume, ce qui permet de déterminer la quantité de matière puis la concentration molaire volumique du chlorure de calcium formé.
La figure ci-dessous donne la concentration molaire volumique du chlorure de calcium formé en fonction du temps.



1° Écrire l'équation de la réaction mise en jeu dans cette manipulation.

2° Déterminer la vitesse moyenne de formation du chlorure de calcium entre les instants $t_1 = 20$ s et $t_2 = 80$ s.

3° Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation du chlorure de calcium à l'instant $t_1 = 20$ s et à l'instant $t_2 = 80$ s.

4° Au temps $t_2 = 80$ s, déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qui n'a pas réagi.

5° On renouvelle deux fois l'expérience précédente, en y apportant chaque fois une seule modification (les quantités de réactifs sont les mêmes) :

- *Première modification :* le carbonate de calcium est utilisé en poudre.
- *Seconde modification :* l'erlenmeyer est placé dans un bac contenant de la glace fondante.

Pour chacun de ces cas, situer la vitesse moyenne de formation du chlorure de calcium au temps $t_2 = 80$ s. Justifier.

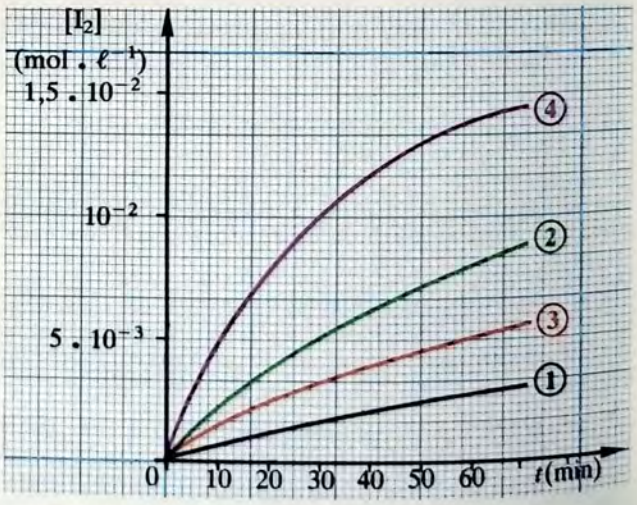
Corrigé.

9 A B Mise en évidence de certains facteurs cinétiques.

On réalise l'oxydation d'ions iodure I^- par des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, et on étudie les variations de la concentration $[I_2]$ en fonction du temps, pour diverses conditions expérimentales :

expérience	1	2	3	4
T (°C)	20	20	35	35
$[I^-]_0$ (mmol . ℓ^{-1})	20	40	20	40
$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mmol . ℓ^{-1})	10	20	10	20

Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes suivantes :



1° Définir la vitesse instantanée de formation du diiode et déterminer graphiquement sa valeur à l'instant initial pour les expériences 1 et 4.

2° Montrer comment les quatre expériences ci-dessus permettent de mettre en évidence certains facteurs cinétiques, dont on précisera les effets.

3° Peut-on déduire de ces résultats des renseignements sur la vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate ?

www.biblio-sciences.org

10 B C Interprétation de graphiques.

On étudie la réaction suivante, entre gaz :

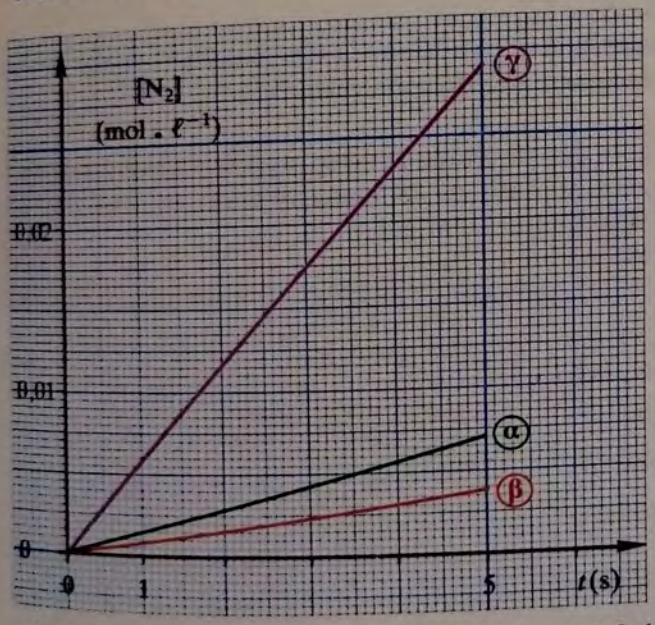
$$2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O\ .$$

Des expériences montrent que la vitesse volumique de formation du diazote est multipliée par quatre si l'on double la concentration en NO (la concentration en H_2 restant constante) et que cette vitesse est multipliée par deux si l'on double la concentration en H_2 (la concentration en NO restant constante).

On effectue, à 25 °C, trois expériences avec des concentrations initiales en NO et H_2 différentes :

a) $[NO]_0 = 1$ mol . ℓ^{-1} ; $[H_2]_0 = 1$ mol . ℓ^{-1} ;
b) $[NO]_0 = 2$ mol . ℓ^{-1} ; $[H_2]_0 = 1$ mol . ℓ^{-1} ;
c) $[NO]_0 = 1$ mol . ℓ^{-1} ; $[H_2]_0 = 0{,}5$ mol . ℓ^{-1} .

Les résultats de ces expériences ont permis de tracer les courbes suivantes, qui représentent la concentration en diazote en fonction du temps, *au tout début de la réaction* :



1° Associer à chaque courbe l'expérience qui lui correspond.

2° Calculer la vitesse initiale de disparition du dioxyde d'azote pour chacune des trois expériences.

11 C Étude manométrique de la dimérisation du butadiène. **

Dans un récipient dans lequel on a fait le vide, de volume $V_0 = 100{,}0$ cm^3 , on introduit du butadiène-1,3 (noté *B*) en quantité telle que la pression initiale soit $P_0 = 101{,}3$ kPa. La température de l'ensemble est maintenue constante et égale à 609 K.

On constate que la pression *P* dans le récipient étanche décroît lentement :

t (s)	900	1 800	3 600	5 400	7 200	9 000
P (kPa)	86,0	77,8	69,2	64,7	62,0	60,2

On attribue ce phénomène à la formation de vinyl-4 cyclohexène (noté *D*), à partir du butadiène-1,3. Dans les conditions de l'expérience, *B* et *D* sont gazeux et obéissent à l'équation des gaz parfaits.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction sachant que le groupe vinyl a pour formule $CH_2{=}CH{-}$. Montrer qu'il s'agit d'une réaction de dimérisation dont le bilan peut s'écrire : $2B \longrightarrow D$.

2° Montrer que la connaissance de $P(t)$ suffit pour calculer à chaque instant la quantité de matière totale $N(t)$ contenue dans le récipient.
Exprimer, grâce à l'équation-bilan, $N_D(t)$ et $N_B(t)$ en fonction de $N_B(0)$ et $N(t)$.

3° Calculer $\lim\limits_{t \to +\infty} P(t)$.

4° Calculer la quantité de matière totale contenue dans le récipient quand la moitié de la quantité du butadiène initialement présent a disparu. Quelle est alors la pression dans le récipient ?

5° Tracer la courbe représentant les variations de $P(t)$ et en déduire le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ tel que :

$$n_B(\tau_{1/2}) = \frac{1}{2}\, n_B(0)\ .$$

6° En utilisant la courbe tracée précédemment, déterminer la valeur de $\frac{dP}{dt}$ pour :

$t_0 = 0$, $t_1 = 1\,000$ s , $t_2 = 2\,500$ s et $t_3 = 5\,000$ s .

En déduire la vitesse de formation de *D* à ces quatre instants.

7° Calculer N_B à ces quatre instants.

8° Représenter $\frac{dN_D}{dt}$ en fonction de N_B .

Quel facteur cinétique le graphe obtenu met-il en évidence ?

12 A B C Dur ou mollet ?

On sait que :
— quand on plonge un œuf dans de l'eau bouillante à Marseille, il faut 9 min pour obtenir un œuf dur ;
— la vitesse de la réaction de cuisson est doublée lorsque la température augmente de 10 °C ;
— la pression atmosphérique *P* varie avec l'altitude *z* selon la relation :

$$\log \frac{P(z)}{P(0)} = 5{,}260 \log (1 - 0{,}0226\ z) \quad \begin{cases} z \text{ en km} \\ P \text{ en Pa} \end{cases} ;$$

— la température d'ébullition de l'eau T_e est liée à la pression qui règne au-dessus du liquide par la relation :

$$\log P = 10{,}957 - \frac{2\,220}{T_e} \quad \begin{cases} T_e \text{ en K} \\ P \text{ en Pa} \end{cases} ;$$

— l'altitude du Mont Blanc est 4 807 m.

Quel sera l'état de l'œuf préparé par un alpiniste au sommet du Mont Blanc, après 18 min de cuisson ? On rappelle que, par convention, le marégraphe de Marseille se trouve à l'altitude zéro.

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

Conseil de résolution

- Tenir compte des proportions des réactifs en présence.
- Remarquer que le temps de demi-réaction n'est pas défini dans l'énoncé.

BANC D'ESSAIS

1 L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc en donnant du dihydrogène et une solution aqueuse de chlorure de zinc :

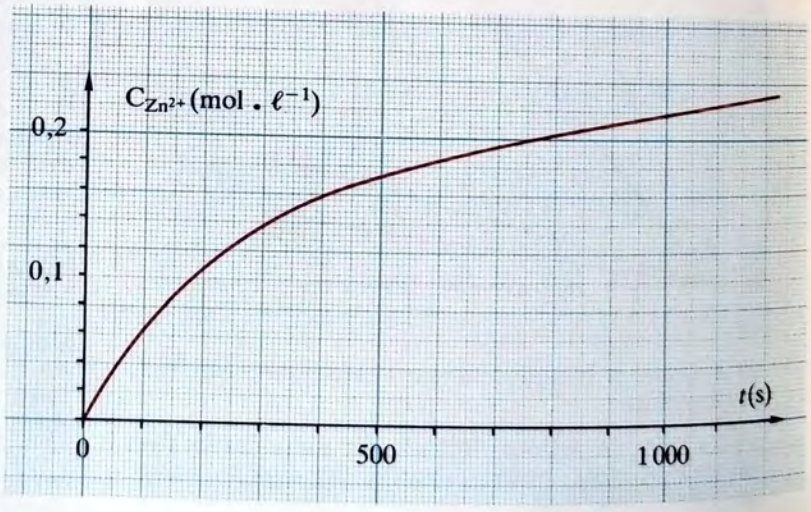
$$2H_3O^+ + 2Cl^- + Zn \longrightarrow H_2 + Zn^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O.$$

1° À l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 1{,}0$ g de zinc en poudre dans un ballon contenant $v = 40$ mℓ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0{,}50$ mol$\cdot\ell^{-1}$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume V.

a) Le volume molaire V_m du gaz lors de l'expérience étant égal à 24 $\ell \cdot$mol^{-1}, déterminer la concentration C de la solution en ions Zn^{2+} lorsque $V = 0{,}103$ ℓ.

b) Déterminer la concentration C_∞ des ions Zn^{2+} en fin de réaction et calculer la masse m_∞ du zinc restant.

2° L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer le graphique représentatif de la concentration en ions Zn^{2+} de la solution en fonction du temps :



a) Déterminer la vitesse moyenne de formation des ions Zn^{2+} dans l'intervalle de temps 0-500 s.

b) Déterminer la vitesse instantanée de formation des ions Zn^{2+} à l'instant initial $t = 0$.

c) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

Données :

H : 1 g$\cdot$mol^{-1} ; O : 16 g$\cdot$mol^{-1} ; Cl : 35,5 g$\cdot$mol^{-1} ;
Zn : 65,4 g$\cdot$mol^{-1}.

(*Sujet du Bac C*, Portugal 1988.)

www.biblio-sciences.org

Conseil de résolution

Analyser les réactions en tenant compte de leurs vitesses, très différentes.

2 Les ions iodure sont oxydés lentement par l'eau oxygénée, en milieu acide, selon la réaction (I) :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4H_2O. \qquad (I)$$

On peut déterminer le temps nécessaire pour qu'il se forme n moles de diiode I_2 en ajoutant à l'avance des quantités fixées de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, qui réagit avec le diiode selon la réaction (II) :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}, \qquad (II)$$

réaction très rapide, qui régénère les ions iodure.

1° On prépare alors une solution contenant :
— 10 mℓ de solution d'iodure de potassium à 1 mol$\cdot\ell^{-1}$;
— assez d'eau pour considérer le volume comme constant ;
— une solution acide qui maintient le pH constant ;
— 2 mℓ de thiosulfate de sodium à 1 mol$\cdot\ell^{-1}$.
À l'instant $t = 0$, on ajoute 1 mℓ d'eau oxygénée à 9,88 mol$\cdot\ell^{-1}$; à l'instant $t_1 = 86$ s, la coloration du diiode apparaît ; on ajoute alors 2 mℓ de thiosultate, qui fait disparaître la coloration due au diiode ; celle-ci réapparaît à la date $t_2 = 183$ s. On ajoute 2 mℓ de solution de thiosulfate, etc., ce qui permet de dresser le tableau de mesures suivant :

t(s)	86	183	293	419	570	755	996	1 341	1 955
n (10^{-3} mol)	1	2	3	4	5	6	7	8	9

a) Expliquer comment cette méthode permet d'obtenir n de façon simple. Tracer, sur du papier millimétré, le graphe représentant les variations de n en fonction du temps.

b) Déterminer $v = \frac{dn}{dt}$, la vitesse de formation du diiode dans la réaction (I) à la date $t = 200$ s. Comment la vitesse v varie-t-elle au cours du temps ? Quel est, en fait, le facteur qui fait varier la vitesse ? Préciser dans quel sens il agit.

c) Quel sera le nombre de moles de diiode formé au bout d'un temps infini ? Quelle sera alors la vitesse de réaction ?

2° Pour étudier l'influence de la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ sur la vitesse de la réaction (I), on recommence l'expérience précédente dans des milieux de pH différents et on note t_1' le temps nécessaire à la formation de $n_1 = 10^{-3}$ mol de I_2. On obtient :

pH	$[H_3O^+]$	t_1'(s)
1	10^{-1}	197
1,5	$3{,}16 \cdot 10^{-2}$	624
2	10^{-2}	1 970

Comment la vitesse de formation du diiode varie-t-elle avec la concentration en ions H_3O^+ ?

3° Citer un autre facteur qui permettrait de faire varier la vitesse de réaction.

(*Sujet du Bac C*, 1988.)

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- Ne pas oublier que l'évaporation d'un liquide précède son ébullition.
- Noter que la vitesse à calculer n'est pas une vitesse volumique.

3 **1°** On veut étudier la cinétique de la réaction entre l'acide méthanoïque, de formule $H-COOH$, et le pentanol-1, de formule $CH_3-(CH_2)_3-CH_2OH$.

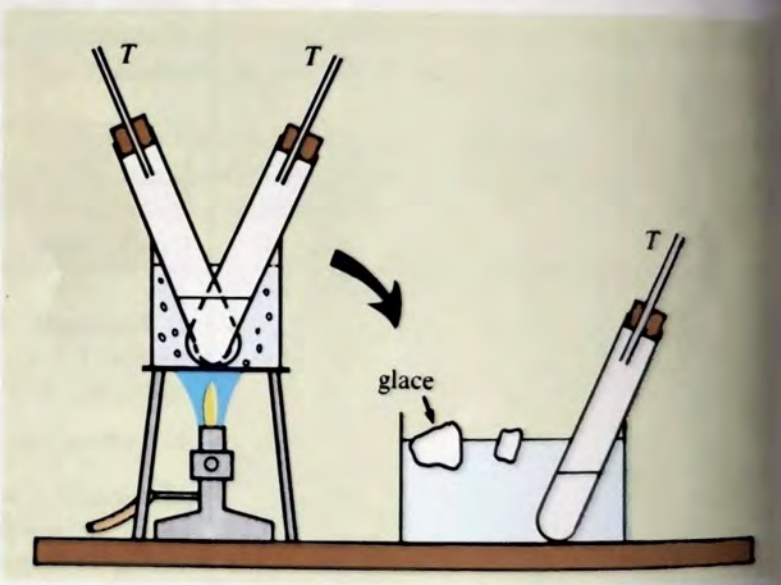
a) Quel est le nom de cette réaction ?

b) Écrire son équation-bilan.

c) Nommer les produits formés.

2° On mélange rapidement 0,2 mol de chacun de ces réactifs. On répartit ce mélange, de façon égale, dans dix tubes à essais prolongés par un long tube ouvert T.
On plonge simultanément les dix tubes à essais dans l'eau bouillante (voir *figure* ci-après). Sachant que les températures d'ébullition de l'acide, de l'alcool et du produit formé sont supérieures à 100 °C, à quoi servent les tubes T ?

3° On retire successivement les tubes à essais au bout de temps respectivement égaux à 3, 8, 18, 28, 38, 48, 58 et 68 minutes. Chacun d'eux est aussitôt plongé dans la glace (voir *figure* ci-dessous). Quelle est la raison de cette dernière opération ?



4° On dose alors l'acide restant dans chaque tube à essais par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Établir la relation entre le volume de soude v_b nécessaire à la neutralisation de cet acide et le nombre de moles n_E du produit organique E formé dans le tube au cours de son séjour au bain-marie.

5° Compléter le tableau ci-contre. Tracer la courbe $n_E = f(t)$ (1 cm pour 4 min ; 1 cm pour $2 \cdot 10^{-3}$ mol).

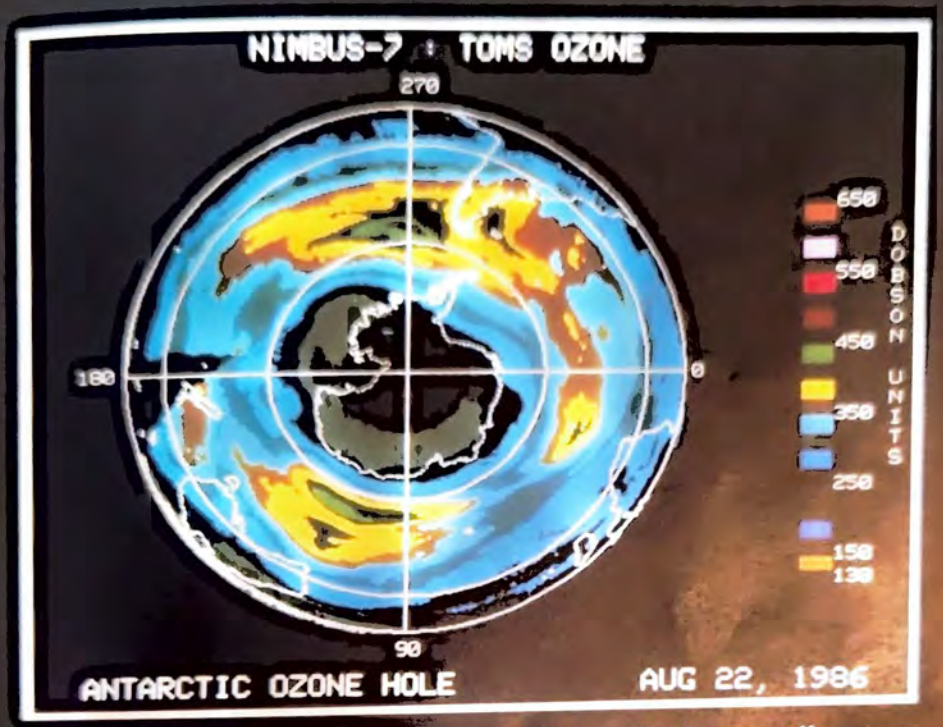
6° Calculer la vitesse de formation de E dans le tube sorti au temps $t = 8$ min, puis au temps $t = 38$ min.
Quelle est la valeur limite de cette vitesse lorsque t augmente ?

7° Calculer la limite de la valeur $\frac{n_E}{0,02}$, rendement de la réaction.
Comment expliquer que ce rendement soit nettement inférieur à 100 % ?

(*Sujet du Bac D*, Besançon 1988.)

t (min)	v_b (cm^3)	n_E (mol)
0	20	
3	16	
8	13,5	
18	10	
28	8,5	
38	7,2	
48	6,9	
58	6,9	
68	6,9	

www.biblio-sciences.org



Cliché de la N.A.S.A. mettant en évidence l'existence d'un trou dans la couche d'ozone, au-dessus du pôle Sud.
L'élucidation des mécanismes réactionnels permet de mieux comprendre la formation et la destruction du bouclier d'ozone qui protège la Terre du rayonnement ultraviolet.

13

Cinétique chimique

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Dans les chapitres qui précèdent, nous avons appris à caractériser l'évolution temporelle d'un système chimique, puis à agir sur elle. Nous allons à présent plonger dans l'infiniment petit où, au milieu du grouillement des atomes et des molécules, nous tenterons de comprendre comment, à partir de myriades d'événements moléculaires, émerge petit à petit la transformation macroscopique. Cette analyse ne sera pas spéculative : les moyens modernes d'investigation, qui reposent essentiellement sur les interactions entre le rayonnement et les molécules, nous permettent d'assister à la dislocation des molécules de réactifs et à l'apparition fugace d'intermédiaires qui disparaissent bientôt pour donner naissance aux produits de la réaction.

www.biblio-sciences.org

1 Mécanisme d'une réaction chimique

1.1 *Description macroscopique d'une réaction chimique*

L'équation-bilan d'une transformation chimique en donne une description macroscopique : elle permet de connaître les produits obtenus à partir des réactifs, dans des conditions expérimentales données ; en outre, elle traduit le principe de la conservation des éléments chimiques et rend possible l'établissement de bilans de quantités de matière, puis de bilans massiques ou volumiques. En revanche, elle ne nous renseigne ni sur le temps nécessaire pour obtenir ces produits ni sur le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.

Dans les deux chapitres précédents, nous avons appris à caractériser le déroulement temporel d'une réaction, puis à agir sur lui. Il nous reste à découvrir comment, à la suite de la rupture des liaisons des réactifs et de la formation de nouvelles liaisons, les réactifs se transforment en produits.

L'idée qu'une rencontre est nécessaire entre les molécules ou les ions des réactifs nous a aidés lors de l'étude des facteurs cinétiques. Nous allons à nouveau l'utiliser.

Considérons, par exemple, l'action des ions permanganate sur l'acide éthanedioïque dont l'équation-bilan est :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,\overrightarrow{CO_2} + 14\,H_2O\,.$$

Si nous supposons que l'équation-bilan représente le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire, nous devons alors considérer la rencontre **simultanée** de treize ions et molécules ! Cet événement, s'il n'est pas impossible, est néanmoins infiniment peu probable. Si la réaction devait être tributaire d'événements aussi peu probables, son déroulement demanderait une durée quasiment infinie. Il est donc clair que notre hypothèse est invraisemblable : l'équation-bilan considérée ne peut pas représenter le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire. Ce fait est quasi général.

En général, l'équation-bilan d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

1.2 *Définition d'un acte élémentaire*

Le déroulement de la réaction ne peut être assuré que grâce à des événements dont la probabilité est suffisante ; or la probabilité d'une rencontre **simultanée** est d'autant plus grande que le nombre de participants est faible. Les rencontres les plus probables sont donc les rencontres entre deux entités, rencontres que nous appellerons **chocs bimoléculaires.** Viennent ensuite les rencontres **trimoléculaires** qui, bien que plus rares, jouent parfois un rôle dans le déroulement de la réaction. À partir de quatre entités, la probabilité de rencontre simultanée est si faible qu'il est inutile de prendre en compte cette probabilité pour interpréter la réaction.

Cependant, tous les chocs bi- ou trimoléculaires ne sont pas *efficaces ;* en effet, pour contribuer au déroulement de la réaction, il faut que ces chocs s'accompagnent de modifications des liaisons des molécules de réactifs. Cela n'est possible que si certaines conditions géométriques et énergétiques sont remplies. On observe alors une **réaction élémentaire**, dite aussi **acte élémentaire.**

www.biblio-sciences.org

Une réaction chimique se produisant au niveau atomique ou moléculaire est appelée *réaction élémentaire* ou *acte élémentaire*.
Le nombre des entités (atomes, ions ou molécules) mises en jeu au cours d'un acte élémentaire est toujours faible : une, le plus souvent deux, parfois trois.

Les coefficients stœchiométriques de l'équation correspondant à un acte élémentaire sont donc toujours des nombres entiers.

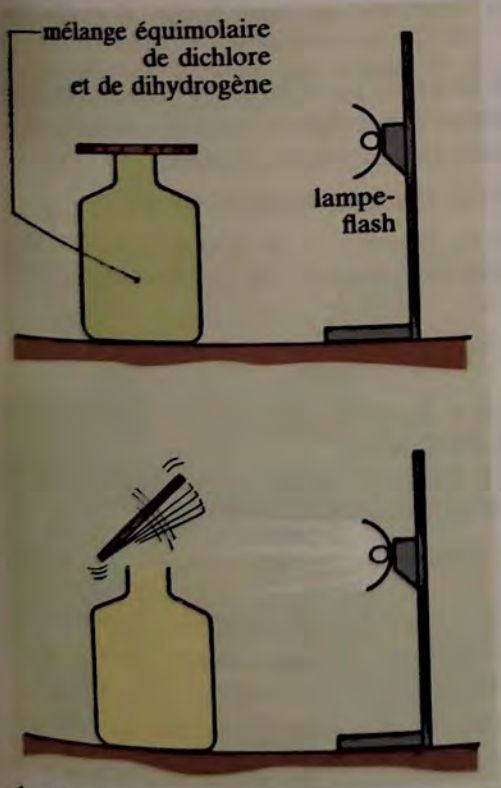
1.3 *Description d'une réaction au niveau moléculaire*

La description d'une réaction à l'échelle moléculaire exige qu'on détermine tous les types d'actes élémentaires se produisant dans le mélange réactionnel. De leur superposition et de leur succession découle la transformation chimique globale.

L'ensemble des actes élémentaires qui décrivent une réaction globale constitue le mécanisme de cette réaction.

Nous allons illustrer ces notions en prenant l'exemple de la réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène.

2 Réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène



1. *Réaction photochimique du dichlore avec le dihydrogène.*
(Expérience interdite au lycée.)

2.1 *Rappel*

En prenant soin d'opérer loin de toute source de lumière vive, effectuons le mélange, dans une bouteille en polyéthylène, de volumes égaux de dichlore et de dihydrogène. Dans ces conditions, le mélange n'est le siège d'aucune réaction.

Illuminons le mélange, soit avec un *flash* de photographe, soit en faisant brûler à proximité un ruban de magnésium : une violente explosion retentit (*doc.* 1). Au cours de cette réaction explosive, le dihydrogène et le dichlore ont réagi, pour donner du chlorure d'hydrogène, selon l'équation-bilan :

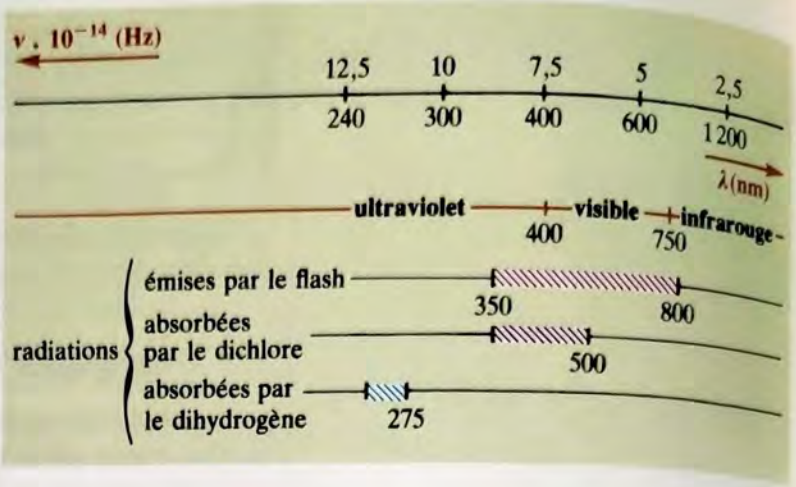
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl\ .$$

2.2 *Premières conclusions*

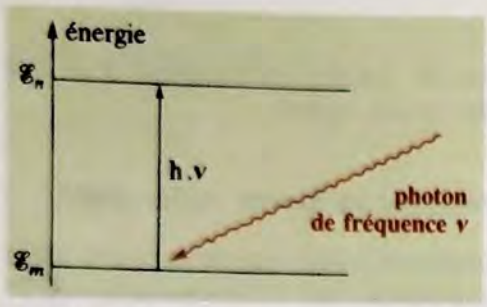
Le mélange $Cl_2 + H_2$ est donc, à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, un mélange cinétiquement inerte. La lumière rend instantanée la réaction *naturelle* de synthèse du chlorure d'hydrogène HCl.
Le mécanisme proposé doit donc tenir compte des points suivants :

- l'absence de réaction, à la température ordinaire et en l'absence de lumière, montre que les chocs entre une molécule Cl_2 et une molécule H_2 sont *inefficaces ;*
- un apport minime d'énergie lumineuse suffit à déclencher la réaction.

www.biblio-sciences.org



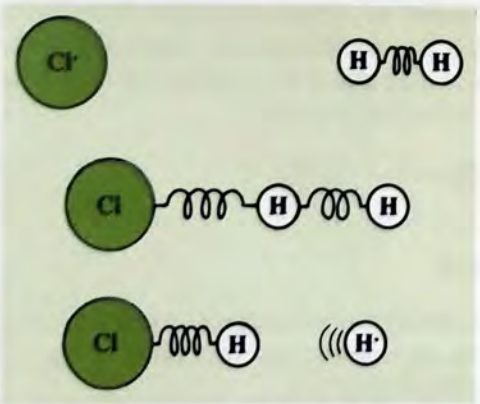
2. *Radiations absorbées par les différentes molécules.* ▶



3. *Critère d'absorption.*
Une molécule ne peut absorber un photon de fréquence ν que si elle possède deux états d'énergie $\mathscr{E}_n$ et $\mathscr{E}_m$ tels que : $\mathscr{E}_n - \mathscr{E}_m = h\nu$. Cette condition, nécessaire, n'est pas suffisante : il faut aussi que la molécule se trouve initialement dans l'état d'énergie $\mathscr{E}_m$.



4. *Formule de Lewis de l'atome de chlore.*
Sur sa couche externe, l'atome de chlore possède trois doublets d'électrons et un électron célibataire.



5. *Schématisation de l'acte élémentaire :*

$$Cl^{\bullet} + H_2 \longrightarrow ClH + H^{\bullet}$$

La liaison H—H ne se rompt qu'au moment où l'atome Cl se lie à l'un des atomes d'hydrogène pour former la liaison Cl—H.

2.3 *Rôle de la lumière*

La lumière utilisée n'est pas une lumière monochromatique : c'est une lumière blanche constituée d'une infinité de radiations monochromatiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre 350 et 800 nm. Cette lumière comporte donc toutes les radiations perceptibles par l'œil ainsi que des radiations ultraviolettes et infrarouges.

Nous savons, d'autre part, qu'une substance transparente a une couleur qui résulte de la superposition des radiations non absorbées. Le dihydrogène, qui est incolore, n'absorbe donc aucune radiation visible. On peut par ailleurs montrer qu'il n'absorbe que les radiations ultraviolettes dont la longueur d'onde est inférieure à 275 nm. Dans les conditions de l'expérience, le dihydrogène n'absorbe pas la lumière.

En revanche, le dichlore est vert jaune, ce qui implique qu'il absorbe certaines radiations visibles, plus particulièrement les radiations bleues et violettes (*doc.* 2). Il absorbe également des radiations dans le proche ultraviolet.

Nous avons admis, dans le cours de Physique, le résultat suivant :

« À une onde électromagnétique de fréquence *ν*, est associée une particule, le photon, possédant une énergie quantifiée *E* égale à h*ν*, où h est la constante de Planck ($h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J . s). »

Une molécule qui absorbe de la lumière reçoit donc de l'énergie (*doc.* 3).

L'illumination du mélange $H_2 + Cl_2$ permet de transférer *sélectivement* de l'énergie aux molécules de dichlore.
Cette énergie peut suffire à provoquer la dissociation de la molécule de dichlore en deux atomes de chlore, selon la réaction :

$$Cl-Cl + \text{photon} \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Le symbole $Cl^{\bullet}$ se lit « C-L- point ». Le point représente l'électron célibataire que possède, sur sa couche externe, tout atome de chlore (*doc.* 4) ; c'est la raison pour laquelle on dit que **l'atome de chlore est un *radical*.**

L'équation ci-dessus représente la transformation telle qu'elle se déroule à l'échelle moléculaire : c'est donc l'équation d'un acte élémentaire.

Un tel acte élémentaire est appelée **photolyse** (du grec, *photos* : lumière, et *lusis* : dissolution), car la dissociation de la molécule est provoquée par l'absorption de lumière.

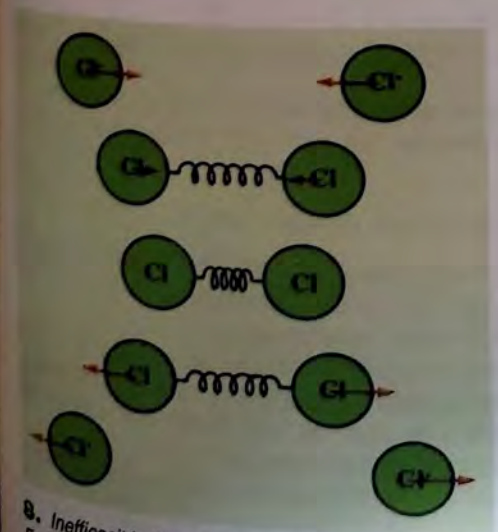
www.biblio-sciences.org



6. Schématisation de l'acte élémentaire :
$H^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^{\bullet}$

(1) $Cl^{\bullet} + H-H \longrightarrow Cl-H + H^{\bullet}$
(2) $H^{\bullet} + Cl-Cl \longrightarrow H-Cl + Cl^{\bullet}$
bilan : $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$

7. Dans une réaction en chaîne, le bilan de la phase de propagation est le même que le bilan de la transformation macroscopique.



8. Inefficacité d'un choc bimoléculaire $Cl^{\bullet}/Cl^{\bullet}$. En l'absence d'un partenaire de choc, la molécule de dichlore n'existe que le temps d'une vibration (environ 10^{-13} s).

2.4 *Propagation de la réaction*

L'illumination provoque l'apparition de radicaux chlore $Cl^{\bullet}$. Or ces radicaux ne figurent pas dans le bilan. Ils doivent donc être consommés au cours de la réaction. Cela est d'autant plus vraisemblable que la présence d'un électron célibataire leur confère une très grande réactivité : on dit que **les atomes de chlore sont des centres actifs.**
Les atomes de chlore formés se déplacent parmi les autres molécules ; ils peuvent subir des chocs. Lorsqu'ils rencontrent une molécule de dihydrogène, ils peuvent réagir selon la réaction élémentaire (*doc.* 5) :

$$Cl^{\bullet} + H-H \longrightarrow Cl-H + H^{\bullet} \qquad (1)$$

Cette réaction élémentaire produit une molécule de chlorure d'hydrogène et un atome d'hydrogène noté $H^{\bullet}$. Cette espèce, très réactive et qui ne figure pas dans le bilan de la réaction, est un deuxième exemple de *centre actif.* Au cours d'un choc sur une molécule de dichlore, le radical hydrogène $H^{\bullet}$ peut réagir selon la réaction élémentaire (*doc.* 6) :

$$H^{\bullet} + Cl-Cl \longrightarrow H-Cl + Cl^{\bullet} \qquad (2)$$

qui régénère un centre actif $Cl^{\bullet}$. Celui-ci peut, à son tour, réagir selon un acte élémentaire (1) en donnant naissance à un nouveau centre actif $H^{\bullet}$, et ainsi de suite : il apparaît une *chaîne réactionnelle.*

Les molécules de chlorure d'hydrogène sont donc formées grâce à la production et à la disparition alternées des deux centres actifs $Cl^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$ selon les réactions élémentaires (1) et (2) :

$$Cl^{\bullet} + H-H \longrightarrow Cl-H + H^{\bullet} \qquad (1)$$
$$H^{\bullet} + Cl-Cl \longrightarrow H-Cl + Cl^{\bullet} \qquad (2)$$

Ce sont ces deux réactions élémentaires qui assurent la propagation, dans l'espace et dans le temps, de la transformation chimique : leur bilan global est le même que le bilan macroscopique donné par l'équation-bilan (*doc.* 7).
Dans un système macroscopique, il existe bien sûr de nombreuses chaînes réactionnelles, chacune d'elles ayant pour origine un atome de chlore.

2.5 *Disparition des centres actifs*

L'expérience montre que, lorsque la réaction est achevée, les radicaux $H^{\bullet}$ et $Cl^{\bullet}$ ont disparu du mélange réactionnel.
Quelles réactions élémentaires les ont consommés ? Au cours de leurs déplacements aléatoires, deux radicaux peuvent se rencontrer. Nous serions tentés de penser que lors du choc de deux atomes de chlore, par exemple, une molécule de dichlore va se former. Mais, au cours d'un tel choc, le système des deux atomes de chlore peut être considéré comme isolé : son énergie se conserve ; la molécule de dichlore ainsi formée posséderait la même énergie que les deux atomes : elle serait instable et se dissocierait immédiatement (*doc.* 8). La molécule ne subsistera que si elle se débarrasse de l'excès d'énergie qui la déstabilise : cela est possible si une autre entité (atome ou molécule) est présente au moment du choc ; cette entité absorbera une partie de l'énergie disponible au moment où se forme la liaison entre les deux atomes de chlore. Sa nature chimique est donc sans importance, et nous désignerons par M cette particule qui joue le rôle de **partenaire de choc** (voir *exercice* 11). M peut être aussi un atome de la paroi du récipient où se déroule la réaction.

www.biblio-sciences.org

liaison	énergie $\mathscr{E}$ (kJ . mol^{-1})
H—H	436
Cl—Cl	243
Br—Br	193
I—I	151
H—Cl	432
H—Br	366
H—I	299
C—H	415
C—C	344
C—Cl	328
C—Br	276
O—H	463
O—O	143
C—O	351
N—O	157

9. *Énergie (rapportée à 1 mol) de quelques liaisons chimiques.*
Une liaison chimique X—Y est d'autant plus solide que l'énergie à fournir pour rompre cette liaison, selon la réaction :

$$X—Y \longrightarrow X^\bullet + Y^\bullet ,$$

est élevée. Cette énergie est appelée « énergie de la liaison X—Y » et notée $\mathscr{E}_{xy}$.

initiation photochimique :

$$Cl_2 + \text{photon} \longrightarrow 2\,Cl^\bullet$$

propagation :

$$Cl^\bullet + H_2 \longrightarrow HCl + H^\bullet$$
$$H^\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^\bullet$$

rupture :

$$2\,Cl^\bullet + M \longrightarrow Cl_2 + M^*$$

10 *Mécanisme de la synthèse photochimique du chlorure d'hydrogène.*
Les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne apparaissent clairement.

L'équation de l'acte élémentaire à l'issue duquel une molécule de dichlore se reforme est donc :

$$Cl^\bullet + Cl^\bullet + M \longrightarrow Cl—Cl + M^* ,$$

le symbole M^* désignant une particule M qui possède un surplus d'énergie.

Un tel acte élémentaire, en faisant disparaître les atomes de chlore qui assurent la propagation de la réaction, provoque la *rupture de la chaîne réactionnelle*.

Remarque

On peut aussi imaginer que la rupture de la chaîne soit provoquée par les actes élémentaires suivants :

$$H^\bullet + Cl^\bullet + M \longrightarrow H—Cl + M^*$$
$$H^\bullet + H^\bullet + M \longrightarrow H—H + M^*$$

Mais les molécules H_2 et HCl étant beaucoup plus solides que la molécule Cl_2, l'énergie libérée lors de la formation des liaisons H—H ou H—Cl est beaucoup plus importante que lors de la formation de la liaison Cl—Cl (*doc.* 9). Il est donc plus difficile d'éliminer cette énergie. La plupart des chocs entre un atome d'hydrogène et un autre radical ne sont pas suivis par la formation d'une molécule (chocs inefficaces). La seule réaction de rupture de chaîne qu'il faut prendre en considération est donc bien :

$$Cl^\bullet + Cl^\bullet + M \longrightarrow Cl—Cl + M^*$$

2.6 *Conclusion : mécanisme de la réaction photochimique*

Les différents actes élémentaires que nous venons d'étudier constituent le mécanisme de la synthèse photochimique du chlorure d'hydrogène. Ce mécanisme comporte trois phases caractéristiques (*doc.* 10) :

- **La phase d'initiation,** au cours de laquelle les centres actifs sont créés : elle est ici représentée par l'acte élémentaire :

$$Cl—Cl + \text{photon} \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$$

- **La phase de propagation,** au cours de laquelle la formation et la disparition alternées des deux centres actifs $Cl^\bullet$ et $H^\bullet$ assurent la production des molécules HCl. Deux actes élémentaires correspondent à cette phase :

$$\boxed{Cl^\bullet} + H—H \longrightarrow Cl—H + H^\bullet$$
$$H^\bullet + Cl—Cl \longrightarrow H—Cl + \boxed{Cl^\bullet}$$

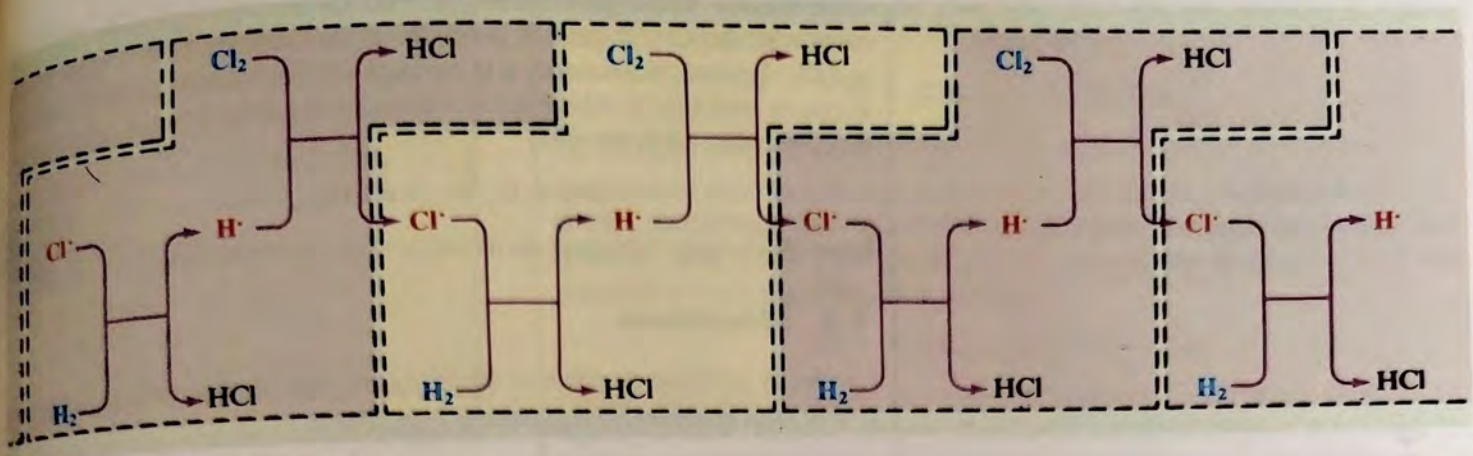
- **La phase de rupture,** au cours de laquelle les centres actifs disparaissent, ce qui bloque la propagation de la réaction. Le seul acte élémentaire qu'il faut prendre ici en considération est :

$$Cl^\bullet + Cl^\bullet + M \longrightarrow Cl—Cl + M^*$$

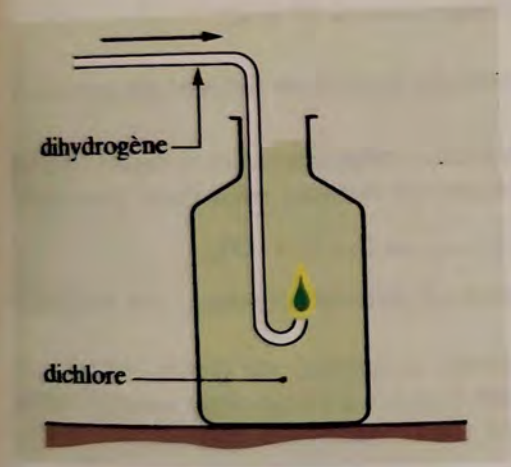
L'existence de ces trois phases réactionnelles caractérise un type de réactions appelées **réactions en chaîne.** Les deux actes élémentaires de la phase de propagation sont les **maillons** de la chaîne réactionnelle (*doc.* 11).
Entre la phase d'initiation et la phase de rupture, combien de maillons la chaîne réactionnelle comporte-t-elle ? Remarquons d'abord que la rupture de la chaîne provient d'un phénomène aléatoire : le choc de trois particules. Toutes les chaînes réactionnelles n'ont donc pas la même longueur.
Il faut considérer deux données pour évaluer la longueur moyenne des chaînes :

- La probabilité de rencontre de deux radicaux $Cl^\bullet$ est très inférieure à celle de la rencontre entre un radical $Cl^\bullet$ et une molécule H_2, car la concentration en H_2 est toujours très supérieure à la concentration en $Cl^\bullet$. D'autre part, le caractère trimoléculaire ($Cl^\bullet + Cl^\bullet + M$) de l'acte de rupture le rend encore moins probable.

www.biblio-sciences.org



11. *Maillons de la chaîne réactionnelle.*
Les productions et disparitions alternées des deux centres actifs Cl· et H· assurent la propagation de la réaction.



12. *Réaction thermique du dichlore avec le dihydrogène.*
Un courant de dihydrogène enflammé à l'air continue de brûler dans du dichlore.

- Le caractère très exothermique de la réaction globale :

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl \qquad Q = -185\ kJ \cdot mol^{-1},$$

en augmentant l'agitation thermique des molécules, rend plus facile la phase de propagation mais plus difficile la phase de rupture.

La conjonction de ces deux données conduit à de très longues chaînes (100 000 chaînons en moyenne !) et confère à l'ensemble du processus réactionnel le caractère explosif que nous avons remarqué.

Remarque

La réaction du dichlore avec le dihydrogène peut se produire en l'absence d'une lumière vive : un courant de dihydrogène enflammé à l'air continue de brûler après son introduction dans un flacon de dichlore (*doc.* 12). Le bilan de la réaction est exactement le même que celui de la réaction photochimique ; en revanche, les mécanismes diffèrent par leur initiation.
L'acte élémentaire créant les radicaux qui initient les chaînes n'est pas une photolyse, mais une **thermolyse :** dans la zone où se produit la réaction, règne une température très élevée ; l'agitation thermique est intense. Les molécules H_2 et Cl_2 qui pénètrent dans cette zone subissent des chocs si violents que certaines se dissocient. La liaison Cl—Cl étant plus fragile que la liaison H—H (voir *doc.* 9, *p.*248), la dissociation la plus fréquente correspond à l'acte élémentaire :

$$Cl{-}Cl + M^* \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet + M,$$

où M désigne une molécule quelconque et M* la même molécule, mais possédant un excès d'énergie.
Les radicaux chlore Cl· initient alors des chaînes réactionnelles semblables à celles de la réaction photochimique.

3 Chloration du méthane

3.1 *Rappel*

La chloration du méthane, en présence de lumière, a déjà été étudiée en classe de Première(*). Il s'agit d'une réaction photochimique de substitution, au cours de laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de méthane sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore, tandis que se forment des molécules de chlorure d'hydrogène.

(*) Voir *Chimie 1res S et E*, collection Eurin-Gié, *p.* 32.

www.biblio-sciences.org

Cette réaction fournit généralement un mélange de corps organiques chlorés : le chlorométhane CH_3Cl, gazeux, les di-, tri- et tétrachlorométhane CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et CCl_4, liquides. Néanmoins, si le mélange réactionnel initial comporte un large excès de méthane, le chlorométhane constitue le produit principal de la réaction, dont l'équation-bilan est alors :

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Nous allons nous intéresser au mécanisme de cette réaction.

3.2 *Mécanisme*

Comme la synthèse du chlorure d'hydrogène, cette réaction est une réaction en chaîne dont le mécanisme comporte trois phases.

• *Phase d'initiation au cours de laquelle les centres actifs sont créés*

L'absence de réaction dans l'obscurité montre que la lumière initie la réaction. Le méthane, gaz incolore, ne peut absorber ni les radiations visibles ni les radiations ultraviolettes proches : la lumière utilisée est donc sans action sur lui. En revanche, elle peut provoquer la dissociation des molécules de dichlore selon l'acte élémentaire :

$$Cl{-}Cl + \text{photon} \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

• *Phase de propagation au cours de laquelle se forment les produits de la réaction*

Les radicaux chlore créés lors de la phase d'initiation peuvent, au hasard des chocs moléculaires, réagir sur des molécules de méthane selon l'acte élémentaire :

$$\mathbf{Cl^{\bullet}} + H{-}CH_3 \longrightarrow Cl{-}H + \mathbf{{}^{\bullet}CH_3}$$

L'espèce $^{\bullet}CH_3$ ainsi formée possède un électron célibataire : elle constitue **le radical méthyle.**

L'existence d'un électron non apparié lui confère une grande réactivité : le radical méthyle est un centre actif. Il peut, à son tour, réagir sur une molécule de dichlore en régénérant le centre actif $Cl^{\bullet}$ selon l'acte élémentaire :

$$\mathbf{H_3C^{\bullet}} + Cl{-}Cl \longrightarrow H_3C{-}Cl + \mathbf{Cl^{\bullet}}$$

Cet atome de chlore peut à son tour réagir sur une molécule de méthane, et ainsi de suite : la réaction se propage ainsi dans le mélange réactionnel grâce à la production et à la consommation alternées des deux centres actifs $Cl^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_3$. Les maillons de la chaîne sont chacun constitués des deux réactions élémentaires précédentes.

• *Phase de rupture au cours de laquelle disparaissent les centres actifs*

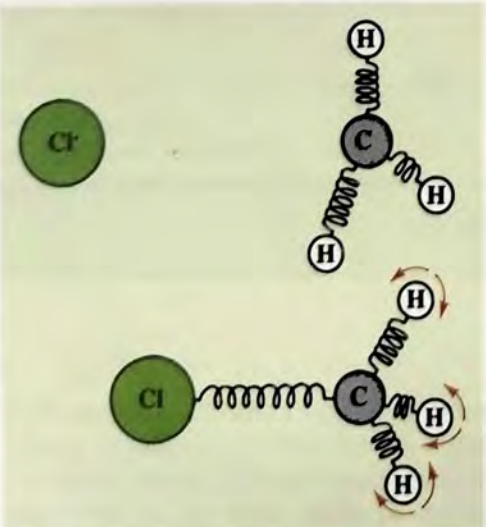
Le milieu réactionnel comporte deux types de centres actifs : les radicaux chlore $Cl^{\bullet}$ et méthyle $^{\bullet}CH_3$. Trois types de chocs peuvent donc se produire ; aussi envisagerons-nous trois types de ruptures.

Chocs entre deux atomes de chlore en présence d'un partenaire de choc

$$\mathbf{Cl^{\bullet}} + \mathbf{Cl^{\bullet}} + M \longrightarrow Cl{-}Cl + M^{*}$$

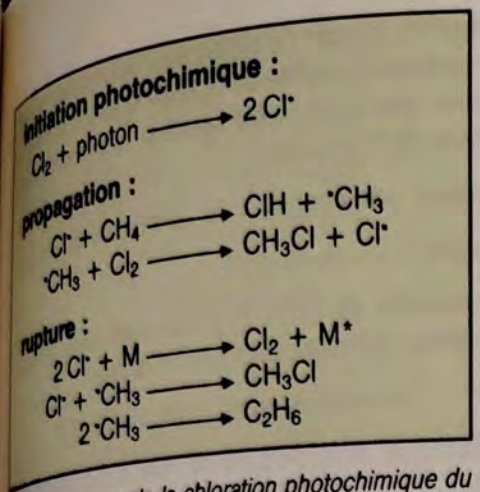
Chocs entre un atome de chlore et un radical méthyle

Lorsqu'un atome de chlore et un radical méthyle se heurtent, il peut s'établir une liaison Cl—C par la mise en commun des deux électrons célibataires de chacun d'eux. Cette liaison ne subsistera que si l'énergie disponible lors de sa formation est évacuée. Or une part de cette énergie peut être transférée, sous forme d'énergie de vibration, aux liaisons C—H du groupement méthyle (*doc. 13*).



13. *L'énergie libérée lors de la formation de la liaison* Cl—C *se dissipe en énergie de vibration le long des liaisons* C—H .

www.biblio-sciences.org



Mécanisme de la chloration photochimique du méthane.
Ce mécanisme comporte les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne. On peut remarquer que l'un des actes de la phase de rupture crée un sous-produit, l'éthane C_2H_6 .

La présence d'un partenaire de choc n'est donc pas nécessaire et la rupture correspond dans ce cas à un acte bimoléculaire :

$$Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow Cl-CH_3$$

Chocs entre deux radicaux méthyle

Au cours du choc de deux radicaux méthyle, une liaison C—C peut s'établir par la mise en commun des deux électrons célibataires ; l'énergie libérée peut être dissipée, sous forme d'énergie de vibration, le long des six liaisons C—H que présente la molécule d'éthane ainsi formée :

$$H_3C^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow H_3C-CH_3$$

Remarquons que ce dernier acte élémentaire produit une molécule C_2H_6 qui ne figure pas dans l'équation globale. Mais, entre la phase d'initiation et la phase de rupture, une chaîne réactionnelle compte en moyenne plus de mille chaînons ! Le mélange obtenu à la fin de la réaction ne comporte donc que des traces d'éthane C_2H_6 .

Remarque

Les produits de la chloration du méthane ont de nombreuses utilisations industrielles (solvants, intermédiaires pour la synthèse de molécules plus complexes...). La chloration industrielle du méthane n'est pas photochimique, mais thermique : le mélange de dichlore et de méthane est porté à 400 °C, ce qui permet à la réaction d'être initiée thermiquement :

$$Cl_2 + M^* \longrightarrow 2\,Cl^{\bullet} + M$$

La suite du mécanisme est identique au mécanisme de la réaction photochimique.

4 Conclusion

Rassemblons les résultats que nous a fournis l'étude des deux réactions précédentes et envisageons leur généralisation.

4.1 *Existence des intermédiaires réactionnels*

Dans les deux réactions étudiées précédemment, le mécanisme fait intervenir des espèces ($Cl^{\bullet}$, $H^{\bullet}$, $^{\bullet}CH_3$) qui ne figurent pas dans l'équation-bilan globale. Ce sont des *intermédiaires réactionnels*. La plupart des réactions se produisent grâce à des intermédiaires réactionnels : ce sont en général des espèces très réactives (on les appelle aussi *centres actifs*) dont la durée de vie moyenne est très brève et la concentration toujours très faible.

- En phase gazeuse, les centres actifs sont le plus souvent des espèces électriquement neutres mais possédant un électron célibataire, donc des radicaux.
- En solution, les centres actifs peuvent être aussi bien des ions que des molécules neutres.

4.2 *Formation des intermédiaires réactionnels radicalaires*

Dans les deux exemples choisis, les premiers intermédiaires formés sont des atomes de chlore $Cl^{\bullet}$, obtenus par photolyse de la molécule de dichlore.

www.biblio-sciences.org

En général, les radicaux libres sont créés, à partir de molécules, par rupture d'une liaison covalente : il se produit un partage équitable du doublet d'électrons entre les partenaires qui se séparent (une telle rupture est qualifiée d'*homolytique*). Ce type de rupture est généralement dû à un choc :

- soit avec un photon de fréquence convenable, c'est-à-dire d'énergie suffisante :

$$A{-}B + \text{photon} \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$$

- soit avec une molécule « partenaire de choc » possédant une énergie cinétique suffisante. L'acte élémentaire correspondant peut s'écrire :

$$A{-}B + M^{*} \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet} + M$$

où M* désigne une molécule quelconque, mais plus rapide que la moyenne des molécules.

La formation de radicaux peut être obtenue, soit par photolyse, soit par thermolyse.

4.3 *Caractéristique des réactions en chaîne*

Les deux réactions étudiées précédemment sont des réactions en chaîne qui présentent trois phases : initiation, propagation et rupture.

La phase caractéristique d'une réaction en chaîne est la phase de propagation ; cette phase comporte toujours au moins deux actes élémentaires différents :

- **dans l'un d'eux, un centre actif X est consommé pour donner une molécule stable et un autre centre actif Y.**
- **dans l'autre, le centre actif Y réagit pour donner une molécule stable et un nouveau centre actif X.**

L'ensemble des actes élémentaires qui consomment puis régénèrent le centre actif initial X constitue le maillon de la chaîne réactionnelle.
La phase de propagation est toujours précédée d'une phase d'initiation au cours de laquelle se forment les intermédiaires réactionnels initiaux. Elle est suivie d'une phase de rupture correspondant aux actes élémentaires qui font disparaître les centres actifs participant à la phase de propagation.

APPLICATION

Le craquage thermique de l'éthane fournit deux produits principaux : le dihydrogène et l'éthylène. Son mécanisme réactionnel peut être décrit par les cinq réactions élémentaires suivantes :

(1) $C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3^{\bullet}$

(2) $C_2H_6 + CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_5^{\bullet} + CH_4$

(3) $C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow C_2H_4 + H^{\bullet}$

(4) $C_2H_6 + H^{\bullet} \longrightarrow C_2H_5^{\bullet} + H_2$

(5) $C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, préciser quels sont les actes élémentaires de chacune des trois phases caractéristiques.

www.biblio-sciences.org

Pour savoir si cette réaction est une réaction en chaîne, il faut examiner s'il existe des intermédiaires réactionnels qui sont consommés puis régénérés :
— $CH_3^\bullet$ est consommé par (2), mais aucun des produits de (2) ne redonne $CH_3^\bullet$.
— $C_2H_5^\bullet$ est formé à partir de (2), puis consommé et régénéré par les actes (3) et (4).
— $H^\bullet$ est consommé puis régénéré par les séquences (4) et (3).
Les deux radicaux $H^\bullet$ et $C_2H_5^\bullet$ sont donc alternativement consommés et régénérés, tandis que se forment les produits de la réaction H_2 et C_2H_4.
La réaction est donc bien une réaction en chaîne.

phases caractéristiques	actes élémentaires
initiation	(1) et (2)
propagation	(3) et (4)
rupture	(5)

Précisons pour finir que toutes les réactions qui font intervenir des intermédiaires réactionnels ne sont pas nécessairement des réactions en chaîne (voir *exercice* 4).

5 Détermination des mécanismes réactionnels

La détermination des mécanismes réactionnels est l'un des grands objectifs de la recherche actuelle en Chimie.
Cette détermination comprend tout d'abord une partie expérimentale dont la première étape est l'établissement d'un bilan de matière très précis : la présence de sous-produits, à côté des produits principaux de la réaction, peut en effet constituer un indice précieux. La mise en évidence et l'identification d'éventuels *intermédiaires réactionnels* constitue une étape cruciale dans l'élucidation du mécanisme d'une réaction.
Vu la nature transitoire des intermédiaires réactionnels, cette mise en évidence est difficile, mais les techniques spectroscopiques, qui possèdent une très faible inertie et une très grande sensibilité, ont permis d'établir irréfutablement l'existence d'un grand nombre d'entre eux (voir *exercice* 17).
L'utilisation d'isotopes comme traceurs fournit aussi de nombreux renseignements sur les liaisons qui se forment ou qui se rompent lors des réactions élémentaires. Considérons, par exemple, l'action du permanganate de potassium en milieu acide sur le peroxyde d'hydrogène. Son équation-bilan est :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 5\,O_2 + 2\,Mn^{2+} + 14\,H_2O\ .$$

L'utilisation de peroxyde d'hydrogène enrichi en isotope 18 de l'oxygène :

$$H-{}^{18}O-{}^{18}O-H$$

fournit du dioxygène ${}^{18}O_2$. Ceci démontre que l'oxydation de la molécule de peroxyde d'hydrogène intervient sans que la liaison caractéristique des peroxydes $-O-O-$ ne soit rompue.
Parallèlement à ce travail expérimental, il existe une recherche plus théorique : par des calculs de mécanique quantique, on cherche à interpréter les résultats déjà établis et à prévoir les mécanismes des réactions non étudiées.
Du point de vue pratique, la connaissance du mécanisme d'une réaction permet d'optimiser les conditions dans lesquelles elle se déroule.



15. Les flammes sont des milieux où se rencontrent de nombreux intermédiaires réactionnels.

www.biblio-sciences.org

EXERCICES

Faire le point

1. Définir les termes *acte élémentaire* et *mécanisme réactionnel*.

2. Qu'est-ce qu'un choc bimoléculaire ?

3. Pourquoi les chocs ne sont-ils pas tous efficaces ?

4. Comment la probabilité d'un choc entre n particules varie-t-elle qualitativement en fonction de n ?

5. Quels qualificatifs peut-on appliquer à la réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène : *endothermique* ; *impossible* ; *naturelle* ; *non spontanée* ?

6. À quelle(s) condition(s) un photon de fréquence ν peut-il être absorbé par une molécule ?

7. Pourquoi peut-on affirmer que les molécules de dihydrogène n'absorbent pas la lumière visible ?

8. Qu'appelle-t-on *espèce radicalaire* ou *radical* ? Donner deux exemples.

9. Par quels moyens peut-on fabriquer des radicaux ? À quoi leur grande réactivité est-elle due ?

10. Que signifie l'écriture $H^\bullet$? L'écriture $HO^\bullet$ est-elle justifiée ? Même question pour l'écriture $NO^\bullet$.

11. Quel est le rôle du troisième corps dans une réaction de rupture ? Sa présence est-elle toujours nécessaire ?

12. Qu'appelle-t-on *intermédiaire réactionnel* ?

13. Quelle est l'étape caractéristique d'une réaction en chaîne ? Combien de phases une telle réaction comporte-t-elle ?

14. Comment expliquer que la réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène est explosive, alors que celle du dichlore sur le méthane ne l'est pas ?

1 A ☐ ☐ *Réactions élémentaires.*

Parmi les équations-bilans suivantes, quelles sont celles qui ne peuvent sûrement pas représenter un acte élémentaire ? Que peut-on dire des autres ? Indiquer éventuellement les espèces radicalaires.

a) $C_6H_6 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$

b) $C_2H_5 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + Cl$

c) $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$

d) $H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O$

e) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$

f) $2\,H_2 + 2\,NO \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$

g) $OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$

Corrigé.

2 A ☐ C *Formation de radicaux.*

1° Écrire la formule développée des molécules de propane, d'oxyde de diéthyle et de dichlorométhane.

2° Écrire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans chacune de ces molécules. Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

3 A ☐ C *Pyrolyse de l'éthane.*

On se propose d'analyser plus en détail la réaction de pyrolyse de l'éthane, dont le mécanisme a été exposé dans l'application, *p.* 252.

1° Écrire la formule développée de l'entité C_2H_5 et mettre en évidence son caractère radicalaire. Quel est l'atome qui porte l'électron célibataire ?

2° Quel est le bilan de la phase de propagation ?

3° D'après le mécanisme proposé, quels sont les sous-produits qui accompagnent les produits principaux de la réaction, H_2 et C_2H_4 ?

Corrigé.

www.biblio-sciences.org

4 [A] [C] Photolyse du nitrite de tertiobutyle. ★

1° Le nitrite de tertiobutyle est le produit de la réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur le méthyl-2 propanol-2 selon l'équation-bilan simplifiée :

$$R-OH + HNO_2 \longrightarrow R-ONO + H_2O$$

Écrire la formule développée du nitrite de tertiobutyle.

2° Soumis au rayonnement ultraviolet émis par une lampe à mercure, le nitrite de tertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant :

$$RONO + \text{photon} \longrightarrow RO^\bullet + {}^\bullet NO$$
$$RO^\bullet \longrightarrow CH_3COCH_3 + {}^\bullet CH_3$$
$${}^\bullet CH_3 + {}^\bullet NO \longrightarrow CH_3NO$$

Vérifier que ce mécanisme est bien compatible avec la structure qui a été établie à la question *1°*.

3° La réaction photochimique ci-dessus est-elle une réaction en chaîne ? Justifier. Quel est le bilan de cette réaction ? *Corrigé.*

5 [A] [C] Synthèse du bromure d'hydrogène.

1° Porté à 300 °C, un mélange de dibrome et de dihydrogène réagit, pour donner du bromure d'hydrogène, selon une réaction en chaîne. Le mécanisme proposé comporte les actes élémentaires suivants, mentionnés *dans le désordre :*

a) $H^\bullet + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^\bullet$
b) $2Br^\bullet + M \longrightarrow Br_2 + M^*$
c) $Br^\bullet + H_2 \longrightarrow BrH + H^\bullet$
d) $Br_2 + M^* \longrightarrow 2Br^\bullet + M$

Ordonner logiquement ces différents actes en faisant ressortir les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne.

2° On dit parfois que cette réaction est une *réaction à initiation thermique.* Justifier cette dénomination.

3° Dès que la concentration en HBr n'est plus négligeable, il faut tenir compte de l'acte élémentaire suivant :

$$H^\bullet + HBr \longrightarrow H_2 + Br^\bullet$$

Peut-on classer cet acte dans l'une des phases caractéristiques habituelles d'une réaction en chaîne ? *Corrigé.*

6 [A] [C] Pyrolyse d'un peroxyde organique.

1° En phase gazeuse, le peroxyde de ditertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant, dans lequel certains corps ont été omis. Compléter.

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C-O^\bullet + \ldots.$$
$$(CH_3)_3C-O^\bullet \longrightarrow CH_3COCH_3 + \ldots.$$
$${}^\bullet CH_3 + \ldots \longrightarrow C_2H_6$$

2° Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ?

3° Quel est le bilan de la réaction ? Nommer ses produits.

4° En utilisant le *document* 9, justifier le choix du premier acte élémentaire.

7 [A] [B] Seuil de fréquence pour une photolyse.

1° Rappeler la formule de Lewis de la molécule de dichlore.

2° Pour rompre homolytiquement une liaison chimique entre deux atomes A et B, il faut fournir une énergie minimale, appelée énergie de liaison de A—B et notée $\mathscr{E}_{AB}$. Quelle relation la fréquence ν d'une radiation doit-elle vérifier pour que l'absorption d'un de ses photons provoque la dissociation de la liaison A—B ?

3° Sachant que $\mathscr{E}_{Cl_2}$ vaut 2,52 eV, calculer la fréquence puis la longueur d'onde limite d'une radiation susceptible de dissocier les molécules de dichlore Cl_2.
Situer cette radiation par rapport à l'intervalle des radiations visibles. *Corrigé.*

8 [C] État « photostationnaire ». ★★

1° Un récipient transparent contenant uniquement du dichlore est éclairé par un faisceau de radiations bleues.
Quelles sont les réactions élémentaires pouvant se produire dans le mélange réactionnel ?

2° Comment la concentration en atomes de chlore dans le mélange varie-t-elle au cours du temps ? Montrer que le système tend vers un état stationnaire de composition constante. Qu'advient-il alors des réactions élémentaires se produisant dans le système ?

3° On double la puissance du faisceau lumineux tout en gardant les mêmes radiations bleues. Que devient la composition du mélange ? *Corrigé.*

9 [B] Synthèse photochimique du chlorure d'hydrogène.

On définit le *rendement quantique* de la réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène comme le nombre de molécules de HCl formées par photon absorbé : il vaut environ 10^5.
Quel est le nombre de photons nécessaire pour obtenir 1 mol de chlorure d'hydrogène ? Quelle est l'énergie fournie par la lumière si l'on opère avec une radiation dont la longueur d'onde est 450 nm ? *Corrigé.*

www.biblio-sciences.org

10 A C Photolyse de HI.

Le mécanisme de la photolyse de l'iodure d'hydrogène a été déterminé ; il comporte les seuls actes élémentaires suivants :

$$H{-}I + \text{photon} \longrightarrow H^\bullet + I^\bullet$$
$$H^\bullet + H{-}I \longrightarrow H{-}H + I^\bullet$$
$$I^\bullet + I^\bullet + M \longrightarrow I{-}I + M^*$$

1° S'agit-il d'une réaction en chaîne ? Si oui, préciser les différentes phases du mécanisme : initiation, propagation et rupture.

2° Quel est le bilan de cette séquence réactionnelle ? Quel est le *rendement quantique* de la réaction, c'est-à-dire le nombre de molécules d'iodure d'hydrogène décomposées pour chaque photon absorbé ?

3° Sachant que l'énergie de liaison de H—I est égale à 3,12 eV, quelle est la longueur d'onde maximale pouvant être utilisée dans cette photolyse ?

Corrigé.

11 C Mise en évidence expérimentale du « partenaire de choc ». ★

Un mélange de vapeurs de diiode et d'argon est soumis à l'action d'un éclair lumineux, très bref et très intense, émis par un laser : toutes les molécules I_2 sont dissociées en moins d'un millionième de seconde. On étudie alors, par spectroscopie, l'évolution temporelle de la concentration $[I^\bullet]$ en radicaux $I^\bullet$.

1° Expliquer pourquoi cette concentration varie.

2° Montrer comment on peut déterminer la vitesse volumique initiale de formation de I_2 à partir de la courbe $[I^\bullet](t)$.

3° On a effectué trois expériences avec des mélanges de compositions différentes :

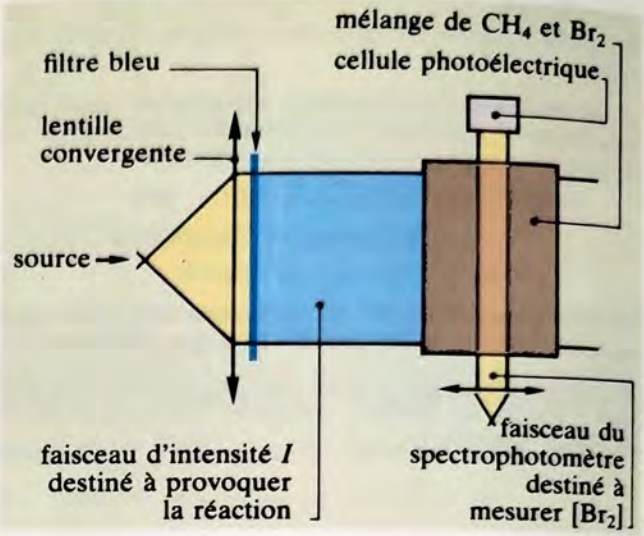
expérience n°	1	2	3
$[I_2]$ (mol . ℓ^{-1})	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
$[Ar]$ (mol . ℓ^{-1})	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$10{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t=0}$ (mol . ℓ^{-1} . s^{-1})	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-4}$	$87 \cdot 10^{-4}$

Montrer comment ces résultats prouvent que la recombinaison des atomes d'iode est due à des chocs trimoléculaires, et non à des chocs bimoléculaires.

Corrigé.

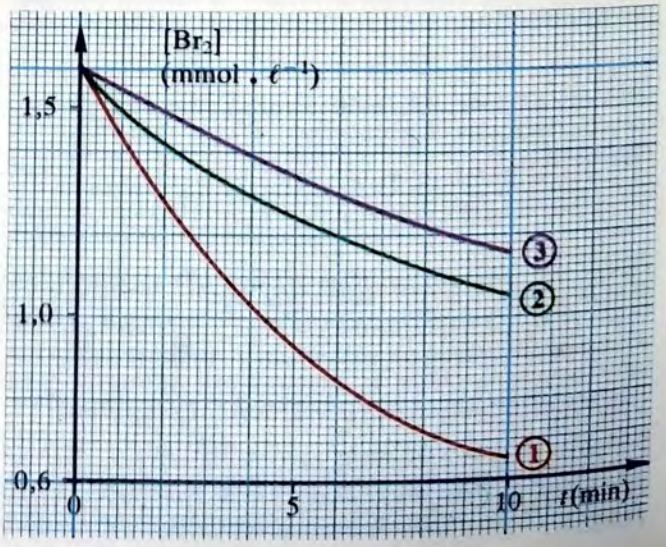
12 B C Facteurs cinétiques de la bromation du méthane.

On réalise la bromation photochimique du méthane en phase gazeuse dans diverses conditions expérimentales :



Le mélange est éclairé par un faisceau de lumière parallèle, de longueur d'onde 470 nm. Au cours de chaque expérience, la température T et l'intensité I (énergie qui traverse, par unité de temps, l'unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation) du faisceau sont maintenues constantes. Le déroulement de la réaction est suivi en mesurant, par spectrophotométrie, la concentration instantanée en dibrome dans le mélange :

	$[CH_4]_0$ (mmol . ℓ^{-1})	$[Br_2]_0$ (mmol . ℓ^{-1})	I	T(K)
①	25,6	1,6	I_1	453
②	25,6	1,6	0,25 I_1	453
③	14,8	1,6	0,25 I_1	453



www.biblio-sciences.org

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction de bromation du méthane.

2° Montrer comment les trois courbes ci-dessus permettent de mettre en évidence certains facteurs cinétiques de la réaction : préciser lesquels et leur influence.

3° Déterminer, par une méthode graphique, la vitesse initiale de disparition du dibrome dans les expériences ① et ②. Quelle serait cette vitesse dans l'expérience ① si l'intensité du faisceau lumineux était doublée ?

Corrigé.

13 C *Obtention de dichlorométhane.*

Lorsque l'on effectue la chloration photochimique du méthane en excès, on obtient toujours un peu de dichlorométhane.
En établissant un parallèle avec la monochloration, proposer un mécanisme réactionnel expliquant cette formation.

14 C *Synthèse de l'eau.* ★

L'un des mécanismes proposés pour la réaction de synthèse de l'eau comporte les actes élémentaires suivants :

a) $H_2 + M^* \longrightarrow 2H^\bullet + M$

b) $H^\bullet + O_2 \longrightarrow HO^\bullet + {}^\bullet O^\bullet$

c) ${}^\bullet O^\bullet + H_2 \longrightarrow HO^\bullet + H^\bullet$

e) $HO^\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H^\bullet$

f) $2H^\bullet + \text{paroi} \longrightarrow H_2$

1° Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, préciser quels sont les actes élémentaires constituant chacune de ses phases caractéristiques.

2° Quel est le rôle de la paroi dans l'acte *f)* ?

3° En comparant les bilans des phases de propagation des synthèses de H_2O et de HCl, expliquer pourquoi la chaîne est dite *ramifiée* pour H_2O et *droite* pour HCl.

Corrigé.

15 B C *Étude de la pyrolyse de l'éthanal par une méthode manométrique.* ★★

1° Chauffé à 477 °C, dans une enceinte de volume constant $V = 250\ cm^3$, l'éthanal subit une pyrolyse qui fournit du méthane et du monoxyde de carbone.
Écrire l'équation-bilan de la réaction et montrer que la connaissance du volume V, de la température T et de la pression initiale P_0 permet de calculer la quantité initiale n_0 d'éthanal.

2° À un instant de date t, une partie de l'éthanal s'est décomposée. La quantité d'éthanal est alors $n(t) = n_0 - x(t)$. Exprimer, en fonction de $x(t)$, la quantité de méthane, de monoxyde de carbone, ainsi que la quantité totale $N(t)$ de matière contenue dans l'enceinte.

3° Soit $P(t)$ la pression totale régnant dans l'enceinte. Exprimer $P(t)$ en fonction de $x(t)$, n_0 et P_0. Montrer que la connaissance de P_0 et de $P(t)$ permet de calculer $x(t)$. Tracer, grâce aux données du tableau ci-dessous, la courbe représentative de l'application $t \longmapsto n(t)$.

t (min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9	42,8	53,4
P (kPa)	28,3	29,7	31,2	32,5	34,0	35,5	36,8	38,3	39,7

4° Calculer, à l'instant de date $t = 40$ min, la composition du système et la pression totale régnant dans le récipient. Déterminer la vitesse de disparition de l'éthanal à cet instant ; la comparer à la même vitesse à l'instant initial.

5° Le mécanisme de cette réaction a été déterminé ; il comporte les actes élémentaires suivants, où $R_i^\bullet$ désigne un radical :

(1) $CH_3CHO \longrightarrow R_1^\bullet + R_2^\bullet$

(2) $R_1^\bullet \longrightarrow R_3^\bullet + CO$

(3) $R_3^\bullet + CH_3CHO \longrightarrow H_2 + R_4^\bullet$

(4) $R_4^\bullet \longrightarrow R_2^\bullet + CO$

(5) $R_2^\bullet + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + R_4^\bullet$

(6) $R_2^\bullet + R_2^\bullet \longrightarrow C_2H_6$

a) Identifier les radicaux $R_1^\bullet$, $R_2^\bullet$, $R_3^\bullet$ et $R_4^\bullet$.

b) Quels sont les deux centres actifs dont la consommation et la régénération assurent la formation des produits principaux CO et CH_4 de la réaction ?

c) Mettre en évidence, dans le mécanisme proposé, les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne.

Donnée : Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

16 C *Réaction « photosensibilisée ».* ★

Le spectre de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure est un spectre de raies, dont l'une des plus intenses correspond à une longueur d'onde de 254 nm.
On effectue diverses expériences avec un mélange équimolaire de dihydrogène et de monoxyde de carbone, maintenu à la température ordinaire. Les résultats sont les suivants :

a) à l'abri de la lumière, le mélange n'est le siège d'aucune réaction ;

b) il en est de même lorsque le mélange est éclairé par la radiation $\lambda = 254$ nm, non absorbée par les molécules H_2 et CO ;

c) la vapeur de mercure absorbe fortement cette radiation ;

d) le mélange $H_2 + CO$ auquel on a ajouté des traces de vapeur de mercure absorbe la radiation ; une réaction chimique produisant du méthanal a lieu.

1° Écrire l'équation-bilan de la réaction observée. Interpréter les différents résultats obtenus et expliquer l'expression *réaction photosensibilisée.*

www.biblio-sciences.org

2° Le mécanisme comporte les actes élémentaires suivants :

a) $Hg + photon \longrightarrow Hg^*$

b) $Hg^* + H-H \longrightarrow Hg + H^\cdot + H^\cdot$

c) $H^\cdot + CO \longrightarrow HC^\cdot O$

d) $HC^\cdot O + H_2 \longrightarrow HCHO + H^\cdot$

e) $HC^\cdot O + HC^\cdot O \longrightarrow HCOH + CO$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence les trois phases caractéristiques.

3° L'analyse du mélange, lorsque la réaction est terminée, met en évidence des traces de glyoxal $C_2H_2O_2$, dont le nom systématique est éthanedial. Écrire sa formule développée. Ce résultat est-il compatible avec le mécanisme proposé ?

Corrigé.

17 B C *Étude d'une flamme.* ★★

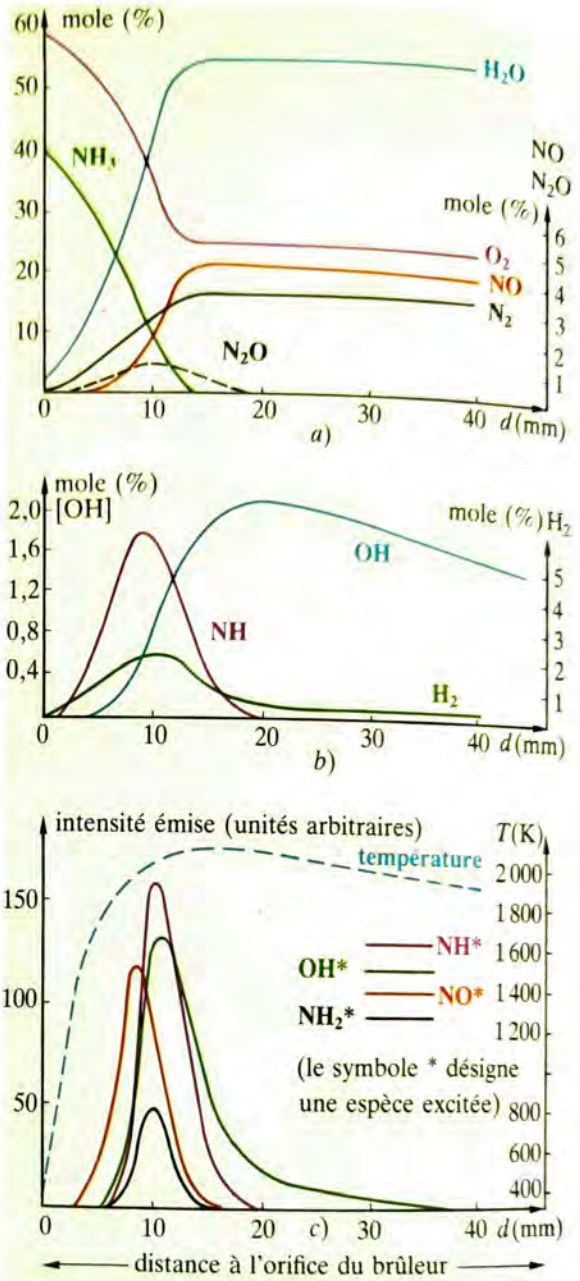
Un mélange d'ammoniac et de dioxygène (à 40 % de NH_3), sous une pression de 27 mbars, est envoyé dans un brûleur cylindrique de 8 cm de diamètre. Les concentrations en molécules diverses, à différentes distances de l'orifice du brûleur, sont mesurées en effectuant une analyse, par spectrométrie de masse, d'échantillons prélevés à l'aide d'une sonde. Les concentrations des entités OH et NH dans leur état fondamental sont connues par spectroscopie d'absorption ; celles des entités NO, NH_2, NH et OH excitées, par spectroscopie d'émission.

Les résultats sont rassemblés dans trois diagrammes ci-contre.

1° Quelle est la composition du mélange réactionnel à 40 mm de l'orifice du brûleur ? Quelle est l'équation-bilan de la réaction principale ?

2° Quels sont les intermédiaires réactionnels mis en évidence au cours de l'expérience ? Dans quelle zone les principales réactions élémentaires se produisent-elles ?

3° Quels sont les phénomènes qui sont à l'origine de la lumière émise par la flamme ?



Profils de concentrations et de température dans une flamme ($NH_3 + O_2$).

a) et b) Pourcentages molaires de différentes espèces chimiques en fonction de d, distance à l'orifice du brûleur : la composition a été déterminée a) par spectrographie de masse, b) par spectroscopie d'absorption.

c) ---- Température en fonction de d.

—— Intensité lumineuse émise par les molécules excitées en fonction de d.

www.biblio-sciences.org

14



Cristaux rouges d'une zéolithe, l'heulandite, incrustés dans de la calcite.
Les zéolithes et les argiles possèdent de remarquables propriétés catalytiques. Utilisées aujourd'hui dans de nombreux domaines (épuration de gaz, craquage de pétroles, synthèse de médicaments...), elles furent peut-être, il y a quelques milliards d'années, la matrice des premiers organismes vivants.

CATALYSE

Les catalyseurs, dont nous avons rencontré des exemples dans les classes précédentes, sont des substances susceptibles de modifier la vitesse d'évolution des systèmes chimiques.
Après avoir mis en évidence les différents types de catalyse et leurs caractéristiques, nous montrerons le rôle fondamental de la catalyse dans l'industrie chimique et dans de nombreux domaines de la vie courante.

www.biblio-sciences.org

1 Rappel : Phénomène de catalyse

Nous avons rencontré, en classes de Seconde et de Première, plusieurs exemples de réactions catalysées :

réaction	catalyseur
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$	Pt
$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$	Al_2O_3
$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$	Cu
$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$	Hg^{2+}
$CH_3CO_2H + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$	H_3O^+

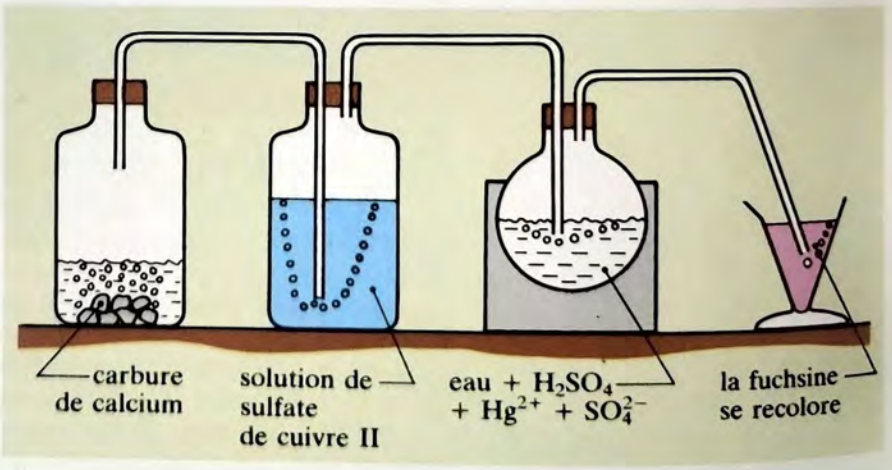
Rappelons-en deux.

1.1 *Hydratation de l'acétylène*

Après purification, un courant d'acétylène arrive dans un ballon contenant une solution aqueuse de sulfate de mercure (II) et d'acide sulfurique dont la température est d'environ 80 °C (*doc.* 1). À la sortie du ballon, le mélange gazeux est testé, soit par le réactif de Schiff, soit par la D.N.P.H. On met ainsi en évidence la présence d'éthanal, produit par la réaction d'addition d'équation-bilan :

$$H-C\equiv C-H + H_2O \longrightarrow CH_3-CHO\ .$$

Si l'on remplace la solution contenue dans le ballon par de l'eau pure à la même température, on n'observe aucune réaction.
Bien qu'ils n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction, les ions mercure (II) Hg^{2+} accélèrent la réaction d'hydratation de l'acétylène.
On dit que les ions mercure (II) *catalysent* l'hydratation de l'acétylène.

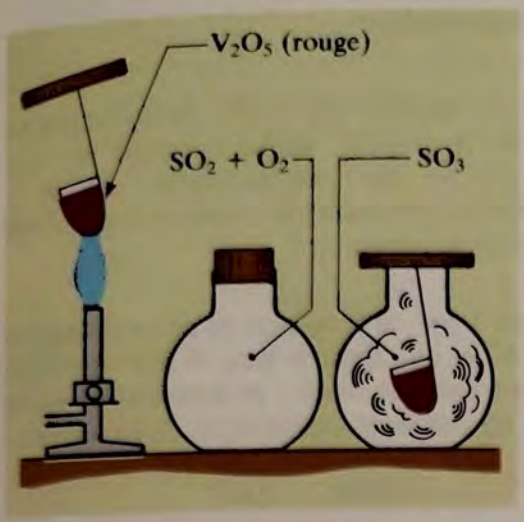


1. *Montage utilisé pour l'hydratation de l'acétylène.* ►

1.2 *Oxydation du dioxyde de soufre*

Dans un ballon, mélangeons deux volumes de dioxyde de soufre et un volume de dioxygène. Aucun signe d'évolution n'apparaît à la température ordinaire. La lumière est sans effet sur le mélange réactionnel.

www.biblio-sciences.org



2. *En présence de V_2O_5, l'oxydation de SO_2 en SO_3 est accélérée.*

Dans un cône en grillage, introduisons un peu de pentaoxyde de divanadium V_2O_5 et chauffons-le fortement, puis introduisons-le dans le flacon : des fumées blanches très denses apparaissent aussitôt (*doc.* 2) ; ce sont des microcristaux de trioxyde de soufre SO_3 (à la température ordinaire, SO_3 est un solide), produit par la réaction :

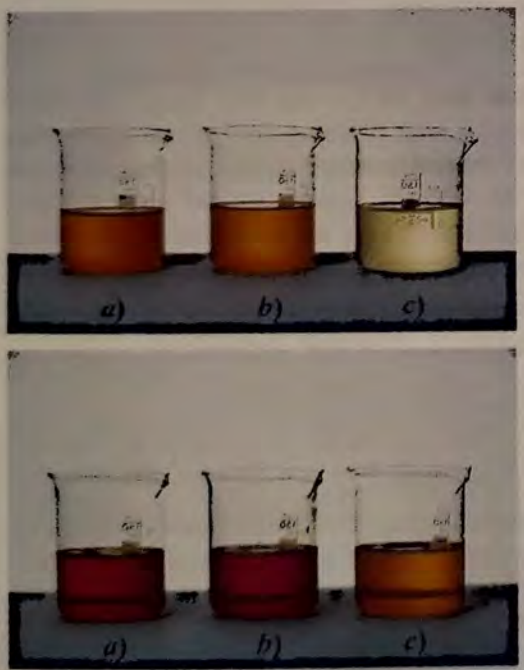
$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3\,.$$

Le pentaoxyde de vanadium contenu dans le cône semble inaltéré : si nous l'introduisons dans un autre ballon rempli du mélange stœchiométrique de dioxygène et de dioxyde de soufre, nous observons à nouveau l'apparition des fumées blanches de trioxyde de soufre.
Le pentaoxyde de divanadium accélère la réaction du dioxygène avec le dioxyde de soufre. Cependant, il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel et semble inaltéré à la fin de la réaction. Le pentaoxyde de divanadium catalyse l'oxydation de SO_2.

1.3 *Définitions*

Ces deux expériences permettent de dégager quelques-unes des caractéristiques des catalyseurs :

- **Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique *naturelle* sans subir lui-même de modifications permanentes.** L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.
- **Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *hétérogène*** (cas de l'action du pentaoxyde de divanadium sur le mélange de dioxyde de soufre et de dioxygène).
- **Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *homogène*** (cas des ions Hg^{2+} qui catalysent la réaction entre l'acétylène *dissous* et l'eau).



3. *Oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$.*
En haut : *État initial.*
a) $S_2O_8^{2-} + I^- + Fe^{2+}$; *b*) $S_2O_8^{2-} + I^- + Fe^{3+}$; *c*) $S_2O_8^{2-} + I^-$ (mélange témoin).
En bas : *Les mélanges a), b) et c) quelques instants plus tard : la coloration des mélanges a) et b) est plus intense que la coloration du mélange c).*

2 Étude d'une catalyse homogène

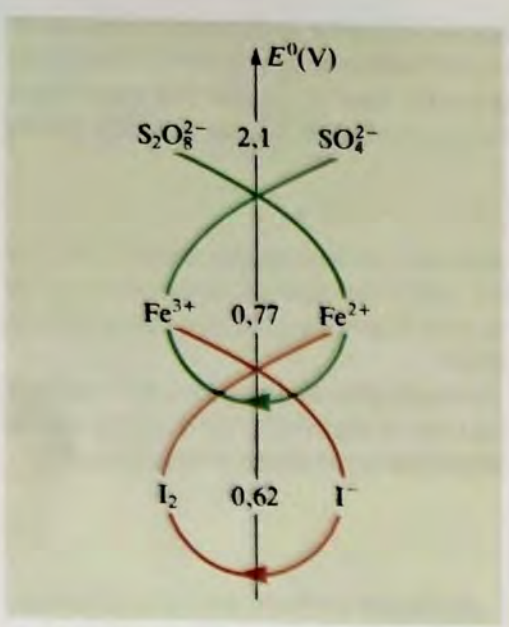
2.1 *Catalyse de l'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$*

La réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$, étudiée dans le *chapitre* 11, a pour équation-bilan :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_2\,.$$

À la température ordinaire, c'est une réaction lente dont l'avancement peut être suivi grâce à l'évolution de la coloration brune due aux molécules de diiode I_2.
Mélangeons une solution d'iodure de potassium à une solution de peroxodisulfate d'ammonium et partageons le tout en trois parts égales. Dans le premier bécher, ajoutons quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) et dans le deuxième quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (III). Le troisième sert de témoin (*doc.* 3*a*).
Nous constatons que la coloration brun jaune s'intensifie rapidement dans les deux premiers béchers, plus lentement dans le troisième (*doc.* 3*b*). La vitesse de formation des molécules de diiode est donc plus grande en présence des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} : **les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des catalyseurs de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.**

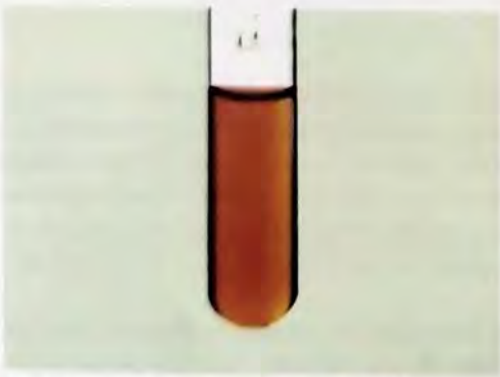
www.biblio-sciences.org



4. *Réactions naturelles entre les couples :* $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, Fe^{3+}/Fe^{2+} *et* I_2/I^-.



5. *Mise en évidence des ions* Fe^{3+} *produits par l'action des ions* $S_2O_8^{2-}$ *sur les ions* Fe^{2+} *: un ajout de quelques gouttes de solution de soude provoque la précipitation de* $Fe(OH)_3$.



6. *Oxydation des ions* I^- *par les ions* Fe^{3+}. *La coloration brune du diiode en solution aqueuse apparaît instantanément.*

2.2 *Expériences complémentaires*

L'ordre des potentiels standard des couples mis en jeu dans l'expérience précédente montre que l'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions $S_2O_8^{2-}$ est une réaction *naturelle*, de même que celle des ions I^- par les ions Fe^{3+} (*doc.* 4). La comparaison des potentiels standard ne permettant pas de prévoir la vitesse des réactions, effectuons les expériences suivantes.

• Dans un tube à essais, versons 1 cm^3 de la solution de peroxodisulfate et quelques gouttes de la solution de fer (II) ; ajoutons alors, le plus rapidement possible, quelques gouttes d'une solution de soude : un précipité brun rouille d'hydroxyde de fer (III), $Fe(OH)_3$, apparaît immédiatement (*doc.* 5). **La réaction :**

$$S_2O_8^{2-} + 2\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,Fe^{3+}$$

est donc une réaction rapide.

• Dans un autre tube à essais, versons 1 cm^3 de la solution incolore d'iodure de potassium et quelques gouttes de la solution de sulfate de fer (III) : la coloration brune due aux molécules I_2 apparaît instantanément (*doc.* 6), montrant ainsi que **la réaction :**

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

est quasiment instantanée.

2.3 *Interprétation de la catalyse*

• Analysons **la catalyse par les ions Fe^{2+}** : les ions $S_2O_8^{2-}$ réagissent **rapidement** sur les ions Fe^{2+} pour donner des ions Fe^{3+} et des ions sulfate SO_4^{2-}. Les ions Fe^{3+} formés sont **instantanément** réduits par les ions iodure I^-, pour donner des molécules de diiode I_2, tandis que les ions Fe^{2+} sont régénérés. La séquence réactionnelle peut alors recommencer. Notons que le bilan de cette séquence est le même que celui de la réaction des ions $S_2O_8^{2-}$ sur les ions I^- :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,Fe^{3+}$$
$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

bilan : $S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_2$.

• Lors de **la catalyse par les ions Fe^{3+}**, ceux-ci réagissent instantanément sur les ions I^- pour donner des molécules de diiode I_2 et des ions Fe^{2+}. Puis ces derniers réduisent les ions $S_2O_8^{2-}$, en donnant des ions SO_4^{2-} et Fe^{3+}. Le bilan de cette séquence réactionnelle est :

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$
$$S_2O_8^{2-} + 2\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,Fe^{3+}$$

bilan : $S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_2$.

Dans les deux cas, la réaction globale, lente en l'absence de catalyseur, est remplacée par deux réactions beaucoup plus rapides au cours desquelles le catalyseur est transformé, puis régénéré.

www.biblio-sciences.org

2.4 *Conclusion*

Le résultat précédent peut être généralisé.

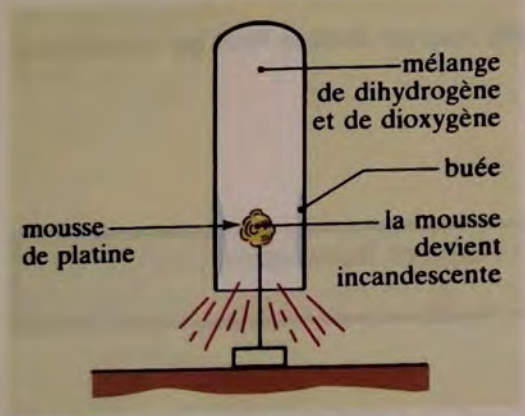
Lors d'une catalyse homogène, le catalyseur participe à la réaction : il est consommé, puis régénéré dans une étape ultérieure.
Le mécanisme d'une réaction catalysée est différent de celui de la réaction non catalysée : la réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions rapides.

Remarque
Certaines substances, appelées *initiateurs*, permettent d'accélérer certaines réactions chimiques ; à la différence des catalyseurs, les initiateurs ne sont pas régénérés. Ainsi, on utilise souvent des peroxydes organiques pour accélérer les polymérisations radicalaires (voir *exercice* 13).

3 Étude d'une catalyse hétérogène

3.1 *Réaction du dihydrogène sur le dioxygène*

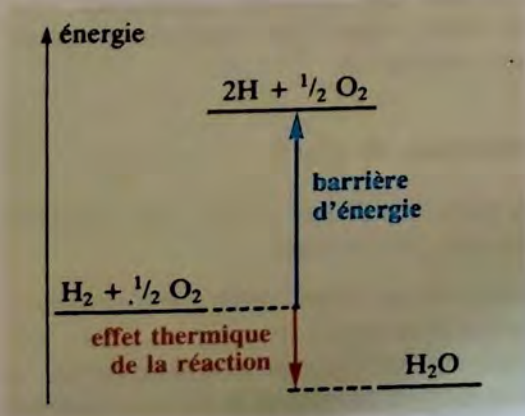
Mélangeons, dans une éprouvette, deux volumes de dihydrogène et un volume de dioxygène. À la température ordinaire, aucune réaction ne se produit. La lumière solaire est sans action sur le système.
Introduisons dans le mélange un peu de *mousse de platine*, c'est-à-dire du platine à l'état très divisé et d'aspect spongieux. Nous observons l'apparition d'une buée sur les parois, tandis que la mousse de platine devient incandescente (*doc.* 7). Presque aussitôt, une violente détonation retentit. La mousse de platine ne présente aucun signe d'altération et peut à nouveau être utilisée.



7. *La mousse de platine catalyse la réaction entre le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2.*

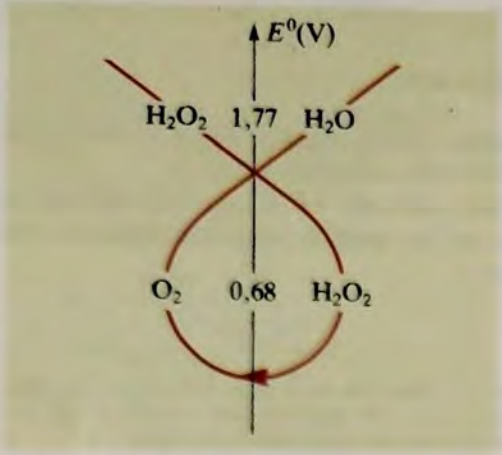
3.2 *Interprétation*

À la température ordinaire, l'oxydation du dihydrogène par le dioxygène est une réaction *naturelle*, mais non spontanée : la formation de molécules d'eau à partir de O_2 et H_2 nécessite, en effet, la rupture des liaisons O=O et H—H. Or ces liaisons sont très solides et, à la température ordinaire, l'agitation thermique ne suffit pas à provoquer leur rupture. Le mélange est alors métastable (*doc.* 8).
L'apparition de buée, au voisinage de la mousse de platine, démontre que de la vapeur d'eau s'est formée, à froid, à son contact. Interprétons ce phénomène. Contrairement aux atomes de platine situés à l'intérieur du cristal, qui sont entourés de douze voisins, les atomes superficiels ont un nombre inférieur de voisins. Ils restent donc disponibles pour se lier à des molécules étrangères lorsque celles-ci viennent frapper la surface du métal. C'est le cas pour les molécules de dihydrogène et de dioxygène, qui se fixent à la surface très irrégulière de la mousse de platine : on dit que le dihydrogène et le dioxygène **s'adsorbent** sur la mousse de platine.
L'interaction entre les atomes de platine et les atomes des molécules adsorbées provoque un affaiblissement des liaisons dans les molécules O_2 et H_2. Certains chocs sont alors suffisamment violents pour provoquer la dissociation des molécules adsorbées les plus fragiles : les molécules de dihydrogène. Les atomes d'hydrogène formés enclenchent alors un processus réactionnel qui se déroule à la surface de la mousse de platine et conduit à la formation de



8. *Explication de la métastabilité des mélanges : $H_2 + 1/2\ O_2$.*
À la température ordinaire, le système $H_2 + 1/2\ O_2$ ne peut pas franchir la barrière d'énergie.

www.biblio-sciences.org



9. *Potentiels standard de :* H_2O_2/H_2O *et* O_2/H_2O_2.

molécules d'eau. Cette formation est fortement exothermique ; une partie de l'énergie libérée est captée par les atomes de platine : la température du métal s'élève et celui-ci devient incandescent. Une autre partie est transmise, au cours des chocs, aux molécules qui entourent la mousse de platine. Ces molécules excitées se dissocient plus facilement et les atomes d'hydrogène amorcent un processus en chaîne. La réaction se propage alors dans tout le mélange et devient explosive.

3.3 *Conclusion*

Les observations précédentes ont une portée générale.

Lors d'une catalyse hétérogène, on peut distinguer trois phases :
- **l'*adsorption*, au cours de laquelle le catalyseur fixe certains des réactifs à sa surface ;**
- **la réaction chimique proprement dite, qui se déroule à la surface du catalyseur ;**
- **la *désorption*, pendant laquelle les produits de la réaction quittent la surface du catalyseur.**

D'autres molécules de réactifs peuvent alors se fixer sur le catalyseur et la réaction se poursuit.

4 Comparaison des catalyses homogène et hétérogène

4.1 *L'eau oxygénée*

L'*eau oxygénée* est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Le peroxyde d'hydrogène peut, selon les circonstances, jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur. D'après les valeurs des potentiels standard des couples H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2 (*doc.* 9), l'eau oxygénée devrait être le siège de la réaction totale de dismutation :

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 .$$

Mais, à la température ordinaire et dans des conditions convenables (voir *exercice* 15), cette réaction est très lente ; aussi l'eau oxygénée constitue-t-elle un système métastable (voir *exercice* 12).



10. *Au contact d'un fil de platine, le peroxyde d'hydrogène* H_2O_2 *se dismute.*

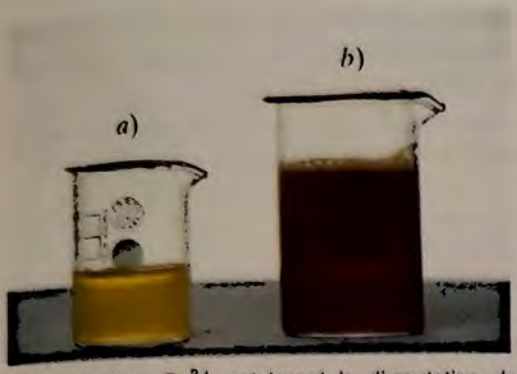
4.2 *Catalyses de la dismutation de* H_2O_2

Dans deux béchers, versons avec précaution 20 cm^3 environ d'eau oxygénée concentrée : aucun dégagement gazeux n'est apparent.

- Plongeons dans l'une des solutions un fil de platine : après quelques instants, nous observons la formation de bulles, localisées à la surface du fil (*doc.* 10). Dans le second bécher, introduisons une petite plaque recouverte de noir de platine : à son contact, des bulles se forment rapidement et donnent naissance à un dégagement gazeux que l'on peut recueillir et caractériser : il s'agit de dioxygène.

Nous avons observé la catalyse hétérogène de la dismutation du peroxyde d'hydrogène. Réalisons à présent une catalyse homogène de la réaction.

www.biblio-sciences.org



11. *Les ions Fe^{3+} catalysent la dismutation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .*
La coloration brun mauve (b) que prend la solution met en évidence les transformations subies par les ions Fe^{3+} . Une fois la réaction achevée, la coloration jaune initiale (témoin (a)) des ions Fe^{3+} réapparaît.

• Ajoutons à 5 cm^3 d'eau oxygénée concentrée 15 cm^3 d'eau, puis faisons deux parts de la solution obtenue : ajoutons dans l'une quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer (III), dans l'autre quelques cm^3 de la même solution. Nous observons, dans les deux cas, l'apparition d'un dégagement gazeux de dioxygène (*doc.* 11), mais il se révèle nettement plus abondant dans le second bécher.

Remarque
Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, qui peut apparaître lors de la réduction métabolique du dioxygène en eau, est toxique pour les cellules. Heureusement, celles-ci contiennent différentes enzymes protectrices : parmi elles, la catalase, présente dans le sang, catalyse la dismutation de H_2O_2 . C'est la catalase qui est responsable du dégagement de dioxygène lorsque l'on désinfecte une plaie avec de l'eau oxygénée *à 10 volumes.*

4.3 *Conclusion*

Ces deux expériences nous permettent de comparer les caractéristiques des catalyses homogène et hétérogène.

• Dans la catalyse par le platine, le dégagement gazeux est localisé à la surface du métal ; au contraire, dans la catalyse homogène par les ions Fe^{3+} , le dégagement gazeux apparaît au sein de la solution.

• Dans la catalyse par le platine, le dégagement gazeux est plus fort lorsque la surface du catalyseur est plus importante ; lors de la catalyse par les ions Fe^{3+} , le dégagement gazeux s'intensifie lorsque la concentration en catalyseur augmente.

Ces résultats peuvent être généralisés :

• Dans une catalyse homogène, la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est plus grande.

• Dans une catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande. C'est la raison pour laquelle, dans ce cas, on utilise généralement comme catalyseurs des poudres, des mousses, des « toiles » métalliques...

Remarque
Un catalyseur solide n'agit durablement que si sa surface reste disponible ; les corps qui s'adsorbent trop solidement sur cette dernière bloquent son action : ce sont des ***poisons du catalyseur.*** Par exemple, le monoxyde de carbone CO est un *poison* du catalyseur à base de fer utilisé dans la synthèse de l'ammoniac.

5 Une catalyse particulière : l'autocatalyse

5.1 *Exemple*

On peut mettre en évidence le phénomène d'autocatalyse lors de l'oxydation de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par une solution de permanganate de potassium.
Dans deux béchers, versons 20 cm^3 d'une solution d'acide oxalique à 0,1 mol . ℓ^{-1} et 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Homogénéisons, puis

www.biblio-sciences.org

ajoutons dans l'un des béchers quelques gouttes d'une solution de sulfate de manganèse (II). Versons alors simultanément dans ces deux béchers 5 cm^3 d'une solution de permanganate de potassium à 0,05 mol . ℓ^{-1} .
Dans les deux béchers, nous observons la décoloration progressive de la solution, décoloration due à la réduction des ions MnO_4^- selon l'équation-bilan :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 14\,H_2O\,.$$

Mais, alors que quelques secondes suffisent pour que la décoloration soit totale dans le bécher contenant les ions Mn^{2+} , il faut attendre plusieurs minutes pour qu'il en soit de même dans l'autre bécher (*doc.* 12).
Les ions Mn^{2+} sont donc des catalyseurs de l'oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate.
Or les ions Mn^{2+} sont des produits de cette réaction : la réaction fabrique donc son propre catalyseur ; on dit qu'elle est **autocatalytique.**

5.2 *Généralisation*

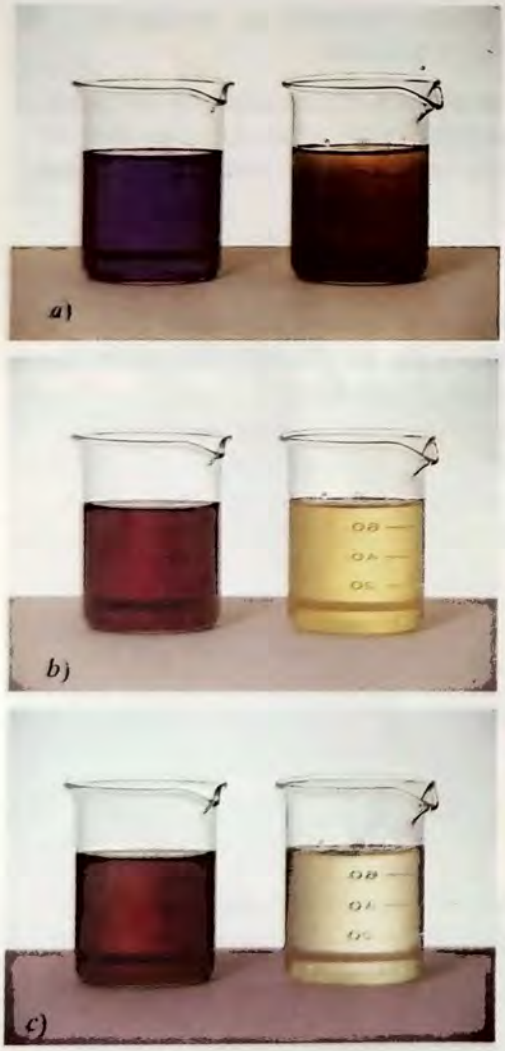
Une réaction chimique catalysée par l'un de ses produits est dite *autocatalytique.*
Ce type de catalyse est appelé *autocatalyse.*

Dans une autocatalyse, deux facteurs agissent en sens inverse :

- d'une part, comme pour toute réaction chimique, la diminution des concentrations des réactifs au fur et à mesure que la réaction s'effectue ;

- d'autre part, l'augmentation de la concentration du catalyseur due au fait que la réaction produit elle-même le catalyseur.

Il en résulte que dans un premier temps la réaction s'accélère, l'effet catalytique l'emportant. Dans un second temps, on observe une décélération, l'effet dominant étant produit par la diminution des concentrations des réactifs.
Il existe donc une vitesse maximale (*doc.* 13*a*) qui impose un aspect particulier aux courbes représentant l'évolution des concentrations en fonction du temps (*doc.* 13*b*) : toutes ces courbes admettent un point d'inflexion à l'instant où la vitesse est maximale.



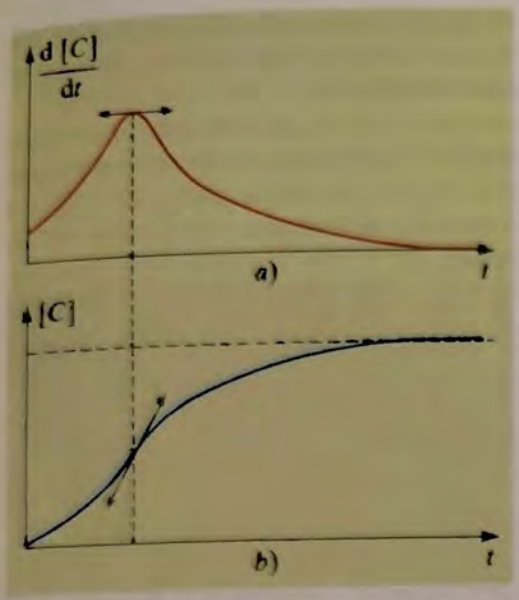
12. *Les ions* Mn^{2+} *(initialement introduits dans le bécher* ***de droite****) catalysent l'oxydation de l'acide oxalique* $H_2C_2O_4$ *par les ions* MnO_4^- *: les photos a), b) et c), prises à intervalles de temps égaux, montrent que la décoloration de la solution est accélérée en présence des ions* Mn^{2+}

6 Catalyse d'une réaction conduisant à un équilibre chimique

Nous avons déjà rencontré plusieurs exemples de réactions conduisant à un état d'équilibre chimique : la réaction d'estérification et d'hydrolyse des esters, l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde par le dioxygène, la réaction d'autoprotolyse de l'eau, la dissociation d'un acide faible dans l'eau...

Dans tous les cas, l'équilibre chimique est caractérisé par le fait que produits et réactifs continuent de coexister même lorsque l'évolution macroscopique du système est achevée. Le système possède alors une composition indépendante du temps. Cela ne signifie pas que les réactions ont cessé, mais simplement que réaction directe et réaction inverse se compensent.

www.biblio-sciences.org



13. *a) Au cours d'une réaction autocatalytique, la vitesse passe par un maximum.*
b) Lorsque la vitesse de formation d'un corps C passe par un maximum, la courbe [C](t) admet un point d'inflexion.

Dans certains cas, l'équilibre est atteint très rapidement : ainsi, lorsqu'on dissout un acide faible dans de l'eau, l'état d'équilibre résultant des réactions :

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

et :

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

est atteint instantanément. En revanche, certains équilibres sont atteints très lentement à la température ordinaire : ainsi, il faut plusieurs mois à 25 °C pour que l'équilibre d'estérification et d'hydrolyse s'établisse selon l'équation :

$$CH_3CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CO_2CH_2CH_3 + H_2O\ .$$

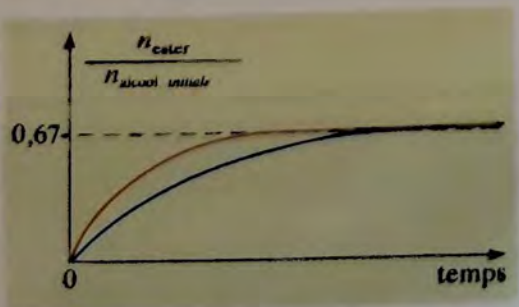
En présence d'un peu d'acide sulfurique, l'évolution d'un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque est beaucoup plus rapide (*doc.* 14) : les ions H_3O^+ fournis par l'acide sulfurique catalysent la réaction d'estérification. Au terme de son évolution, le système atteint un état d'équilibre qui a la même composition qu'en l'absence d'acide sulfurique. Ce résultat est général.

La catalyse d'une réaction conduisant à un équilibre chimique permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre, mais celui-ci reste inchangé.

Interprétons ce fait. À l'équilibre, réactions inverse et directe se compensent : ainsi, la vitesse de formation de l'éthanoate d'éthyle est alors exactement égale à sa vitesse de disparition par la réaction d'hydrolyse. Si l'ajout d'ions H_3O^+ rendait l'estérification plus rapide et laissait inchangée la réaction d'hydrolyse, la quantité d'ester formé par unité de temps deviendrait supérieure à la quantité d'ester disparaissant : l'état d'équilibre se trouverait déplacé. Le fait que l'équilibre ne soit pas modifié par la catalyse montre que celle-ci agit de la même manière sur la réaction directe et sur la réaction inverse. C'est un résultat général.

Un catalyseur agit de la même manière sur la réaction directe et sur la réaction inverse d'un équilibre chimique.

Remarque
Lorsque l'on réalise une estérification en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique, la proportion d'ester formé est supérieure à celle obtenue en l'absence d'acide sulfurique. En effet, dans ces conditions, H_2SO_4 ne sert pas seulement de catalyseur ; il agit aussi comme déshydratant. Par ce biais, il déplace l'équilibre d'estérification.



14. *Évolutions d'un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque.*
En présence d'acide sulfurique (tracé rouge), la limite d'estérification reste la même, mais elle est atteinte beaucoup plus rapidement.

7 Sélectivité d'un catalyseur

Un même système réactionnel évolue souvent selon des réactions différentes. Ainsi, l'action du dioxygène sur l'ammoniac peut conduire, soit à du diazote et à de l'eau, soit à du monoxyde d'azote et à de l'eau :

$$2\,NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$$

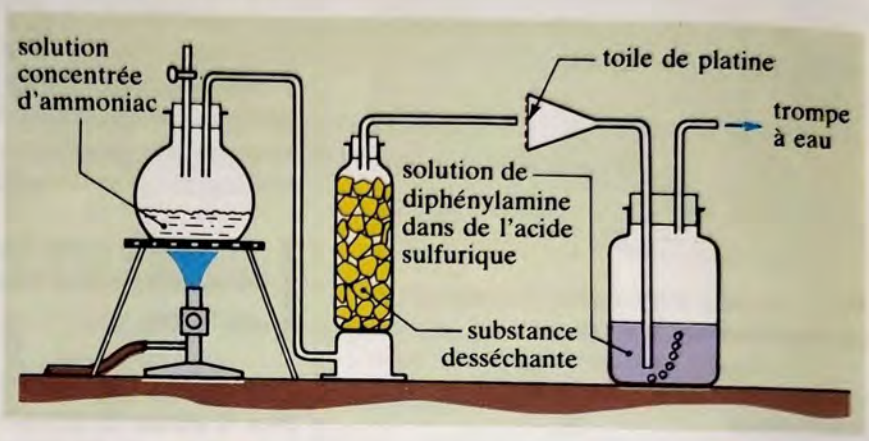
ou :

$$2\,NH_3 + 5/2\,O_2 \longrightarrow 2\,NO + 3\,H_2O$$

La première réaction ne présente aucun intérêt, puisque le diazote et l'eau sont des corps naturels très abondants et que l'ammoniac est produit par l'industrie chimique.

www.biblio-sciences.org

En revanche, à partir du monoxyde d'azote produit par la seconde réaction, on peut préparer l'acide nitrique HNO_3. Il est donc intéressant de favoriser la deuxième réaction aux dépens de la première.
Si l'on réalise la combustion, à l'air, d'un courant de gaz ammoniac, la première réaction se produit quasiment seule et l'on n'obtient que des traces de monoxyde d'azote. Mais si le courant gazeux arrive sur une toile de platine (*doc.* 15), on constate que la deuxième réaction devient prépondérante. Cet exemple met en évidence **le rôle sélectif du catalyseur**, qui modifie la vitesse d'une seule des réactions en présence.



15. *Oxydation catalytique de NH_3 sur une toile de platine. Le monoxyde d'azote formé donne une teinte violacée avec la diphénylamine.* ▶

On utilise beaucoup la sélectivité des catalyseurs en chimie organique, où toutes les molécules sont formées à partir d'un petit nombre d'éléments.
Ainsi, chauffé à 400 °C en présence d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (ou alumine), l'éthanol se déshydrate, pour donner de l'éthylène :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[400\ °C]{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O\ .$$

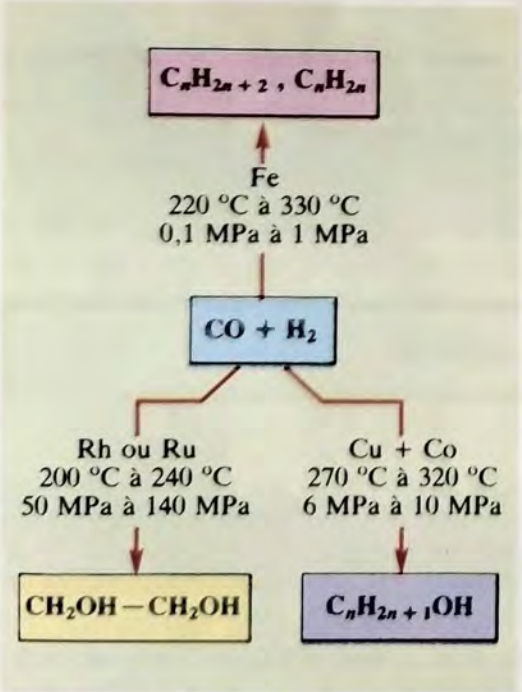
En revanche, en présence de cuivre et à chaud, l'éthanol subit une oxydation en éthanal et dihydrogène :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2\ .$$

Les mélanges de dihydrogène et de monoxyde de carbone constituent un autre exemple important. Longtemps obtenus par action de la vapeur d'eau sur du charbon chauffé au rouge, ces mélanges sont aujourd'hui essentiellement préparés par réaction à chaud de la vapeur d'eau sur du méthane ou d'autres hydrocarbures :

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2\ .$$

Selon le catalyseur utilisé et les conditions de température et de pression, ces mélanges fournissent des corps organiques très variés (*doc.* 16).



16. *Selon les conditions opératoires (catalyseur, température, pression), les mélanges $CO + H_2$ conduisent à des produits différents.*

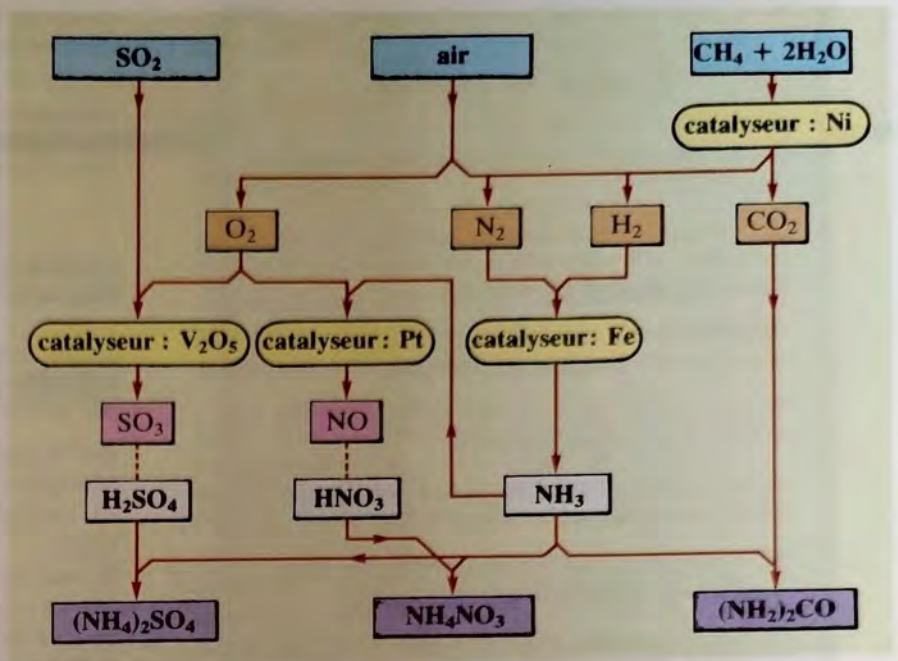
8 Importance de la catalyse

8.1 *Dans l'industrie chimique*

Un grand nombre de réactions industrielles sont des réactions catalysées (*doc.* 17). En effet, un catalyseur bien choisi permet d'éviter les réactions parasites, de travailler à des températures moins élevées et d'augmenter le rendement horaire d'une installation, toutes choses qui contribuent à abaisser les coûts de production.

www.biblio-sciences.org

17. *Trois des produits chimiques les plus importants, H_2SO_4, HNO_3 et NH_3, sont fabriqués industriellement à partir de réactions catalysées.* ▶







18. *a) Grâce à des enzymes contenant du fer et du molybdène, les bactéries formant des nodosités sur les racines du trèfle réalisent la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, dans les conditions ordinaires de température et de pression.*

b) Malgré l'utilisation d'un catalyseur à base de fer, l'industrie chimique (ci-dessus l'unité de synthèse d'ammoniac de Rhône-Poulenc à Lille) a besoin, pour réaliser la même synthèse, de conditions de température et de pression beaucoup plus dures : 350 °C *et* 200 bars *!*



19. *Les billes d'alumine de ce pot catalytique réalisent l'épuration des gaz d'échappement : à leur contact, CO est transformé en CO_2, NO et NO_2 sont transformés en N_2.*

L'importance économique des catalyseurs est telle que leur mise au point fait l'objet de nombreuses recherches, encore très souvent empiriques. La composition précise d'un catalyseur est bien sûr jalousement tenue secrète par la firme qui l'exploite.

8.2 *En biochimie*

Les réactions se produisant dans des organismes vivants — les réactions *biochimiques* — sont catalysées par des macromolécules organiques appelées **enzymes.**

Les enzymes sont en général des protéines dont la structure spatiale comporte des cavités, appelées *sites actifs,* dans lesquelles les molécules de réactif s'introduisent et subissent une transformation chimique. Seules les molécules pouvant pénétrer dans le site actif et y interagir avec la chaîne protéinique sont susceptibles de réagir.

Le pouvoir catalytique et la sélectivité des enzymes sont étonnants : les enzymes effectuent, dans des conditions *douces* (à 37 °C et à pH ≈ 6 pour l'organisme humain), des réactions que les chimistes réalisent, soit beaucoup plus lentement, soit dans des conditions infiniment plus sévères (*doc.* 18).

8.3 *Dans la vie courante*

Depuis des millénaires, les enzymes produites par diverses levures (champignons unicellulaires) servent à faire lever le pain, fermenter les jus sucrés, affiner les fromages... On les utilise actuellement dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, ainsi que dans les lessives.

L'hydrogénation des graisses végétales insaturées, pour obtenir de la margarine, utilise des catalyseurs tels que le nickel.

Dans le domaine de l'automobile, l'installation de pots catalytiques (*doc.* 19) permet d'épurer les gaz à la sortie du pot d'échappement ; des radiateurs catalytiques destinés au chauffage ont été également mis au point.

www.biblio-sciences.org

Faire le point

1. Quelle est la définition d'un catalyseur ?

2. Quel est le catalyseur utilisé dans la réaction d'hydratation de l'acétylène ? Quel est le produit formé ?

3. Quand dit-on qu'une catalyse est *homogène* ? Donner un exemple.

4. Qu'est-ce qu'une catalyse *hétérogène* ? Donner un exemple.

5. Est-il exact de dire qu'un catalyseur ne subit aucune transformation ?

6. Comparer les caractéristiques des catalyses homogène et hétérogène.

7. Que signifie l'affirmation : « Le mélange de dihydrogène et de dioxygène est *métastable* » ? Quelle est la raison de cette métastabilité ?

8. Qu'est-ce que l'*adsorption* ? En quoi facilite-t-elle la rupture des liaisons ? Qu'est-ce que la *désorption* ?

9. Quelle différence y a-t-il entre un catalyseur et un initiateur ?

10. Qu'est-ce qu'une *autocatalyse* ? Donner un exemple.

11. Qu'est-ce qu'un *poison de catalyseur* ?

12. Quel est l'effet d'une catalyse sur une réaction conduisant à un équilibre chimique ?

13. Rappeler le comportement de l'éthanol, à chaud en présence de cuivre, puis en présence d'alumine.

14. Donner un autre exemple de la sélectivité d'un catalyseur.

15. Pourquoi les catalyseurs solides sont-ils utilisés sous la forme de poudres ou de mousses ?

16. Peut-on considérer que les photons sont des catalyseurs ?

17. Qu'est-ce qu'une enzyme ?

EXERCICES

Les valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction sont à rechercher dans la table, *p.* 286.

1 | A | B | Recherche d'un catalyseur.

Est-il vain de rechercher un catalyseur pour les réactions d'oxydoréduction suivantes ?

a) oxydation du métal argent par l'acide sulfurique ;

b) oxydation des ions chlorure en dichlore par les ions peroxodisulfate ;

c) oxydation des ions iodure en diiode par le peroxyde d'hydrogène ;

d) oxydation des ions fluorure en difluor par les ions permanganate.

Corrigé.

2 | A | | C | Réaction des ions MnO_4^- sur le dihydrogène.

1° Est-il possible de réduire les ions MnO_4^- en dioxyde de manganèse par un courant de dihydrogène gazeux ? Faut-il acidifier le milieu ?

2° On recherche des catalyseurs de cette réaction. Les ions nitrate du couple NO_3^-/NO peuvent-ils jouer ce rôle ? Quelles expériences faut-il réaliser pour pouvoir affirmer que ces ions sont effectivement des catalyseurs de la réaction ?

3° En supposant que ce soit effectivement le cas, écrire les équations-bilans des différentes réactions mises en jeu.

Corrigé.

3 | A | | C | Vrai ou faux catalyseur ?

1° Quelle est la réaction *naturelle* entre les couples Cu^{2+}/Cu et NO_3^-/NO ? Écrire son équation-bilan.

2° L'expérience montre que :
— de la tournure de cuivre introduite dans une solution de nitrate de sodium reste inattaquée ;
— l'introduction d'un peu d'acide nitrique dans le mélange précédent déclenche l'attaque du cuivre.
Peut-on considérer que les ions H_3O^+ catalysent la réaction ? Justifier.

Corrigé.

4 | A | | C | Réaction des ions $S_2O_8^{2-}$ sur les ions Br^-.

1° Lorsque l'on mélange des solutions de peroxodisulfate d'ammonium et de bromure de potassium, on observe que le mélange, initialement incolore, se colore lentement en jaune.
Justifier cette observation et écrire l'équation-bilan de la réaction.

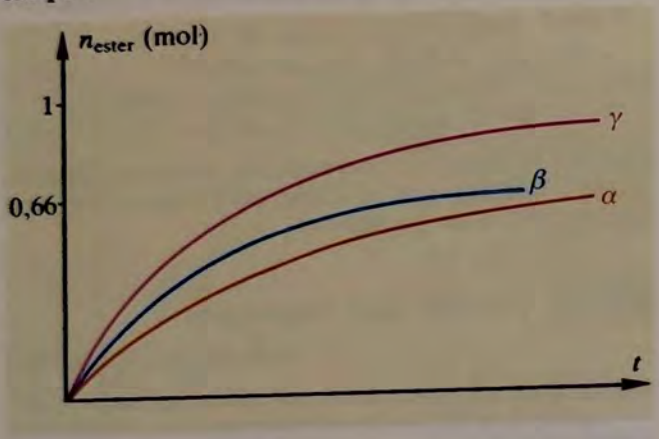
www.biblio-sciences.org

2° Pour catalyser cette réaction, on se propose d'utiliser l'ion fer (III). Que penser de cette suggestion ? Justifier.

3° Quelle est la condition nécessaire à laquelle doit satisfaire un couple rédox pour catalyser la réaction précédente ? Cette condition est-elle suffisante ?

5 A B — *Influence d'un catalyseur.*

Dans un ballon, on introduit de l'éthanol et de l'acide éthanoïque en quantités égales. On suit la formation d'éthanoate d'éthyle en fonction du temps :



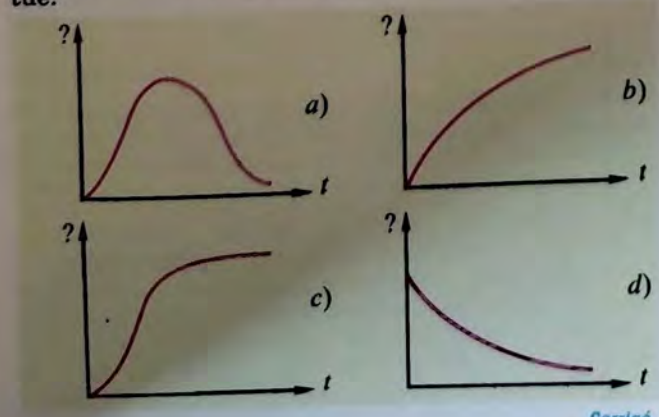
1° À 50 °C, sans catalyseur, on obtient la courbe α. À la même température, en présence d'ions H_3O^+ comme catalyseur, quelle est la courbe représentant l'évolution du système : α, β ou γ ?

2° Peut-on situer qualitativement sur le graphe ci-dessus la courbe correspondant à une expérience effectuée avec le même mélange réactionnel (mêmes réactifs et même catalyseur) à 70 °C ?

Corrigé.

6 A B — *Réaction autocatalytique.*

La réaction d'équation $A \longrightarrow B + C$ est autocatalysée par l'espèce B. La courbe représentant l'évolution de la concentration en B, en fonction du temps, figure parmi les quatre courbes ci-dessous. L'identifier en précisant les raisons du choix effectué.



Corrigé.

7 B C — *Influences comparées de la température et d'un catalyseur.* ★

On s'intéresse à l'équilibre chimique correspondant à la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir de mélanges *stœchiométriques* de diazote et de dihydrogène.
On a effectué trois expériences, à la même pression, mais en variant, soit la température, soit la catalyse.

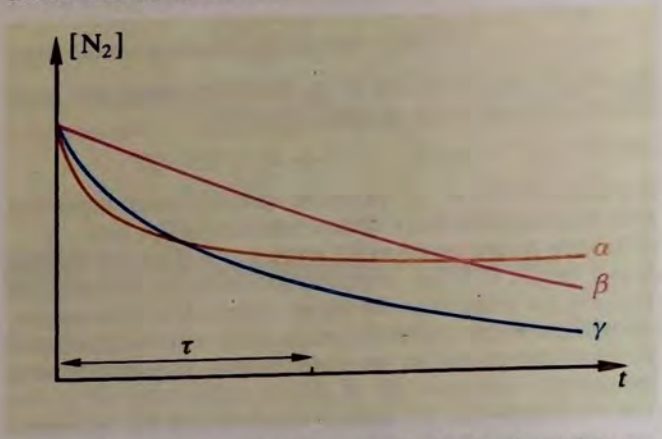
Expérience 1 : $T = T_1$; pas de catalyseur.

Expérience 2 : $T = T_2 > T_1$; pas de catalyseur.

Expérience 3 : $T = T_1$; catalyseur.

1° Le graphique ci-dessous rassemble trois courbes α, β et γ représentant les variations de $[N_2]$ en fonction du temps au cours de chacune de ces expériences. Attribuer à chaque expérience la courbe qui lui correspond. Justifier.

2° On effectue une quatrième expérience, en présence du catalyseur et à la température T_2. Peut-on situer, sans ambiguïté, la courbe correspondante sur le schéma ?



La courbe β admet la même asymptote horizontale que la courbe γ.

3° Dans une installation industrielle, le mélange réactionnel circule et ne reste au contact du catalyseur que pendant une durée τ. Quelle est, des trois expériences, celle qui correspondrait au meilleur rendement horaire de l'installation ?

Corrigé.

8 A C — *Étude qualitative d'une réaction catalysée.*

(Sujet du Bac, Paris 1983.)

On sait que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 fait partie de deux couples oxydoréducteurs dont les équations sont :

$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O\ ,$$
$$2H_2O + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-\ .$$

Afin d'étudier la décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène dans certaines conditions expérimentales, on ajoute du chlorure de fer (III), orangé, à cette solution. On fait alors les sept constatations suivantes :

a) il se produit un dégagement gazeux ;

b) ce dégagement gazeux commence lorsque l'on ajoute du fer (III) ;

www.biblio-sciences.org

c) ce dégagement gazeux est du dioxygène ;

d) tant que dure le dégagement gazeux, la solution prend une teinte violette passagère ;

e) lorsque le dégagement gazeux cesse, il suffit de verser à nouveau du peroxyde d'hydrogène pour que ce dégagement reprenne, ce phénomène pouvant se reproduire aussi souvent que l'on veut ;

f) le pH ne varie pas ;

g) la solution reprend sa teinte orangée lorsque le dégagement gazeux cesse.

1° Quelle est la définition d'un catalyseur ?

2° Parmi les sept constatations faites ci-dessus, citez-en deux (en justifiant brièvement) :

a) qui donnent des renseignements sur le bilan de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ;

b) qui montrent que le chlorure de fer (III) est un catalyseur de la réaction ;

c) qui donnent des informations sur le mode d'action de ce catalyseur.

9 A B — Rôle catalytique des ions Fe^{2+}.

(Sujet du Bac C-E, Amérique du Sud 1986.)

On étudie la cinétique de la réaction lente des ions iodure sur les ions peroxodisulfate :

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-} .$$

À l'instant $t = 0$, on prépare une solution aqueuse S en mélangeant 0,5 ℓ d'une solution à 0,4 mol . ℓ^{-1} d'iodure de potassium KI avec 0,5 ℓ d'une solution à 0,2 mol . ℓ^{-1} de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$. La température étant maintenue constante, on effectue des prélèvements dans cette solution S et on détermine la concentration $[I_2]$ en diiode formé.

On recommence la même expérience en ajoutant quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) dans la solution initiale.

Les résultats obtenus sont les suivants :

t (min)	$[I_2]$ (mol . ℓ^{-1}) sans Fe^{2+}	$[I_2]$ (mol . ℓ^{-1}) avec Fe^{2+}
0	0	0
2,5	$0{,}95 \cdot 10^{-2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$
5	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	$2{,}70 \cdot 10^{-2}$
10	$2{,}96 \cdot 10^{-2}$	$4{,}65 \cdot 10^{-2}$
15	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$	$6{,}10 \cdot 10^{-2}$
20	$4{,}57 \cdot 10^{-2}$	$7{,}27 \cdot 10^{-2}$
30	$5{,}58 \cdot 10^{-2}$	$9{,}12 \cdot 10^{-2}$

1° Chaque prélèvement effectué est immédiatement dilué avec de l'eau glacée avant le dosage. Pourquoi ?

2° Représenter sur un même graphique les variations de $[I_2]$ en fonction du temps dans les deux expériences précédentes.
Échelles recommandées : 1 cm pour 2 min ; 1 cm pour $5 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1}.

3° Calculer les concentrations initiales en ions iodure et en ions peroxodisulfate dans la solution S. Déterminer graphiquement le temps nécessaire pour que la moitié des réactifs disparaisse dans les deux expériences. Conclure quant au rôle des ions Fe^{2+}.

4° Déterminer la vitesse volumique d'apparition du diiode (en mol . ℓ^{-1} . s^{-1}) à la date $t = 20$ min, dans les deux expériences.

Corrigé.

10 A C — Chloration catalytique du benzène.

1° En présence de chlorure d'aluminium anhydre, le benzène réagit sur le dichlore selon une réaction de substitution. Écrire l'équation-bilan de la réaction de monosubstitution.

2° Le mécanisme de la réaction est le suivant :

$$AlCl_3 + Cl_2 \longrightarrow AlCl_4^- + Cl^+$$
$$Cl^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6Cl^+$$
$$C_6H_6Cl^+ \longrightarrow C_6H_5Cl + H^+$$
$$H^+ + AlCl_4^- \longrightarrow AlCl_3 + HCl .$$

Quel est le bilan de cette suite de réactions élémentaires ? Vérifier que le chlorure d'aluminium joue bien le rôle d'un catalyseur.

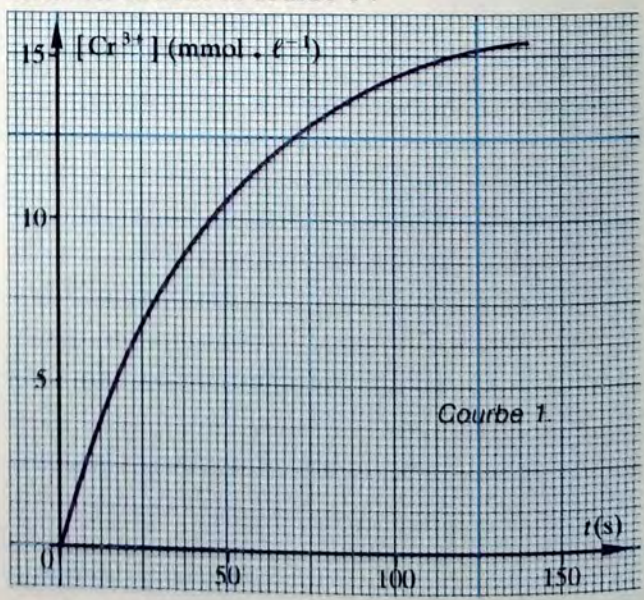
11 A B — L'une l'est, l'autre pas.

(Sujet du Bac C-E, Lille 1987.)

On prépare au laboratoire les solutions suivantes :
— solution acidifiée de dichromate de potassium à 1/60 mol . ℓ^{-1} ;
— solution acidifiée de permanganate de potassium à $2 \cdot 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} ;
— solution d'acide éthanedioïque (acide oxalique) à $6 \cdot 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}.

1° On étudie l'évolution en fonction du temps d'un mélange obtenu à partir de 50 cm^3 de solution d'acide éthanedioïque et de 50 cm^3 de solution de dichromate de potassium.

a) Établir l'équation-bilan de la réaction entre les couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et $CO_2/H_2C_2O_4$.
La température étant maintenue à 10 °C, on suit la concentration des ions Cr^{3+} produits par la réaction. On obtient la courbe 1 :



www.biblio-sciences.org

b) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Cr^{3+} .

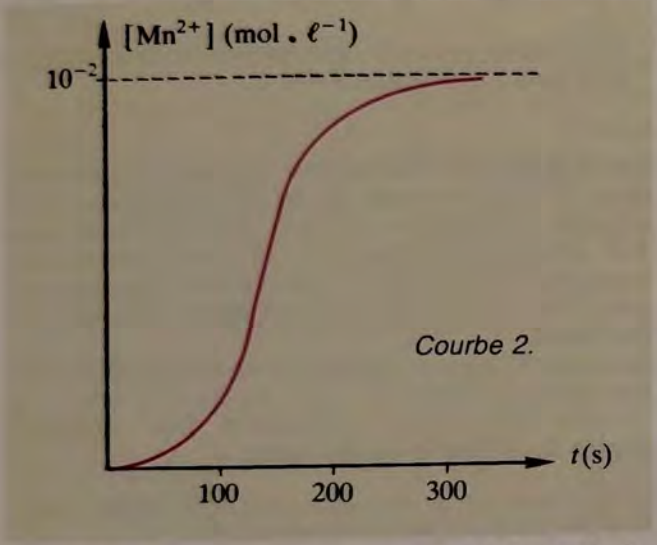
c) Déterminer graphiquement cette vitesse à $t = 50$ s.

d) Vers quelle limite la concentration en ions Cr^{3+} tend-elle ?

e) Interpréter qualitativement les variations de la vitesse de formation des ions Cr^{3+} au cours du temps.

2° La courbe 2 représente les variations de la concentration en ions Mn^{2+} lors de la réaction entre 50 cm^3 de la solution de permanganate de potassium et 50 cm^3 de la solution d'acide éthanedioïque, à 10 °C :

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2C_2O_4 + 6\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 14\,H_2O\ .$$



Courbe 2.

Interpréter qualitativement les variations de la vitesse de formation des ions Mn^{2+} au cours du temps.

Corrigé.

12 A B — *Dismutation du peroxyde d'hydrogène.*

1° Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant conjugué de l'eau. Il peut aussi jouer le rôle de réducteur conjugué du dioxygène. Écrire les demi-réactions correspondant à ces deux couples. Sachant que pour les couples O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O , les potentiels standard sont respectivement + 0,68 V et + 1,77 V, écrire le bilan de la réaction *naturelle* entre ces deux couples.

2° L'eau oxygénée est dite à x volumes si 1 ℓ de solution libère, par dismutation, x ℓ de O_2 (dans les C.N.T.P.). Quelle masse de peroxyde d'hydrogène 1 ℓ d'une eau oxygénée à 110 volumes contient-il ?

3° On réalise la dismutation catalytique du peroxyde d'hydrogène dans un ballon maintenu à température constante. À l'instant pris pour origine, on verse, dans le ballon contenant déjà le catalyseur, la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour que la solution ait un volume de 1 ℓ et une concentration de 1 $mol.\ell^{-1}$. Le volume V de dioxygène dégagé est mesuré à pression constante.

On obtient les valeurs suivantes :

t (h)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
V (ℓ)	2,51	4,53	5,86	7,37	8,36	9,16
t (h)	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	10,0
V (ℓ)	10,30	11,02	11,41	11,59	11,80	11,91

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire du gaz parfait est égal à 24,00 ℓ . Déduire des mesures ci-dessus la concentration résiduelle C_r en peroxyde d'hydrogène, à la date t. Tracer sur du papier millimétré la courbe $C_r = f(t)$. Déduire de la courbe la valeur de la vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène à l'instant de date $t_1 = 3$ h .
La comparer à la vitesse volumique moyenne de disparition du peroxyde d'hydrogène entre l'instant origine et celui de date t_1 .

4° Dans les conditions de l'expérience, la relation :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k\,.\,[H_2O_2]$$

est vérifiée pour $k = 1{,}28\,.\,10^{-4}\ s^{-1}$. Utiliser cette relation pour vérifier la valeur trouvée au *3°*.

Corrigé.

13 A C — *Polymérisation de l'éthylène.*

Dans le procédé de polymérisation de l'éthylène à haute pression, l'éthylène est polymérisé en présence de peroxyde, selon le mécanisme décrit ci-dessous.
La température du milieu étant assez élevée, le peroxyde subit une thermolyse :

$$X{-}O{-}O{-}X \longrightarrow 2\,XO^\bullet$$

Puis :

$$XO^\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow XOCH_2CH_2^\bullet \text{ (noté } R_1^\bullet)$$

$$XOCH_2CH_2^\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow XO(CH_2)_3CH_2^\bullet \text{ (noté } R_2^\bullet)$$

$$R_k^\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R_{k+1}^\bullet$$

Enfin :

$$R_m^\bullet + R_n^\bullet \longrightarrow P_{m+n}$$

$R_k^\bullet$ désigne une entité comportant k fois le motif $CH_2{-}CH_2$ et P_{m+n} désigne une molécule stable comportant $m + n$ motifs $CH_2{-}CH_2$.

1° Quels sont les intermédiaires réactionnels mis en jeu ? Quelles sont les espèces radicalaires ?

2° Peut-on considérer que cette réaction est une réaction en chaîne ? Justifier.

3° Comment peut-on expliquer que les molécules de polymère n'aient pas toutes le même nombre de motifs ?

4° Peut-on considérer que le peroxyde catalyse la réaction de polymérisation ? Justifier.

www.biblio-sciences.org

14 A B — Menace sur l'ozone stratosphérique ?

Les fréons sont des chlorofluoroalcanes utilisés comme gaz vecteurs dans les aérosols et comme fluides frigorifiques dans les réfrigérateurs et les climatiseurs.

1° L'un des fréons le plus utilisé est le fréon 12, ou dichlorodifluorométhane. Quelle est sa formule ? Calculer sa densité par rapport à l'air.

2° Les énergies des liaisons C—Cl et C—F sont respectivement égales à 328 et 485 kJ . mol^{-1} . La lumière visible peut-elle provoquer la rupture de ces liaisons ? Quelle est la longueur d'onde maximale pouvant provoquer la rupture de la liaison C—Cl ? de la liaison C—F ? Que pensez-vous de la stabilité du fréon 12 au voisinage du sol ?

3° À cause de l'agitation désordonnée qui règne dans les gaz, certaines molécules de fréon s'élèvent dans l'atmosphère. Expliquer pourquoi leur photolyse devient alors possible.

4° Les atomes de chlore produits peuvent réagir avec les molécules d'ozone qui forment une couche protectrice située entre 20 et 25 km d'altitude. Le mécanisme de la réaction est le suivant :

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow {}^{\bullet}ClO + O_2$$
$$\text{photon} + O_3 \longrightarrow {}^{\bullet}O^{\bullet} + O_2$$
$${}^{\bullet}ClO + {}^{\bullet}O^{\bullet} \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Quel est le bilan de ces trois étapes ? Montrer que les atomes de chlore jouent le rôle de catalyseur de la réaction.

Corrigé.

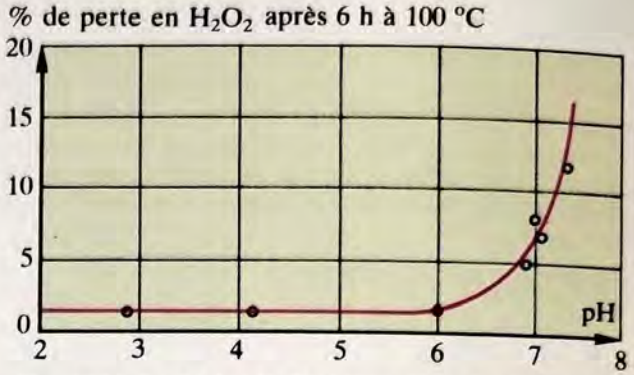
15 A B C — Stockage de l'eau oxygénée.

Les producteurs d'eau oxygénée (Interox, Air liquide...) fournissent une documentation sur les caractéristiques d'emploi et de stockage de ce produit. En voici un extrait :

« Dans des conditions normales de stockage et de manutention, les solutions industrielles sont très stables.
La perte en oxygène est influencée par de nombreux facteurs : la température ; le pH ; la présence de certains métaux et de leurs sels, celle de poussières minérales ou organiques ; les aspérités du réservoir ; les rayons ultraviolets ; les enzymes... Cette décomposition se produit selon la réaction exothermique suivante :

$$H_2O_2(liq.) \longrightarrow H_2O(liq.) + \frac{1}{2} O_2\,(gaz)\ .$$

L'action, même involontaire, de certains de ces facteurs peut engendrer une décomposition violente qui, dans certains cas, se manifeste à retardement.
Il a été démontré que des solutions de peroxyde d'hydrogène stockées à la température ambiante se conservent avec une perte en « oxygène actif » inférieure à 1 % par an, tandis que ces mêmes solutions maintenues à 100 °C perdent jusqu'à 2 % d'oxygène en 24 heures.
Certains auteurs estiment que la vitesse de décomposition du peroxyde est 2,2 fois plus élevée, chaque fois que la température du produit s'accroît de 10 °C.



Influence du pH sur la décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 400 g . ℓ^{-1}.

La plupart des matériaux utilisés couramment dans la construction de cuves (acier, cuivre et alliages...) exercent, par leur activité de surface, une action catalytique sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Cette action est d'autant plus forte que la surface des matériaux est plus rugueuse.
Il est extrêmement important de ne pas assembler des métaux différents, afin de ne pas créer des couples électriques entraînant une corrosion rapide du métal le moins noble. »

1° Commenter la première phrase du texte. S'agit-il à proprement parler de *stabilité* ?

2° Calculer le n.o. de l'élément oxygène dans H_2O_2 , H_2O et O_2 , et montrer que la réaction de décomposition est bien une réaction d'oxydoréduction. Identifier les couples rédox mis en jeu et écrire les demi-réactions correspondantes. Cette réaction est-elle *naturelle ?* Est-elle totale ?

3° Quels sont les facteurs cinétiques de la décomposition de H_2O_2 ?

4° Expliquer pourquoi la réaction peut ne se manifester qu'à retardement. Pourquoi risque-t-elle de devenir violente ?

5° Calculer la vitesse moyenne de décomposition d'une solution de H_2O_2 à 400 g . ℓ^{-1}, à 20 °C, puis à 100 °C.
Les résultats obtenus sont-ils compatibles avec la phrase : « Certains auteurs... s'accroît de 10 °C » ?

6° Commenter le graphe fourni. Peut-on dire que les ions H_3O^+ sont des catalyseurs de la décomposition de H_2O_2 ?

7° Comment la rugosité de la surface peut-elle intervenir ?

8° Expliquer la dernière phrase du texte. Décrire ce qui se passerait dans le cas d'une soudure fer-cuivre.

www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

- Écrire la relation à l'équivalence en utilisant les quantités de matière d'électrons.
- Utiliser la mémoire de sa calculatrice pour le facteur numérique permettant de calculer $[H_2O_2]$ à partir de V.

1 L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) H_2O_2 se décompose spontanément mais lentement selon la réaction :

$$2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O\,.$$

1° On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction dans le cas de la catalyse par les ions Fe^{3+}.

a) Qu'entend-t-on par catalyseur ?

b) On effectue des prélèvements du mélange réactionnel échelonnés dans le temps. On y dose immédiatement H_2O_2 restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$. On opère en milieu acide : MnO_4^- (couleur rose) est réduit en Mn^{2+} (incolore) par H_2O_2. On verse la solution de permanganate jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante. Écrire et équilibrer l'équation de la réaction de MnO_4^- sur H_2O_2. On donne le couple oxydo-réducteur de H_2O_2 qui intervient dans cette réaction :

$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-\,.$$

2° À chaque essai, on opère sur $V_0 = 10\ m\ell$ de prélèvement et on utilise $V(m\ell)$ de solution de permanganate de potassium de concentration $C = 1{,}5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot \ell^{-1}$.

t(s)	0	230	390	570	735	910	1055
$V(m\ell)$	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55

a) Exprimer la concentration $[H_2O_2]$ restant avant dosage en fonction de C, V et V_0. Tracer la courbe donnant $[H_2O_2]$ en fonction du temps.

Échelles : 1 cm $\longleftrightarrow$ $5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot \ell^{-1}$; 1 cm $\longleftrightarrow$ 100 s.

b) En déduire la vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 à $t = 0$.

c) On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ le temps nécessaire à la disparition de la moitié du H_2O_2 présent à $t_0 = 0$. Déterminer $t_{1/2}$ pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Calculer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 entre $t = 0$ et $t_{1/2}$.

(*Sujet du Bac C*, Amérique du Sud 1987.)

2 **1°** On considère la réaction chimique suivante :

$$H_2 + I_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HI\,.$$

Les trois corps (dihydrogène, diiode, iodure d'hydrogène) sont à l'état gazeux dans les conditions de l'expérience.
La réaction est endothermique dans le sens 1.
On étudie en fonction du temps la variation de la concentration molaire volumique de l'iodure d'hydrogène.

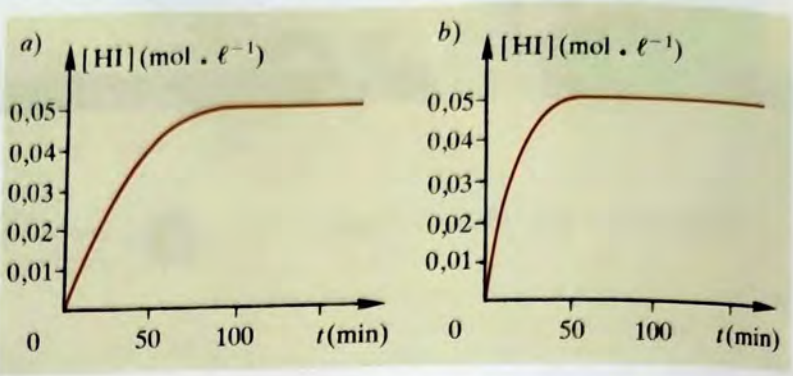
www.biblio-sciences.org

Conseils de résolution

Le programme de la section D' diffère légèrement de celui des sections C, E et D. Pour résoudre ce problème, il faut donc savoir que :

- une augmentation de température déplace un équilibre chimique dans le sens de la réaction endothermique ;
- la composition de l'état d'équilibre dépend de la composition initiale.

Les résultats obtenus permettent d'établir la courbe *a*) :



a) Préciser ce qu'est une « réaction endothermique ».

b) Définir la vitesse instantanée de formation d'un corps.

c) Déterminer la vitesse de formation de l'iodure d'hydrogène aux temps $t_1 = 50$ min et $t_2 = 150$ min en indiquant la méthode utilisée.

d) À partir de quelle date t_0, l'équilibre chimique est-il atteint ?

2° On effectue la même réaction en modifiant l'une des conditions de l'expérience. On établit la courbe *b*).

Examiner chacune des propositions suivantes et indiquer, dans chacun des cas, si les conditions expérimentales proposées permettent d'expliquer la figure *b*). Justifier les réponses.

***Proposition* A :** La seconde expérience a été réalisée à une température supérieure à celle de la première.

***Proposition* B :** La seconde expérience a été réalisée en présence d'un catalyseur.

***Proposition* C :** Pour réaliser la seconde expérience, on a augmenté la concentration initiale en dihydrogène ou en diiode.

(*Sujet du Bac D'*, 1986.)

Conseil de résolution

- Se rappeler que, en phase gazeuse, les centres actifs sont très souvent des espèces radicalaires.

3 Dans un certain domaine de température et de pression, la décomposition de l'éthanal est une réaction simple :

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO.$$

Mais, en général, elle constitue une réaction complexe que l'on peut interpréter par le mécanisme suivant :

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_3^{\bullet} + CHO^{\bullet} \quad (1)$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CO^{\bullet} + CH_4 \quad (2)$$

$$CH_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + CO \quad (3)$$

$$CHO^{\bullet} + CH_3CHO^{\bullet} \longrightarrow CH_3CO^{\bullet} + CO + H_2 \quad (4)$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6. \quad (5)$$

1° Expliquer ce qui distingue une réaction simple d'une réaction complexe.

2° Quels sont les centres actifs dans le mécanisme ci-dessus ?

(*Sujet du Bac C*, 1988.)

www.biblio-sciences.org

Réponses aux exercices et rubriques Prébac

Chapitre 1 (*pp.* 16 à 18)

2 *a*) Éthyl-2 butanol-1.
b) Diméthyl-2,2 phényl-4 pentanol-3.
c) (Méthyl-3 phényl)-1 éthanol.
d) Éthyl-2 propanediol-1,3.
e) Diméthyl-3,5 cyclohexanol.
f) Pentanetriol-1,3,4.

3 Vraies : *b*), *c*), *e*), *f*).

6 *1°* Méthyl-3 pentène-2 (Z et E) et éthyl-2 butène-1. Alcool minoritaire correspondant respectivement : méthyl-3 pentanol-2 ; éthyl-2 butanol-1.
2° Méthyl-3 pentène-1.
3° Un alcool primaire (sauf l'éthanol) est toujours minoritaire par rapport à l'alcool de classe supérieure obtenu simultanément.

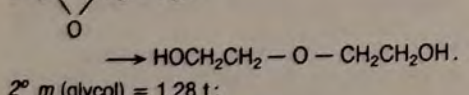
7 *1°* B : $C_4H_{10}O$; butanol-1 ; butanol-2 ; méthyl-2 propanol-1 ; méthyl-2 propanol-2.
2° Butanol-2.
3° A et A' : butène-2 (Z et E).
4° Butène-1.

9 Voir *cours*, *p.* 13 ; $M = 108\ g.mol^{-1}$;
C_7H_8O ;  : phényl méthanol.

10 Éthylène : 0,6 mol ;
oxyde de diéthyle : 0,2 mol ; eau éliminée : 0,8 mol.

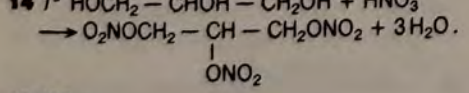
12 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ CH_3CH_2OH$.
2,75 mol d'éthanol formé ; 0,29 mol de glucose non transformé.

13 *1°* Voir *cours*, *p.* 14, et :



$2\ H_2C-CH_2 + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$.

2° m (glycol) = 1,28 t ;
m (diéthylèneglycol) = 135 kg.

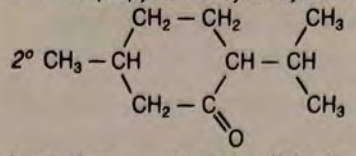
14 *1°* 

$HOCH_2-CHOH-CH_2OH + HNO_3 \longrightarrow O_2NOCH_2-CH(ONO_2)-CH_2ONO_2 + 3\ H_2O$.

2° 405 g.
3° $4\ O_2NOCH_2-CHONO_2-CH_2ONO_2 \longrightarrow 12\ CO_2 + 10\ H_2O + 6\ N_2 + O_2$,
4° 3,19 mol de gaz. *5°* $P_{max} \approx 1\ 200$ bars.

Chapitre 2 (*pp.* 30 à 33)

2 *a*) Méthyl-2 propanal.
b) Octanone-3.
c) Méthyl-4 benzaldéhyde.
d) Méthyl-2 cyclohexanone.
e) Diéthyl-3,3 pentanone-2.
f) Butanedial.

5 *1°* Isopropyl-2 méthyl-5 cyclohexanol (3C*).
2°  :

la menthone, par oxydation d'alcool secondaire en cétone, voir *cours*.
3° Schiff : négatif ; D.N.P.H. : positif.
4° $P = \frac{n(\text{produit})}{n_i(\text{réactif})} \times 100 = 84,4\ \%$.

6 *1°* A : $C_6H_5CH_2OH$: phényl méthanol ; primaire.
2° B : C_6H_5CHO : benzaldéhyde.
3° C : acide benzoïque ; réaction photochimique ; exemple : chloration du méthane.

9 *1°* A : alcool primaire saturé linéaire.
2° $M_A = 74\ g.mol^{-1}$; A : butanol-1.

10 Réaction : voir *cours* ; $v = 55,5\ cm^3$.

11 *1°* Indétermination pour C et D, car on ne sait pour lequel d'entre eux l'oxydant a été introduit en excès.
2° Obtention d'un miroir d'argent : voir *cours*.
3° A : propanol-1 ; B : propanol-2 ; C : propanal ; D : acide propanoïque ; E : propanone ; oxydation de A en D : voir *cours*.
4° $A + D \rightleftharpoons CH_3CH_2COO(CH_2)_2CH_3 + H_2O$
propanoate de propyle.

13 *1°* Dépôt d'argent métallique.
2° Gratter les parois du récipient mais aussi, éventuellement, filtrer la solution pour récupérer le métal argent en suspension.
3° Combustion (oxydation totale) ; formation de l'ion complexe $Ag(NH_3)_2^+$; oxydoréduction.
4° $C_6H_{12}O_6 + 2\ Ag(NH_3)_2^+ + 3\ OH^- \longrightarrow C_6H_{11}O_7^- + 2\ Ag + 4\ NH_3 + 2\ H_2O$.
5° $m_{glucose} = 83,4$ g.

14 *1°* $M_A = 56\ g.mol^{-1}$; C_4H_8 ; butène-1.
2° B : butanol-2 majoritaire ; C : butanol-1.
3° $C_2H_5CHOHCH_3 \longrightarrow C_2H_5COCH_3 + H_2$.
B' : butanone ; de même pour C' : butanal ; absence d'air pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.
4° $n'_B + n'_C = 0,5$ mol dans 1/20e du mélange initial.
5° Réaction : voir *cours* ; $n'_C = 0,05$ mol dans la moitié du mélange initial.
6° $n_C = 0,1$ mol ; $n_B = 9,9$ mol.

15 1° $3\ C_2H_5OH + 2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H_3O^+ \longrightarrow 3\ CH_3CO_2H + 4\ Cr^{3+} + 27\ H_2O$.
$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H_3O^+ \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 21\ H_2O$.
$n\ (Cr_2O_7^{2-}$ dosés$) = 2,63 . 10^{-3}$ mol.
$n\ (Cr_2O_7^{2-}$ initiaux$) = 4 . 10^{-3}$ mol.
2° $n\ (C_2H_5OH$ échantillon$) = 2,05 . 10^{-3}$ mol ;
$n'\ (C_2H_5OH$ vin utilisé$) = 2,05 . 10^{-2}$ mol ;
$C\ (C_2H_5OH$ dans le vin$) \approx 2\ mol.\ell^{-1}$.
3° Environ 12°.

Chapitre 3 (*pp.* 56 à 61)

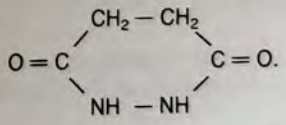
2 *a*) Acide phényl-2 éthanoïque.
b) Acide méthyl-3 butanoïque.
c) Chlorure d'hexanoyle.
d) Chlorure de benzoyle.
e) Octanoate de décyle.
f) Anhydride butanoïque.
g) Anhydride phtalique.
h) Benzamide.
i) N-phényl propanamide.

5 $V = 22\ \ell$.

6 *1°* $C_nH_{2n+1}COOH$.
2° B : méthanol (primaire).
3° $A + B \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}COOCH_3 + H_2O$.
$n = 2$; l'ester est le propanoate de méthyle, l'acide A est donc l'acide propanoïque.
4° CH_3CH_2COCl ; $A + B$ réaction lente conduisant à un état d'équilibre chimique alors que $C + B$ réaction totale et relativement rapide.

8 *1°* Anhydride éthanoïque $(CH_3CO)_2O$;
$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$.
2° A : $(CH_3CO)_2O$; B : $(CH_3CH_2CO)_2O$;
C : $CH_3-CO-O-OC-CH_2CH_3$,
$C + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + C_2H_5COOH$
$C + CH_3OH \longrightarrow C_2H_5COOCH_3 + CH_3COOH$.
3° $CH_3COONa + CH_3CH_2COCl \longrightarrow C + NaCl$
ou $CH_3CH_2COONa + CH_3COCl \longrightarrow C + NaCl$.

10 *1°* Oxydation du propanol-1 en acide propanoïque par les ions dichromate en milieu acide, puis passage au chlorure de propanoyle à l'aide de $SOCl_2$ ou PCl_5, enfin réaction avec NH_3.
2° A : $CH_3CH_2CONH_4$ transformé à 67,4 % ;

11 

12 *1°* $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$;
$(CH_3)_2CHCOOCH_3$; $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$;
$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$; $CH_3COOCH(CH_3)_2$;
$HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$; $HCOOCH_2CH(CH_3)_2$;
$HCOOC(CH_3)_3$; $HCOOCHCH_2CH_3$ (avec CH_3 en ramification).
2° A : $HCOOC(CH_3)_3$, car libère à l'hydrolyse un alcool tertiaire.
3° D : propanone ; C : propanol-2 (secondaire) ; B : $CH_3COOCH(CH_3)_2$; C' : propanol-1 (primaire).

13 *1°* *a*) Vrai.
b) Faux ; on obtiendrait de l'éthanoate de propyle.
c) Vrai.
d) Faux ; n_{ester} nécessairement inférieur à n_{alcool} initial. *e*) Vrai. *f*) Vrai.
2° Chlorure de propanoyle et éthanol ;
m(ester) = 51 g.

www.biblio-sciences.org

14 *1°* $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$;
E : $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$; *E* est un ester.
2° a) Pour accélérer la réaction. *b)* Catalyseur. *c)* $m_E = 31{,}3$ g ; $m'_E = 48{,}8$ g par transformation totale de l'alcool à l'aide d'un excès de chlorure d'éthanoyle, par exemple.

15 *1°* *W* : $(CH_3CO)_2O$; *X* : CH_3COOH ;
Y : CH_3COCl ; *Z* : NH_3.
2° L'alcool ayant une température d'ébullition inférieure à celle de l'ester, si l'on veut recueillir l'ester en premier lors de la distillation, il faut que tout l'alcool ait disparu ; donc, il faut l'avoir introduit en défaut par rapport à l'anhydride d'acide. La distillation s'effectue alors à 101,6 °C ; dispositif expérimental : voir *schéma, p.* 54.

17 *1° a)* $CH_3COOH + CH_3(CH_2)_4OH \rightleftharpoons CH_3COO(CH_2)_4CH_3 + H_2O$
l'ester est l'éthanoate de pentyle.
b) $n_1 = 0{,}33$ mol ; % estérifié = 66 % ; état d'équilibre, car estérification et hydrolyse se compensent exactement.
c) $n_2 = 0{,}46$ mol ; % alcool estérifié = 92 % ; % acide estérifié = 23 %.
d) Le pourcentage estérifié est accru pour le réactif introduit initialement en défaut.
2° a) Chlorure d'éthanoyle et anhydride éthanoïque. *b)* Voir *cours*. *c)* 100 %.

19 $C_6H_5CH_2OH$ oxydé en C_6H_5COOH puis estérification de $C_6H_5CH_2OH$ par cet acide (ou éventuellement le chlorure d'acyle correspondant).

20 *1°* 18 triesters différents ; en notant les chaînes des trois acides gras respectivement P, O et L, les positions de ces chaînes sur le triester $RCOO-CH_2-\underset{\displaystyle OOCR'}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OOCR''$ sont alors :
PPP ; PPO ; POP ; PPL ; PLP ; OOO ; OOP ; OPO ; OOL ; OLO ; LLL ; LLP ; LPL ; LLO ; LOL ; POL ; PLO ; LPO.
2° Cours.
3° $m_{savon} = 103{,}2$ g ; $m_{glycérol} = 10{,}7$ g.

21 *1°* Groupe carboxyle — COOH ;
A : acide méthyl-2 propanoïque ; *E* : acide butanoïque.
2° Ester — COO — ; *B* : $(CH_3)_2CHCOOR$;
C : $R'COOCH_2CH(CH_3)_2$.
3° *F* : $CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$:
éthyl-2 hexanol-1
D.O.P. : $CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OOC$ $CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OOC$

23 1 : acide propanoïque ; 2 : butanol-1 ; 3 : anhydride propanoïque ; 4 : propanol-1 ; 5 : acide propanoïque ; 6 : propanoate de propyle ; 7 : butanol-1 ; 8 : propanoate de sodium ; 9 : propanoate d'ammonium ; 10 : propanamide ; 11 : chlorure de propanoyle ; 12 : N-phényl propanamide.

Chapitre 4 (*pp.* 80 à 82)

1 *1°* Polyaddition : 1, 2, 3, 5, 6, 7.
Polycondensation : 4, 8.
2° (1) : $CH_3-CH=CH_2$; (2) : $CH_2=CCl_2$;
(3) : $CH_2=CH(OCOCH_3)$; (5) : $CH_2=CH(OH)$;
(6) : $CF_2=CF_2$; (7) : $CH_2=CH(COOCH_3)$;
(4) : HOOC —  — COOH
$+ HOCH_2-(CH_2)_2-CH_2OH$;
(8) : H_2N —  — $NH_2 + HOOC$ — — COOH.

3 *1°* Monomère et polymère de polyaddition ont même composition.
2° $C_2H_2Cl_2$.
3° $CCl_2=CH_2$; ClHC = CHCl Z et E.
4° $-CCl_2-CH_2-$; polychlorure de vinylidène, P.V.D.C.

4 *1°* $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$;
HOOC —  — COOH.
2° $-C(=O)-$  $-C(=O)-O-(CH_2)_4-O-$.
3° Polytéréphtalate de butylène P.B.T.P.

7 *1°* $-C(=O)-$  $-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O-$.
2° Saponification ; risque de dégradation des fibres textiles par saponification.
3° $-CH_2-CH(OCOCH_3)-$; fonction ester ; non, c'est un composé de polyaddition.
4° Saponification des groupes ester.

9 *1°* $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$;
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$;
$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-$.
P.A. 4 – 6 : polyamide dont les monomères ont, l'un 4 atomes de carbone, l'autre 6.
2° $N\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv N$;
$H-C\equiv N + CH_2=CH-C\equiv N \longrightarrow N\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv N$.
$N\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv N + 4\,H_2 \longrightarrow H_2N-(CH_2)_4-NH_2$.
3° $-CH_2-CH(CN)-$; risque de dégagement de cyanure d'hydrogène HCN poison.

11 *1°* $-CH_2-CHCl-$. *2°* $m \approx 526$ g.
3° $m \approx 39\,420$ tonnes.
4° 0,35 % de la pollution acide est due à la combustion des bouteilles en P.V.C.

12 *1°* (1) : éthylène : $CH_2=CH_2$; (2) : dichloro-1,2 éthane : CH_2Cl-CH_2Cl ; (3) : chlorure de vinyle : $CH_2=CHCl$; (5) : styrène : $C_6H_5-CH=CH_2$; (4) : polychlorure de vinyle ; $-CH_2-CHCl-$; P.V.C. ; (6) : polystyrène ; $-CH_2-CH(C_6H_5)-$; P.S.
2° (7) : cyclohexane C_6H_{12} (cyclane) ;
(9) : hexanedioate d'ammonium :
$NH_4^+{}^-OOC-(CH_2)_4-COO^-NH_4^+$;
(10) : hexanediamide
$H_2N-CO-(CH_2)_4-CO-NH_2$ (diamide) ;
(11) : hexanediamine $H_2N(CH_2)_6NH_2$ (diamine) ;
(12) : polyamide-6,6 ; P.A. 6,6.
3° Mélange O_2 + HCl (oxychloration). Craquage.

Chapitre 5 (*pp.* 101 et 102)

1 Molécules polaires : HBr ; NH_3 ; CH_3Cl, dichlorométhane.

2 NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FePO_4$; $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$.

3 *1°* $pOH = -\log[OH^-]$.
2° $pK_e = pOH + pH$. *3°* $pOH = 11$.

4 $2\,NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$;
$2\,C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$.

5 $pH = \frac{1}{2}pK_e = 6{,}8$. Neutre (pH = 6,8) ; acide (pH < 6,8) ; basique (pH > 6,8). La salive est basique.

7

H_3O^+ (mol . ℓ^{-1})	OH^- (mol . ℓ^{-1})	pH	nature
4.10^{-10}	$2{,}5.10^{-5}$	9,4	basique
$2{,}2.10^{-13}$	$4{,}5.10^{-2}$	12,7	basique
$2{,}5.10^{-3}$	4.10^{-12}	2,6	acide
$6{,}2.10^{-9}$	$1{,}6.10^{-6}$	8,2	basique
$5{,}5.10^{-13}$	$1{,}8.10^{-2}$	12,3	basique
$2{,}5.10^{-8}$	4.10^{-7}	7,6	basique
$8{,}6.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-9}$	5,1	acide
$3{,}2.10^{-12}$	$3{,}2.10^{-3}$	11,5	basique

8 *1°* pH = 3,8 : jaune d'alizarine et rouge de méthyle.
2° pH = 9,2 : rouge de crésol et rouge d'alizarine.

10 *1°* $pH(T) = \frac{pK_e(T)}{2}$. *2°* pH $\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite.
3° pH = 6,7 pour $t \approx 45$ °C ; à 15 °C pH = 7,2.

11 *1°* $pK_e = 12{,}6$; donc solution basique.
2° $pH = 12{,}6 + \log[OH^-] = 9{,}3$.
3° $[OH^-] = 10^{-(pK_e - pH)} \approx 1{,}3.10^{-8}$ mol . ℓ^{-1}.

14 *1°* $V(Ca(NO_3)_2) = 125$ mℓ ;
$V(KNO_3) = 100$ mℓ ; $V(KCl) = 200$ mℓ ;
$m(MgCl_2, 6\,H_2O) = 40{,}7$ g.
2° $[Cl^-] = 0{,}6$ mol . ℓ^{-1}.
3°
$2[Ca^{2+}] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] = [Cl^-] + [NO_3^-] = 0{,}85$ mol . ℓ^{-1}.

Chapitre 6 (*pp.* 111 et 112)

2 Il suffit de diluer 100 fois l'eau polluée.

3 *1°* $n_o(HCl) = \frac{PV}{RT} \approx 3.10^{-2}$ mol. *2°* $pH \approx 1{,}3$.

4 *1°* Il suffit de mélanger 0,4 ℓ de solution avec 1,6 ℓ d'eau distillée. *2°* $V(HCl) \approx 49$ mℓ.

5 *1°* $V(eau) \approx 950$ mℓ.
2° $m(NaOH) \approx 2.10^{-2}$ g.

www.biblio-sciences.org

6 $pH_B = 2,3$; $pH_C \approx 1,95$; $pH_D \approx 2,05$; d'où *C*, *D*, *A*, *B*.

9 *1°* $[H_3O^+]_B = 5,4 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ; $pH_B \approx 3,3$. *2°* pH ≈ 3,45.

10 *1°* pH ≈ 12,3. *2°* pH ≈ 11,4.

11 *1°* $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$.
2° $C = 1,35 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
$[OH^-] = 2,7 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}. pH(*A*) = 12,45.
3° pH(*B*) ≈ 11,7.

12 *1°* $C \approx 11,3$ mol · ℓ^{-1}. *2°* $V \approx 44,2$ mℓ.

13 *1°* $V \approx 60$ mℓ.
2° $H_2SO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3O^+ + SO_4^{2-}$.
3° $V(B) \approx 7,9$ mℓ ; $V(C) \approx 12,5$ mℓ.
4° pH ≈ 1,25.

Chapitre 7 (*pp.* 131 à 134)

1 *1°* Voir *tableau* 19, *p.* 128.
2° $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$; $HCOOH/HCOO^-$; $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$; HF/F^- ; HCl/Cl^- ; $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$.
3° Les acides ou bases forts sont soulignés.

3 *1°* Voir *tableau* 19, *p.* 128.
2° CO_2/HCO_3^- ; HCO_3^-/CO_3^{2-} ; H_3O^+/H_2O ; H_2O/OH^- ; $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$; HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} ; $H_3PO_4/H_2PO_4^-$; H_2S/HS^- ; HS^-/S^{2-} ; SO_2/HSO_3^- ; HSO_3^-/SO_3^{2-} ; $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$; $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$; H_2SO_4/HSO_4^- ; HSO_4^-/SO_4^{2-}.
3° Les acides ou bases forts sont soulignés.

6 Seuls HCO_3^-, SO_4^{2-} et F^- réagissent avec l'eau :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons OH^- + CO_2 ;$$
$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HSO_4^- ;$$
$$F^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HF.$$

7 *1°* KNO_3 ; KCN ; Na_2CO_3 ; NH_4Br ; CaF_2 ; CH_3COONH_4.
2° (A) : neutre ; (B), (C) et (E) : basique ; (D) : acide ; (F) : pas de réponse immédiate.

8 *1°* Ca^{2+} ; O^{2-}. *2°* $O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\ OH^-$; couples OH^-/O^{2-} et H_2O/OH^-.
3° OH^- est amphotère.

9 *1°* $CaC_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$.
2° $C_2^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow C_2H_2 + 2\ OH^-$; oui.

11 *1°* Réaction rédox entre les couples H_2/H^- et H_2O/H_2 et réaction acido-basique entre les couples H_2/H^- et H_2O/OH^-.
2° Le dihydrogène est ici un amphotère rédox et un acide.

12 *1°* $HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$.
2° $[H_3O^+] = [ClO_4^-] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ; pH ≈ 1,8 ; $[OH^-] = 6,25 \cdot 10^{-13}$ mol · ℓ^{-1}.
3° $V = 62,5$ mℓ prélevées avec une éprouvette graduée.

13 *1°* Voir *cours*, *p.* 12.
2° $[C_2H_5O^-] \approx 0,2$ mol · ℓ^{-1}.
3° $C_2H_5O^- + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + OH^-$; réaction vive ; pH = 12,6.
4° $H_2O + Na \longrightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2} H_2$; pH = 12,6.

15 *1°* $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$ (R.P.).
2° pH = 11,3 : $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-12}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_2] \approx 8 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1}.
pH = 10,8 : $[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-11}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] = 6,3 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_2] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1}.
3° $n(C_2H_5NH_3^+) = 10^{-4}$ mol pour pH = 11,3 ;
$n(C_2H_5NH_3^+) \approx 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol pour pH = 10,8.
La dilution favorise l'ionisation de $C_2H_5NH_2$.

16 *1°* $C = 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_6H_5COOH] \approx [OH^-] \approx 1,3 \cdot 10^{-6}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[H_3O^+] \approx 8 \cdot 10^{-9}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_6H_5COO^-] \approx 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
0,013 % d'ions $C_6H_5COO^-$ ont capté un proton.
2° $[H_3O^+] \approx 6,3 \cdot 10^{-5}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_6H_5COO^-] = [Na^+] - [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_6H_5COOH] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1}.
50 % d'ions benzoate ont capté un proton.
$C_6H_5COO^- + H_3O^+ \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$.

17 *1°* $n(NH_3) \approx 4,1 \cdot 10^{-2}$ mol ;
$C = 5,1 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
2° $[NH_4^+] \approx [OH^-] \approx 8,9 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[H_3O^+] \approx 1,1 \cdot 10^{-11}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[NH_3] \approx 5 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
3° $[OH^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-10}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[NH_4^+] \approx [Cl^-] \approx 2 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[NH_3] \approx 3,1 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
4° $R_1 \approx 6,3 \cdot 10^{-10}$; $R_2 \approx 6,2 \cdot 10^{-10}$; $R_1 \approx R_2$.

Chapitre 8 (*pp.* 152 à 155)

1 Cl^- ; CH_2ICOO^- ; NO_2^- ; $C_6H_5NH_2$; NH_3 ; $C_6H_5O^-$; $(C_2H_5)_2NH$.

2 Ion éthanolate ; ion hydroxyde ; diméthylamine ; éthylamine ; ion éthanoate ; aniline ; ion iodure.

4 HBr ; $CHCl_2COOH$; HF ; HNO_2 ; HCOOH ; NH_4^+.

5 *1°* *b*) ; *2°* *c*).

6 *1°* Ammoniac ; ion éthanoate ; ion éthylammonium ; acide fluorhydrique.
2° HF/F^- ; CH_3COOH/CH_3COO^- ; NH_4^+/NH_3 ; $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$.

8 *1°*

NH_4^+	NH_3	13	pH
9,2	HS^-	S^{2-}	

2° NH_4^+ et S^{2-} ayant deux domaines de prédominance disjoints ne peuvent être simultanément majoritaires. *3°* Les espèces effectivement majoritaires sont NH_3, NH_4^+ et HS^-.

9 *a*) Chlorure de sodium : $n(H_3O^+)$ ↗ pH = C^{te}.
b) Chlorure d'ammonium : $n(H_3O^+)$ ↗ pH ↗.
c) Acide chlorhydrique : $n(H_3O^+)$ ↗ pH ↗.
d) Hydroxyde de sodium : $n(H_3O^+)$ ↗ pH ↘.

10 2,4 ; 7 ; 5,1 ; 8,3.

11 *1°* $pK_A = 3,9$. *2°* $pK_A = 4,9$.

14 *1°* $[A^-] \approx [H_3O^+] \approx 7,9 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[AH] \approx 9,9 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ; $pK_A = 5,2$.
$[BH] \approx [OH^-] \approx 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[B^-] \approx 10^{-1}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[H_3O^+] \approx 10^{-10}$ mol · ℓ^{-1} ; $pK_A \approx 7$.
2° AH est plus fort que BH.
3° B^- est plus forte que A^-.

16 *1°* Énol, alcool, ester.
2° $C \approx 2,1 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ; $m \approx 3,7$ g.

18 *1°* $[CH_3COOH] \approx 2 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[CH_3COO^-] \approx 8 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.
$[H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-6}$ mol · ℓ^{-1} ; $K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$.
2° $pK_A \approx 4,8$; $K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$.

19 $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{n(HCOO^-)}{n(HCOOH)} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$
$= 10^{(pH - pK_A)} = 0,63$; d'où $V = 31,5$ cm^3.

21 *2°* NH_4^+ et PO_4^{3-} ont des domaines de prédominance nettement disjoints ; ils ne peuvent être simultanément majoritaires.
3° NH_4^+, HPO_4^{2-}, NH_3.
4° $[NH_4^+] \approx 0,2$ mol · ℓ^{-1} ;
$[NH_3] \approx 0,1$ mol · ℓ^{-1}.

23 *1°* *A* : pH = 7 ; *B* ; pH = 5,9 ; *C* : pH = 13.
2° $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-13}$ mol · ℓ^{-1} ;
pH ≈ 12,7 : dilution.
3° $n_o = 10^{-2}$ mol. $n = 10^{-3}$ mol.
$C_2H_5NH_3^+ + OH^- \longrightarrow C_2H_5NH_2 + H_2O$.
4° $pK_A \approx 10,8$ (calculé à partir de pH(B) = 5,9).

24 *1°* $pK_A \approx 9,2$. *2°* $m \approx 3,1$ g.

25 *1°* $[H_3O^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[OH^-] \approx 4 \cdot 10^{-6}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[Cl^-] \approx [NH_4^+] \approx 0,1$ mol · ℓ^{-1}.
2° $[NH_3] \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}, en utilisant K_A.
$V(NH_3) \approx 56$ cm^3.

27 *1°* $K_A \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$.
2° $n(H_3O^+) \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol..
3° $[H_3O^+] \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[CH_3COO^-] \approx [CH_3COOH] \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1}.
4° $CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$.

Chapitre 9 (*pp.* 179 à 184)

1 *1°* $CH_3COOH + (CH_3)_3N \longrightarrow CH_3COO^- + (CH_3)_3NH^+$.
2° $HCit + (CH_3)_3N \longrightarrow Cit^- + (CH_3)_3NH^+$.

2 *1°* $AsbH + HCO_3^- \longrightarrow Asb^- + H_2O + CO_2$.
2° $HCit + HCO_3^- \longrightarrow Cit^- + H_2O + CO_2$.

4 *1°* $CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ HF$.
2° Réaction entre le diacide H_2SO_4 et la base F^-.
3° $m(H_2SO_4) \approx 2,78$ tonnes ;
$m(CaF_2) \approx 2,22$ tonnes.

5 *1°* $Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4$.
Réaction du diacide H_2SO_4 sur la tribase PO_4^{3-}.

www.biblio-sciences.org

$2°$ $Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H_3PO_4 + 3\ CaSO_4$.
$3°$ $m(H_2SO_4) \approx 697\,500$ tonnes.

7 $1°$ $[H_3O^+] \approx 10^{-11}$ mol.ℓ^{-1} ; $[OH^-] \approx 10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; $[K^+] \approx 8.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; $[Br^-] \approx 7.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.
$2°$ $C \approx 3{,}5.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ $V \approx 0{,}7$ cm^3. $4°$ pH $\approx 1{,}46$.

8 $1°$ $[Cl^-] \approx [NH_4^+] \approx 0{,}12$ mol.ℓ^{-1} ; $[NH_3] \approx [H_3O^+] \approx 8.10^{-6}$ mol.ℓ^{-1} ; $[OH^-] \approx 1{,}3.10^{-9}$ mol.ℓ^{-1}.
$pK_A \approx 9{,}3$. $2°$ $V = \frac{V_e}{2} \approx 25$ cm^3.

10 $1°$ $HCOOH + OH^- \longrightarrow HCOO^- + H_2O$.
$2°$ $C \approx 0{,}2$ mol.ℓ^{-1}. $3°$ $pK_A = pH\left(\frac{V_e}{2}\right) \approx 3{,}9$.

11 $1°$ $C_1 \approx 8.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; $C_2 \approx 0{,}2$ mol.ℓ^{-1}. $2°$ $pK_{A1} \approx 6{,}2$; $pK_{A2} \approx 4$.
L'acide 2 est le plus fort.

13 $1°$ $C = 5.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$2°$ $C_2H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H_3O^+$.
$3°$ $pK_A \approx 4{,}9$.

14 $1°$ $[A^-] \approx [H_3O^+] \approx 10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; $[AH] \approx 0{,}49$ mol.ℓ^{-1}.
$pK_A \approx 3{,}7$; A est l'acide méthanoïque.
$2°$ $V \approx 8{,}3$ mℓ.

16 $1°$ $C \approx \dfrac{0{,}37 \times 1190 \times 10^{-3} \times 4{,}15.10^{-3}}{0{,}5 \times 36{,}5.10^{-3}}$
$\approx 0{,}1$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ $V_E \approx 6{,}5$ cm^3 ; $pK_A \approx 10{,}3$; $C \approx 0{,}1$ mol.ℓ^{-1}.
$4°$ $pK_A \approx 10{,}3$.

17 $1°$ $C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$.
$2°$ $[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \approx 2{,}5.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; $[CH_3COOH] \approx 0{,}4$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ La solution initiale contient 0,75 mol ; 0,4 mol seulement ont été oxydées.
$4°$ Éthanal : CH_3CHO ; acide éthanoïque : CH_3COOH (voir *cours* Aldéhydes et Cétones).

18 $1°$ $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$.
$2°$ $C \approx 9.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; $pK_A \approx 9{,}2$.
$3°$ $C \approx \dfrac{0{,}89 \times 0{,}34 \times 5.10^{-3}}{17.10^{-3} \times 1}$
$\approx 8{,}9.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.

19 $1°$ $HClO + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO^-$; ion hypochlorite ClO^-.
$2°$ $V_e \approx 7{,}5$ cm^3 ; $3°$ $pK_A = pH\left(\frac{V_e}{2}\right) \approx 7{,}5$.
$4°$ À pH = 6 :
$[ClO^-] \approx [Na^+] \approx 8.10^{-5}$ mol.ℓ^{-1}.
$[HClO] \approx 2{,}9.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.
À pH = 8 :
$[ClO^-] \approx [Na^+] \approx 1{,}8.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.
$[HClO] \approx 6{,}6.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}.
$5°$ À pH = 6 : $\dfrac{[HClO]}{C} \approx 97$ %.
À pH = 8 : $\dfrac{[HClO]}{C} \approx 27$ %. Il est plus facile de rendre potable une eau à pH = 6 qu'à pH = 8.

Chapitre 10 (*pp.* 196 à 200)

1 *a*) II ; *b*) I ; *c*) III ; *d*) II.

2 $1°$ $V \approx 11{,}3$ cm^3.
$2°$ $C \approx 9{,}8.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.

4 $C \approx 9{,}7.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}, soit 0,72 g.ℓ^{-1}.

5 $1°$ Chloration des alcanes ; préparation du chlorure de vinyle ; obtention de chlorure d'acyle ; substitution du chlore sur le benzène.
$2°$ $[H_3O^+] \approx 1{,}8.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} ; pH $\approx 3{,}75$.
$3°$ $m(Ca(OH)_2) \approx 6{,}7$ g.

6 $2°$ $V_E \approx 10$ cm^3 ; $pH_E \approx 8{,}45$; $C \approx 0{,}1$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ $pK_A = pH\left(\frac{V_E}{2}\right) \approx 4{,}2$; $K_A \approx 6{,}3.10^{-5}$.
$4°$ $[H_3O^+] \approx 1{,}4.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} ; $[OH^-] \approx 7.10^{-11}$ mol.ℓ^{-1}.
$[C_6H_5COO^-] \approx [Na^+] \approx 2{,}3.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$[C_6H_5COOH] \approx 5{,}4.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; $pK_A \approx 4{,}2$.
$5°$ Phénolphtaléine.

8 $1°$ $V = 400$ cm^3. $2°$ $V = 25$ cm^3.

9 Seules *a*, *c* et *f* sont des solutions tampons.

10 $1°$ *A* : pH = 3,5 ; *B* : pH = 8,5 ; *C* : pH = 2 ; *D* : pH = 12 ; *E* : pH = 7.
$2°$ $[H_3O^+] = 1{,}3.10^{-5}$ mol.ℓ^{-1} ; $[OH^-] \approx 8.10^{-10}$ mol.ℓ^{-1}.
$[C_2H_5CO_2^-] \approx [C_2H_5CO_2H] \approx 5.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ $pK_A \approx 4{,}9$.
$4°$ *F* solution tampon ; le pH varie peu.
$5°$ 66,6 mℓ de *A* et 33,3 mℓ de *D*, ou 66,6 mℓ de *B* et 33,3 mℓ de *C*.

12 $1°$ $3 <$ pH $< 4{,}5$.
$2°$ $C_A \approx 5{,}1.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}. $3°$ $m \approx 0{,}79$ g.

14 $1°$ Présence de CO_2 dissous.
$2°$ Bleu de bromothymol ; verte.
$3°$ $[H_3O^+] \approx 10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} ; pH ≈ 4 ; effets catastrophiques. $4°$ pH $\approx 7{,}18$.

15 $1°$ $C_6H_7O_6^-$.
$2°$ $C_6H_7O_6H + H_2O \longrightarrow C_6H_7O_6^- + H_3O^+$.
$3°$ $7{,}2 <$ pH$_E < 8{,}8$.
$4°$ $n(NaOH) \approx 1{,}43.10^{-4}$ mol ; $n(AH) \approx 2{,}85.10^{-3}$ mol ; $m(AH) \approx 0{,}5$ g.
$5°$ $C \approx 1{,}42.10^{-2}$ mol.
$6°$ $pK_A \approx 3{,}5$; l'acide ascorbique est le plus fort.

17 $1°$ $CaCO_3 + H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + H_2O$.
$2°$ $C \approx 5{,}8.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$3°$ $n(NH_2SO_3H) \approx 1{,}16.10^{-2}$ mol dans 200 cm^3 ; d'où environ 94 % d'acide sulfamique.

19 $1°$ $n(HC) = 0{,}1$ mol, soit 13,8 g.
$n(NaOH) \approx 8{,}6.10^{-2}$ mol, soit 3,45 g.
$2°$ $[HC] = 4{,}4.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; $[C^-] \approx 5{,}6.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1} ; pH $\approx 6{,}3$.

20 $1°$ pH $\approx 7{,}4$.
$2°$ $HLac + HCO_3^- \longrightarrow Lac^- + CO_2 + H_2O$.
$3°$ $[HCO_3^-] = 2{,}62.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$[CO_2] \approx 2{,}2.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; pH $= 7{,}2$.

21 $1°$ $[HCO_3^-] \approx 2{,}8.10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}.
$2°$ pH $\approx 6{,}7$. $3°$ pH $\approx 7{,}3$.

Chapitre 11 (*pp.* 225 à 228)

2 $1°$ $[S_2O_8^{2-}] \approx 0$; $[I^-] \approx 200$ mmol.ℓ^{-1}.
$3°$ Quand $t \to +\infty$, $v_{I_2} \to 0$.

4 $2°$ Réaction lente et limitée. Pour t supérieur à 40 min, le système est à l'équilibre.
$3°$ $\left(\dfrac{dn(\text{ester})}{dt}\right)_{t=20\ \text{min}} \approx 11$ mmol.min^{-1}.

6 $2°$ $X = X_0 - 2\left(\dfrac{V_{O_2}}{V_m}\right)\dfrac{1}{V_{Solution}}$.
$3°$ $\bar{v}(10,20) = 1{,}42.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.min^{-1}.
$v(0) = 3{,}2.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.min^{-1}.
$v(15) = 1{,}35.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}.min^{-1}.

7 $1°$ $n_0(MnO_4^-) = 4$ mmol. Non, car le mélange est stœchiométrique et la réaction quantitative.
$3°$ $v_{dMnO_4^-}(25) = 37$ mmol.ℓ^{-1}.min^{-1}.
La vitesse croît, passe par un maximum puis décroît jusqu'à s'annuler.

8 $2°$ $\bar{v}_{fH_2}(0,1) = 0{,}26$ mmol.min^{-1} ; $\bar{v}_{fH_2}(4,5) = 0{,}03$ mmol.min^{-1}.
$3°$ $\bar{v}_{fH_2}(t_1,t_2) = \bar{v}_{dZn}(t_1,t_2)$, $\forall (t_1,t_2)$.

9 $1°$ $[OH^-]_0 = 5$ mmol.ℓ^{-1}.
$3°$ $v_0 = v_{dOH^-}(t=0) = 14.10^{-3}$ mmol.ℓ^{-1}.s^{-1}
En supposant v_{dOH^-} constante et égale à v_0 entre 0 et 300 s, on aurait :
$[OH^-](300) = [OH^-]_0 - v_0.300$
$= 0{,}8$ mmol.ℓ^{-1}.
À cette date, la composition serait :
$[OH^-] = [CH_3CO_2C_2H_5] = 0{,}8$ mmol.ℓ^{-1} ; $[CH_3CO_2^-] = 4{,}2$ mmol.ℓ^{-1}.
La composition réelle est :
$[OH^-] = [CH_3CO_2C_2H_5] = 2{,}1$ mmol.ℓ^{-1} ; $[CH_3CO_2^-] = 2{,}9$ mmol.ℓ^{-1}.
$4°$ $\bar{v}_{dOH^-}(0,300) = 9{,}7.10^{-3}$ mmol.ℓ^{-1}.s^{-1}.
$5°$ $v_{dOH^-}(300) = 6.10^{-3}$ mmol.ℓ^{-1}.s^{-1}.

11 $C = 0{,}1 \times \dfrac{10}{10 + d.t}$
(C en mol.ℓ^{-1} ; d en cm^3.s^{-1} et t en s).
$\dfrac{dC}{dt} = -\dfrac{d}{(10 + d.t)^2}$; $\dfrac{1}{V} \cdot \dfrac{dn_{MnO_4^-}}{dt} = 0$.

12 $2°$ $[OH^-](t) = \dfrac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{essai}}$.
$[RCO_2R'](t) = [OH^-](t)$.
$4°$ $\tau_{1/2} = 30$ min. Pour $t = 2\ \tau_{1/2}$, 65,6 % d'ester ont été saponifiés.

13 $1°$ $a = \dfrac{\chi_0}{C_0}$; $b = \dfrac{\chi_\infty}{C_0}$.
$2°$ $\chi = \chi_0 + \dfrac{C}{C_0}(\chi_\infty - \chi_0)$.
$3°$ $\tau_{1/2} = 15{,}2$ min.

www.biblio-sciences.org

14 *1°* $C_0 = \frac{P_0}{R \cdot T}$.
2° $[SO_2Cl_2] = C_0(1 - \alpha)$;
$[Cl_2] = [SO_2] = C_0 \cdot \alpha$.
3° $P_t = P_0 \cdot (1 + \alpha)$, d'où $\alpha = \frac{P_t}{P_0} - 1$.
5° $\frac{d[SO_2]}{dt} = -\frac{d[SO_2Cl_2]}{dt}$;
à $t = 0$, $v_{f\,SO_2} = 22{,}5\ \mu mol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}$.

Chapitre 12 (*pp.* 238 à 241)

1 *1°* $S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,S + 3\,H_2O$
$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\,SO_2 + 2\,H^+ + 4\,e^-$
$2\,S_2O_3^{2-} + 4\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,S + 2\,SO_2 + 6\,H_2O$.
2° Dans tous les cas, il y a excès d'acide et la totalité des ions $S_2O_3^{2-}$ va se dismuter.
$m_{max}(S) = 6{,}4 \cdot 10^{-2}$ g.

2 *2°* 1re exp. :
$v_0 \approx \frac{4{,}5}{8} = 0{,}56\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
2e exp. : $v_0 \approx \frac{1{,}2}{8} = 0{,}14\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
3° v_0 est proportionnelle au produit $[I^-]_0 \cdot [S_2O_8^{2-}]_0$.

3 *2°* $\overline{v} = \frac{[I_2](10) - 0}{10 - 0} = 0{,}8\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$;
$v(0) = 2{,}6\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$;
$v(10) = 0{,}38\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$;
$v(100) = 0{,}0\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
3° $v(t)$ décroît, car les concentrations instantanées en réactifs décroissent ;
$\lim_{t \to +\infty} [I_2](t) = [H_2O_2]_0$, puisque la réaction inverse est impossible et que I^- (et H_3O^+) sont en excès :
$[H_2O_2]_0 = 11{,}6\ mmol \cdot \ell^{-1}$.

4 *1°* $V \approx \frac{\pi d^2}{4} \cdot \ell = 0{,}04\ cm^3$; $m = 0{,}3$ g ;
$S \approx \pi \cdot d \cdot \ell = 1{,}6\ cm^2$; $n = 5{,}4$ mmol.
2° $1{,}17 \cdot 10^6$ grains ; $S' = 58{,}9\ cm^2$.

5 *1°* $[OH^-](t)$ { $= x \cdot 10^{-3}\ mol \cdot \ell^{-1}$ d'après la relation d'équivalence. $= [OH^-]_{(0)} - [C_2H_5OH](t)$ d'après l'équation-bilan.
$\frac{d[C_2H_5OH]}{dt}$ est maximale pour $t = 0$, car les concentrations en réactifs sont alors maximales.
$[C_2H_5OH] = 25\ mmol \cdot \ell^{-1}$ pour $t = 30$ min.
2° $\overline{v}(9{,}15) = 0{,}8\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$;
$\overline{v}(83{,}143) \approx 0{,}08\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
3° Plus faibles.

6 *1°* $\forall t$, $C + C' = C_0$.
2°

t	0	300	600	900	(min)
$\frac{dC'}{dt}$	0,7	0,25	0,085	0,035	(mmol . ℓ⁻¹ . min⁻¹)
C	200	70	25	10	(mmol . ℓ⁻¹)

3° $\frac{dC'}{dt}$ est proportionnelle à C.

7 *1°* La coloration de la solution dépend de la concentration en diiode et non de la quantité de diiode. L'expérience permet donc de comparer les vitesses volumiques de formation de I_2 dans les deux solutions.
2° Le rôle des concentrations en réactifs.
3° La différence serait plus grande, car température et concentrations agissent dans le même sens.
4° On ne peut pas répondre.

8 *2°* $\overline{v_f}(20,80) = 0{,}31\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}$.
3° $v_f(20) = 0{,}42\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}$;
$v_f(80) = 0{,}19\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}$.
4° 4,3 mmol d'acide n'ont pas réagi.
5° 1re exp. : $v_f(80) > 0{,}19\ mmol \cdot \ell^{-1}$;
2e exp. : $v_f(80) < 0{,}19\ mmol \cdot \ell^{-1}$.

12 p(sommet) = 415 mmHg ; $T_{eb} = 357$ K.
Donc l'eau bout 15° plus bas qu'à l'altitude 0 : la vitesse de cuisson est donc plus de deux fois plus petite ; la durée de cuisson est donc supérieure à 18 min : l'œuf est mollet.

Chapitre 13 (*pp.* 256 à 260)

1 • Réactions qui ne sont sûrement pas des actes élémentaires : *a*, *c*, *d*, *e*, *f*.
• Actes élémentaires : *b*, *g*.
• Espèces radicalaires : C_2H_5, Cl, NO, OH, H.

3 *2°* $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$. *3°* CH_4.

4 *1°* $(CH_3)_3C - O - N = O$.
2° RO• a pour structure $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - O^\bullet$ et peut donc bien se décomposer pour donner $^\bullet CH_3$ et $(CH_3)_2C = O$
3° Non, car aucun des intermédiaires réactionnels n'est régénéré.
$(CH_3)_3C - ONO \longrightarrow \underset{\text{propanone}}{CH_3COCH_3} + \underset{\text{nitrosométhane}}{CH_3 - NO}$.

5 *3°* Ce n'est ni un acte d'initiation ni un acte de rupture, puisque le nombre de centres actifs est conservé. Ce n'est pas une réaction de propagation, car le produit HBr n'est pas formé mais consommé : c'est une réaction **d'inhibition.**

7 *2°* $e_{Cl_2} \leqslant h \cdot \nu$.
3° $\lambda_{lim} = \frac{h \cdot c}{e_{Cl_2}} = 492{,}5$ nm ; bleu-vert.

8 *1°* α) $Cl_2 + photon \longrightarrow 2\,Cl^\bullet$.
β) $2\,Cl^\bullet + Cl_2 \longrightarrow Cl_2 + Cl_2^*$
ou $2\,Cl^\bullet + paroi \longrightarrow Cl_2$.
2° Au début de l'irradiation, le mélange ne comporte pas de radicaux $Cl^\bullet$: seule α) se produit, donc $[Cl^\bullet]$ croît mais alors β) commence à se dérouler. L'état stationnaire est atteint quand $v_\alpha = v_\beta$.
3° Après une phase transitoire, un nouvel état stationnaire s'établit où $[Cl^\bullet]$ est plus grand.

9 $6{,}02 \cdot 10^{18}$ photons = 10 µmol de photons ; 2,66J.

10 *1°* Non, car aucune réaction ne régénère les centres actifs $I^\bullet$ et $H^\bullet$.
2° $2\,HI \longrightarrow I_2 + H_2$; $\varrho = 2$.
3° $\lambda_{lim} = 398$ nm.

11 *1°* La seule réaction est :
$2I^\bullet(+\,M) \longrightarrow I_2(+\,M^*)$, donc $\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[I^\bullet]}{dt}$.
2° v_{fI_2} est proportionnelle à [Ar]. Or le mélange gazeux étant essentiellement constitué d'argon, M est presque toujours une molécule d'argon.

12 *1°* Monobromation :
$CH_4 + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + HBr$,
car il y a un fort excès de méthane.
2° Les rôles de $[CH_4]$ et de I sont mis en évidence : $v_{d\,Br_2}$ croît avec $[CH_4]$ et avec I.
3° *a*) $v_{d\,Br_2}(t = 0) = 0{,}2\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
b) $v_{d\,Br_2}(t = 0) = 0{,}1\ mmol \cdot \ell^{-1} \cdot min^{-1}$.
La vitesse est divisée par 2 quand l'intensité est divisée par 4. La vitesse sera multipliée par $\sqrt{2}$ si l'intensité est multipliée par 2.

14 *1°* Initiation : (1) ; propagation : (2), (3), (4) ; rupture : (5).
2° La paroi absorbe l'énergie libérée lors de la formation de H_2.
3° Au cours de (3) et (4), **chaque** radical qui disparaît produit **deux** radicaux qui, à leur tour, feront de même. La chaîne réactionnelle « se ramifie ».

16 1° • Dans les conditions de l'expérience et en l'absence de lumière, le mélange $H_2 + CO$ est cinétiquement inerte. Ni CO ni H_2 n'absorbent la radiation utilisée, donc le mélange éclairé reste inerte lui aussi.
• La vapeur de Hg absorbe fortement la lumière émise par une lampe à Hg : c'est le phénomène de résonance. L'énergie absorbée par les atomes de mercure est transmise aux molécules H_2 au cours de chocs inélastiques.
Le seul rôle de Hg est donc de rendre le mélange gazeux **sensible** à la radiation utilisée.
2° α, β : initiation ; γ, δ : propagation ; ε : terminaison.
3° oui.

Chapitre 14 (*pp.* 272 à 276)

1 D'après les potentiels standard, seules les réactions *2°* et *3°* sont **naturelles** et sont susceptibles d'être catalysées. Les réactions *a*) et *d*), impossibles, ne peuvent pas être catalysées.

2 *2°* Oui, puisque $E^0_{NO_3^-/NO}$ est compris entre $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ et $E^0_{H_3O^+/H_2}$.
Il faut vérifier que les réactions entre MnO_4^- et NO d'une part et NO_3^- et H_2 d'autre part sont toutes deux rapides dans les conditions de l'expérience.
3° $3\,MnO_4^- + 5\,NO + 4\,H_3O^+ \longrightarrow 3\,Mn^{2+} + 5\,NO_3^- + 6\,H_2O$;
$2\,NO_3^- + 3\,H_2 + 2\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,NO + 6\,H_2O$.

3 *2°* Non : H_3O^+ est un réactif pas un catalyseur ; il n'est pas régénéré.

5 *2°* β.

www.biblio-sciences.org

6 γ : B est un produit de la réaction, donc $[B]$ croît avec t. La réaction est autocatalysée, donc la courbe doit présenter un point d'inflexion.

7 *1°* Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre final. Donc les courbes des expériences 1 et 3 doivent admettre la même asymptote ; d'autre part $v_1(t = 0)$ doit être inférieure à $v_3(t = 0)$. 1) $\longleftrightarrow$ (β) ; 3) $\longleftrightarrow$ (γ) ; 2) $\longleftrightarrow$ (α).
2° La courbe (δ) admet la même asymptote que (α) mais sa pente à l'origine est plus forte.
3° Expérience n° 3.

8 *2°* *a)* : *a)* ; *c)* ; *f)*. *b)* : *b)* ; *e)* ; *g)*. *c)* : *d)*.

9 *1°* On fige ainsi le mélange dans l'état correspondant à l'instant de prélèvement.
3° $[I^-]_0 = 0{,}2$ mol . $\ell^{-1} = 2[S_2O_8^{2-}]_0$.
Quand $[I^-] = 0{,}1$ mol . ℓ^{-1}, $[I_2] = 0{,}05$ mol . ℓ^{-1}.
1re expérience : $\tau_{1/2} = 24$ min.
2e expérience : $\tau_{1/2} = 11$ min.
4° $\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t = 20\text{ min}}$ = 1,2 mmol . ℓ^{-1} . min^{-1} dans la 1re expérience ; = 2,0 mmol . ℓ^{-1} . min^{-1} dans la 2e expérience.

11 *1°* *a)* $Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2C_2O_4 + 8\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,CO_2 + 15\,H_2O$.
b, c) $v_{f\,Cr^{3+}}(50) = 0{,}12$ mmol . ℓ^{-1} . s^{-1}.
d) Dans le mélange initial, $H_2C_2O_4$ est en excès par rapport à $Cr_2O_7^{2-}$ donc $[Cr_2O_7^{2-}]$ tend vers 0 et $[Cr^{3+}]$ tend vers :
$2[Cr_2O_7^{2-}]_0 = 16{,}67$ mmol . ℓ^{-1}.
e) $v_{f\,Cr^{3+}}$ décroît de façon monotone ; les concentrations en réactifs décroissent : la réaction n'est pas autocatalytique.
2° $v_{f\,Mn^{2+}}$ croît, passe par un maximum puis décroît jusqu'à s'annuler : la réaction est autocatalytique.

12 *2°* $m = 333{,}9$ g.
3° $v_{d\,H_2O_2}(t_1) = -\left(\frac{d\,C_r}{dt}\right)_{t=t_1} = 0{,}11$ mol . ℓ^{-1} . h^{-1}.
$\bar{v}_{d\,H_2O_2}(0,t_1) = [C_r(0) - C_r(t_1)] \,.\, t_1^{-1}$
$= 0{,}25$ mol . ℓ^{-1} . h^{-1}.
4° $v_{d\,H_2O_2}(t_1) = 30{,}3$ mmol . m^{-3} . s^{-1},
soit 0,109 mol . ℓ^{-1} . h^{-1}.

13 *1°* $XO^\bullet$, $R_1^\bullet$, $R_2^\bullet$..., qui tous possèdent un électron célibataire et sont donc des radicaux.
2° Non, car aucun des intermédiaires réactionnels n'est régénéré.
3° La rencontre entre $R_m^\bullet$ et $R_n^\bullet$ étant aléatoire, m et n sont des entiers quelconques et leur somme aussi.
4° Le peroxyde n'est pas un catalyseur, car il subit des transformations permanentes et n'est pas régénéré. En revanche, il permet la création des premiers centres actifs et facilite ainsi la réaction : c'est un **initiateur.**

14 *1°* CCl_2F_2 ; $d = 4{,}2$.
2° et *3°* Pour C – Cl : $\lambda \leqslant 366$ nm ;
pour C – F : $\lambda \leqslant 246$ nm.
Les radiations correspondantes (U.V.) sont filtrées par la haute atmosphère et ne parviennent pas au niveau du sol, le fréon 12 est alors stable. En s'élevant, le fréon est soumis à des U.V. de plus en plus énergétiques et à partir d'une certaine altitude subit la photolyse.
4° $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$.

Banc d'essais (*p.* 34)

1 *1°* R – CHOH – CH_3 et R – CH_2 – CH_2OH.
2° B : cétone : propanone $CH_3 - CO - CH_3$; donc A : propanol-2 $CH_3 - CHOH - CH_3$.
3° Voir *cours*, *p.* 26.
4° $V = \frac{2m_A}{M_A \,.\, 6 \,.\, C} = 0{,}111\ \ell$.

2 *1°* B : alcool tertiaire ; B' : alcool primaire ; A : méthyl-2 butène-1
$m_A \approx 102$ g ; D : méthyl-2 butanal.
2° E : acide méthyl-2 butanoïque ;
dosage $\Rightarrow \frac{2{,}04}{M_E} = \frac{0{,}8}{M_{NaOH}} \Rightarrow M_E = 102$ g . mol^{-1}.

Protocoles opératoires (*pp.* 35 à 38)

1 *1°* Pipeter 20 mℓ de jus (à la **pipette jaugée**). Les mettre dans une **fiole jaugée** de 100 mℓ. Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
2° Peser 0,90 g ($5 \,.\, 10^{-3}$ mol) de glucose, les dissoudre dans une fiole jaugée de 500 mℓ.
3° Ions complexes Cu^{2+}_{tart}, milieu basique ; bleu roi foncé.
4° Cu_2O, oxyde de cuivre (I) ; rouge brique.
5° Voir *cours*, *p.* 22.
6° $C_0 \,.\, V_1 = C_A \,.\, V_2 = C_B \,.\, V_3$.
7° $C_A = 8 \,.\, 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} ;
$[glucose]_{jus} = [fructose]_{jus} = 2 \,.\, 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}.
8° Dans B, le jus est dilué 5 fois (comme dans A).
9° $C_B = 1{,}2 \,.\, 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1} ;
$[saccharose]_{jus} = 10^{-2}$ mol . ℓ^{-1}.

2 *1°* C : réfrigérant à eau ; D : fiole jaugée ; E : chauffe-ballon. *2°* B : colonne à distiller.
3° Agitation pour éviter les surchauffes locales.
4° Pour éviter l'évaporation de l'éthanol.
5° Le punch contient d'autres composés oxydables (mais peu volatils) qui seraient dosés en même temps que l'éthanol. Ces composés ne sont pas distillés.
6° Risque de projections de gouttes acides.
7° Pour éviter l'évaporation d'une partie de l'éthanol ou de l'éthanal obtenu transitoirement.
8° Voir *cours*.
9° Les 4 liquides contiennent des réducteurs : éthanol, oses (voir *protocole* 1), vitamine C, qui réduisent les ions $Cr_2O_7^{2-}$ en ions Cr^{3+} verts.
10° Une burette.
11° Réd incolore ; Ox violet.
Initialement le milieu est oxydant à cause des ions dichromate ; à la fin le milieu est réducteur (excès d'ions Fe(II) la couleur verte est celle des Cr^{3+}.
12° $Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 21\,H_2O$.
totale, rapide, à stœchiométrie bien définie.
13° $n(Cr_2O_7^{2-}$ dosés) $= 7{,}5 \,.\, 10^{-4}$ mol.
14° n(éthanol dans V_1) $\approx 2{,}48 \,.\, 10^{-3}$ mol.
n(éthanol dans 20 mℓ punch) $\approx 6{,}2 \,.\, 10^{-2}$ mol ; dans le punch, [éthanol] $\approx 3{,}1$ mol . ℓ^{-1}, soit 18°.

3 *1°* Sang : pipette jaugée de 10 cm^3 ; acide picrique : éprouvette graduée.
2° Trinitro-2,4,6 phénol ; acide : – COOH ; alcool : – OH. – OH présent dans l'acide picrique mais porté par C trigonal donc ce n'est pas un alcool mais un phénol ; pas de groupe – COOH donc ce n'est pas un acide carboxylique.
3° Montage : voir *protocole* sur le punch.
7° $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et I_2/I^- ;
$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H_3O^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 21H_2O$.
8° $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$;
empois d'amidon ou thiodène (bleu en présence de I_2) ; n_{I_2} dosés $= 4{,}1 \,.\, 10^{-4}$ mol.
9° n(éthanol dans V_2) $= 9{,}5 \,.\, 10^{-5}$ mol.
10° n(éthanol dans V_1) $\approx 2{,}4 \,.\, 10^{-4}$ mol ; alcoolémie : 1,1 g . ℓ^{-1}.

Banc d'essais (*pp.* 62 et 63)

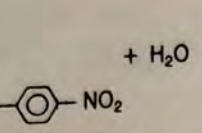
1 *2°* B : propanol-1 ; C : propanal ; A : acide propanoïque.
3° $A + B \rightleftharpoons H_2O + CH_3CH_2COOC_3H_7$; propanoate de propyle. Estérification : voir *cours*.
4° *a)* Chlorure de propanoyle : CH_3CH_2COCl.
b) $B + E \longrightarrow$ propanoate de propyle + H_2O ; réaction vive et totale.

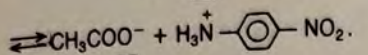
4 *1°* $CH_3CH_2COOCH_3$: propanoate de méthyle.
$CH_3COOCH_2CH_3$: éthanoate d'éthyle.
$HCOOCH_2CH_2CH_3$: méthanoate de propyle.
2° *a)* X : acide propanoïque : CH_3CH_2COOH.
Y : propanoate d'ammonium : $C_2H_5COO^-NH_4^+$.
Z : propanamide : $CH_3CH_2CONH_2$.
b) $CH_3CH_2COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COO^- + NH_4^+$;
$CH_3CH_2COO^- + NH_4^+ \longrightarrow C_2H_5CONH_2 + H_2O$.
3° 21,4 g.

Protocoles opératoires (*pp.* 64 à 66)

1 *1°* Voir *cours*.
2° $V_1 = 18{,}8$ mℓ ; $V_2 = 31$ mℓ ; $V_3 = 23{,}2$ mℓ.
3° Pipettes ou burettes graduées et poire propipette éventuellement.
4° Chlorure d'acyle irritant et lacrymogène ; dégagement de HCl gazeux.
5° Expériences 1 et 3 : les mélanges portés à des températures proches des températures d'ébullition des constituants se vaporisent de façon importante ; expérience 2 : à 50 °C, les constituants se vaporisent peu.
6° Car t^0_{eb} alcool < t^0_{eb} ester.
7° Car réaction « violente ».
8° Choix des températures ; mélange progressif en 3 ; durées ; chlorure d'acyle plus réactif qu'anhydride d'acide plus réactif que l'acide.
9° Vire au rouge car dégagement de HCl acide.
10° Ester supérieur ; eau inférieure ; $d_{ester} < d_{eau}$.
11° $RCO_2H + HCO_3^- \longrightarrow RCO_2^- + CO_2 + H_2O$.
12° Séchage.
13° Rendements réels : 47 % ; 79 % ; 87 %.
Rendements théoriques : 66 % ; 100 % ; 100 %.
Pertes : réactions 1 et 2 lentes non terminées ; pertes aux lavages et séchages.

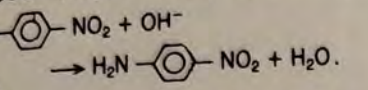
www.biblio-sciences.org

2 *1°* et *2°*  + H_2O



3° Voir *document*, *p.* 55.

4° $CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$.

5° 

6° 75 %.

7° Utilisation du banc Kofler : voir *doc.* 6, *p.* 21.

Banc d'essais (*pp.* 135 et 136)

2 *1°* $[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] \approx 6{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_2] \approx 9{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
6,3 % ont réagi ; $n(C_2H_5NH_2) \approx 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol.

2° $[C_2H_5NH_3^+] \approx [Cl^-] \approx 5 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[C_2H_5NH_2] \approx 7{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$n(C_2H_5NH_2) \approx 3 \cdot 10^{-3}$ mol ; dilution.

4 *1°* $[Cl^-] \approx [H_3O^+] \approx 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[OH^-] \approx 10^{-11}$ mol · ℓ^{-1} ;
$V(HCl) \approx 4{,}48$ cm^3.

2° $n(H_3O^+) \approx 10^{-5}$ mol $\approx C^{te}$; dilution.

3° $n(H_3O^+)_{S_2} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ mol ;
$n(H_3O^+)_S \approx 10^{-5}$ mol.
$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$.

Banc d'essais (*pp.* 156 à 158)

1 *1°* *a)* $C = \dfrac{C_o \cdot V_o}{V_o + V}$.

c) $pH = C^{te} - \dfrac{1}{2} \log C$.

2° *a)* $[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] \approx 4 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[CH_3COOH] \approx 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1}.

b) $[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+]$;

c) $C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \approx [CH_3COOH]$.

c) $pH = \dfrac{1}{2} pK_A - \dfrac{1}{2} \log C$; $pK_A \approx 4{,}8$.

2 *2°* *a)* $K_A = \dfrac{[H_3O^+](C_B + [H_3O^+] - [OH^-])}{(C_A + [OH^-] - H_3O^+)}$.

b) $pH = pK_A + \log \dfrac{C_B}{C_A}$.

c) $C_B = [CH_3COO^-] \approx 8 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$C_A = [CH_3COOH] \approx 2 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$pK_A \approx 4{,}8$.

Banc d'essais (*pp.* 185 et 186)

1 *1°* Vu l'existence de deux points d'inflexion sur la courbe $pH = f(V)$, l'acide ascorbique est un acide faible.

2° *a)* $pK_A \approx pH(V_e/2) \approx 4$.

b) $C \approx 2{,}85 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ; $m \approx 0{,}5$ g.

3° *a)* $[A^-] \approx [H_3O^+] \approx 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[AH] \approx 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.

b) $K_A \approx 9{,}5 \cdot 10^{-5}$; $pK_A \approx 4$.

2 • $V_1(A) = \dfrac{M_2 \cdot V_2}{M_1} = 20$ mℓ.

• $V_2(B) = \dfrac{V_1([OH^-]_1 - [OH^-]_{mél})}{[OH^-]_{mél}} \approx 1{,}53$ ℓ.

• $[CH_2ClCOO^-] \approx [Na^+] = \dfrac{0{,}1\ V_2(C)}{90 + V_2(C)}$.

$[CH_2ClCOO^-] = \dfrac{0{,}1 \times 90}{90 + V_2(C)} \cdot \dfrac{K_A}{K_A + h}$;

d'où $V_2(C) = \dfrac{90\ K_A}{K_A + h} \approx 55{,}2$ mℓ.

Banc d'essais (*pp.* 201 à 203)

1 *1°* $8 \leqslant pH \leqslant 9{,}9$.

2° $C = [NH_4^+] + [NH_3]$, avec $[NH_4^+] \approx [OH^-]$ et $[NH_3] = \dfrac{K_A[NH_4^+]}{[H_3O^+]}$. $C \approx 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol · ℓ^{-1}.

3° $n(HCl) = 1 \times [Cl^-] = 1 \times [NH_4^+]$;
$[NH_4^+] = \dfrac{C' \cdot [H_3O^+]}{K_A + [H_3O^+]} \approx 9{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ;
$V(HCl) \approx 2{,}26$ ℓ.

4 *1°* *a)*
$[H_3O^+] \approx [HCOO^-] \approx 4 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} ;
$[HCOOH] \approx 9{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.

b) $pK_A \approx 3{,}8$.

2° *a)* $v = 10$ cm^3. *b)* Solution tampon.

3° *A* : 100 mℓ C_6H_5COOH + 50 mℓ NaOH
ou 100 mℓ C_6H_5COONa + 50 mℓ HCl
ou 75 mℓ C_6H_5COOH + 75 mℓ C_6H_5COONa.
B : 100 mℓ NH_4Cl + 50 mℓ NaOH
ou 100 mℓ NH_3 + 50 mℓ HCl
ou 75 mℓ NH_3 + 75 mℓ NH_4Cl.

Protocoles opératoires (*pp.* 204 à 210)

1 *1°* Fiole jaugée de 250 mℓ, entonnoir.

2° Pipetage de la solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-1} mol · ℓ^{-1} avec une pipette jaugée de 10 mℓ, dilution de ces 10 mℓ dans une fiole jaugée de 100 mℓ, agitation, puis remplissage jusqu'au trait de la fiole jaugée à l'aide d'une pipette, puis homogénéisation.

3° α-naphtolphtaléine.

4° Voir *cours* ; (*S*) dans un erlenmeyer avec l'indicateur, (*S'*) dans la burette.

5° Cycle aromatique, fonctions acide et ester.

6° Risque d'estérification de la fonction acide.

7° Saponification de la fonction ester.

8° $V_E \approx 21{,}9$ cm^3 ; $C \approx 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1} ; $m \approx 490$ mg ; bon accord avec les indications.

9° Non, car : — pour *b)*, le comprimé est effervescent : il contient des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- qui réagiraient avec l'ion OH^- ; — pour *c)*, le comprimé est tamponné et effervescent : il contient un couple acide/base dont l'acide réagirait avec l'ion OH^-.

2 *1°* L'eau n'intervient ni dans le calcul de la concentration totale d'acide lactique présent dans le lait ni dans la valeur du pH à la demi-équivalence, mais elle intervient dans la valeur initiale du pH et dans la valeur du pH à l'équivalence. *5°* *E*(12 ; 8) ; $pK_A \approx 3{,}9$.

7° $C \approx 0{,}03$ mol · ℓ^{-1} ; $m \approx 2{,}7$ g · ℓ^{-1} ; le lait n'est pas frais.

3 *1°* Voir *cours* ; hydroxyde de potassium dans un erlenmeyer avec l'indicateur, solution d'acide chlorhydrique dans la burette.

2° Rose $\longrightarrow$ incolore.

3° $C \approx 5{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol · ℓ^{-1}.

4° Déshydratation de l'éthanol en présence d'acide sulfurique comme catalyseur :

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5)_2O + H_2O.$$

5° Éther mesuré à la pipette jaugée munie d'une propipette, éthanol à l'éprouvette graduée (le volume d'éther doit être le même dans les deux cas).

6° Incolore $\longrightarrow$ rose.

7° $n(KOH)_{\text{acides libres}} = n(KOH)_{\text{acide total}} - n(KOH)_{\text{acide solvant}}$
d'où $n(KOH)_{\text{acides libres}} = CV_2 - CV_1 = C(V_2 - V_1)$.

8° $I_A = 1{,}8$.

9° Voir *chapitre* 3.

10° Réaction de saponification ; savon.

4 *1°* Non, car pH > 7 à l'équivalence pour le dosage d'un acide faible par une base forte.

2° CO_2 est un gaz acide en solution aqueuse :

$$CO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ ;$$

il peut donc réagir avec l'ion OH^- :

$$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^- .$$

3° Ébullition et tirage sous vide, en agitant.

8° Solution tampon ; pH = 7.

9° $pH = 7{,}22 + \log \dfrac{0{,}300}{0{,}493} \approx 7$. *10°* Oui, si pH = 7 est compris dans leur zone de virage.

11° Dans la méthode usuelle, le dioxyde de soufre (gaz acide) n'est pas éliminé avant le dosage.

12° Acidité totale : 92 (92 mmol de NaOH).

5 *5°* $V_1 \approx 6{,}7$ mℓ ; $V_2 \approx 26{,}7$ mℓ.

6° Forme de la courbe, points d'inflexion, $pH(E_2)$...

7° C(acide fort) $\approx 0{,}33$ mol · ℓ^{-1} (attention à la dilution).

8° C(acide éthanoïque) ≈ 1 mol · ℓ^{-1}.

9° *a)* 6°. *b)* 1,33 mol · ℓ^{-1}. *c)* $m \approx 80$ g ; 8°.

Banc d'essais (*pp.* 242 à 244)

1 *1°* *a)* $C_{(t)} = \dfrac{1}{v} \cdot \dfrac{V(t)}{V_m}$.

Pour $V = 0{,}103$ ℓ, $C = 0{,}107$ mol · ℓ^{-1}.

b) $C_\infty = \dfrac{C_A}{2} = 0{,}25$ mol · ℓ^{-1} ;

$m_\infty = m - (C_\infty \cdot v) \cdot M_{Zn} = 0{,}346$ g.

2° *a)* $C_{(500)} = 0{,}17$ mol · ℓ^{-1}. Donc :
$v_{f\,Zn^{2+}}(0{,}500) = 0{,}34 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} · s^{-1}.

b) La tangente à l'origine a une pente voisine de $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol · ℓ^{-1} · s^{-1}.

c) $\tau_{1/2} = t$ tel que $C(t) = \dfrac{C_\infty}{2} = 0{,}125$ mol · ℓ^{-1}.

On lit sur le graphique : $\tau_{1/2} \approx 265$ s.

2 *1°* *a)* H_2O_2 oxyde **lentement** les ions I^- en molécules I_2 qui sont **immédiatement** réduites par les ions $S_2O_3^{2-}$.
Tant qu'il existe des ions $S_2O_3^{2-}$, la coloration due aux molécules I_2 n'apparaît pas.
2 cm^3 de la solution de $S_2O_3^{2-}$ contiennent 2 mmol d'ions $S_2O_3^{2-}$ qui peuvent réduire 1 mmol de I_2.

www.biblio-sciences.org

La durée s'écoulant entre deux apparitions de la couleur bleue est donc celle qui est nécessaire pour former 1 mmol de diiode I_2 **par la réaction (I).**

b) $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t = 200\ s} \approx 9{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol . s^{-1}.

v décroît au cours de la réaction, car la concentration en H_2O_2 décroît ([I_2] reste constante grâce à la réaction (II)).

c) Au bout d'un temps infini, le système a atteint son état d'équilibre : H_2O_2 a été totalement réduit et la vitesse de la réaction est nulle.
En l'absence de la réaction (II), il serait donc apparu, **par la réaction (I),** une quantité de diiode égale à la quantité initiale de H_2O_2, soit $9{,}88 \cdot 10^{-3}$ mol.
En fait, la réaction (II) réduit I_2 dès sa formation et le milieu réactionnel ne contient pas de diiode.

2° La vitesse moyenne de formation de I_2 est proportionnelle à $(t'_1)^{-1}$. Donc cette vitesse décroît quand le pH croît.

3° La température.

3 *1°* Cette réaction d'estérification fournit de l'eau et du méthanoate de pentyle.
2° Les tubes *T* jouent le rôle de réfrigérants à air.
3° La trempe arrête l'estérification.
4° $n_E = 0{,}02 - (C_b \cdot V_b)$.
5° $v(t = 8\ min) = 41{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol . min^{-1}.
$v(t = 38\ min) = 7{,}2 \cdot 10^{-5}$ mol . min^{-1}.
6° $\lim_{t \to +\infty} \frac{n_E}{0{,}02} = 65{,}5\ \%$.

La réaction inverse d'hydrolyse de l'ester limite l'estérification.

Banc d'essais (*pp.* 277 et 278)

1 *1°* $2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H_3O^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 14\ H_2O$.

2° Les quantités de matière d'électrons mises en jeu à l'équivalence conduisent à la relation :

$$5\ n(MnO_4^-) = 2\ n(H_2O_2)$$

soit : $5\ C \cdot V(t) = 2\ [H_2O_2](t) \cdot V_0$;

b) $v_{dH_2O_2}(t = 0) \approx 9{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol . ℓ^{-1} . s^{-1}.

c) $t_{1/2} \approx 350$ s.

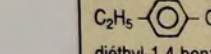
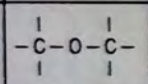
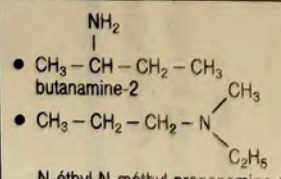
$$\bar{v}_{dH_2O_2}(0, t_{1/2}) = \frac{[H_2O_2]_{(t=0)}}{2\ t_{1/2}} \approx 6{,}6 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}.$$

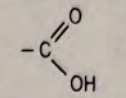
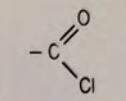
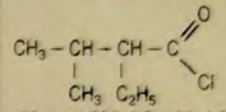
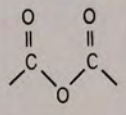
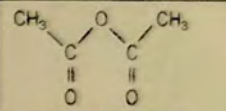
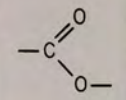
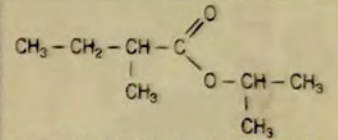
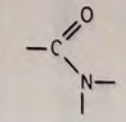
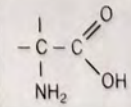
2 *1°* *a)* Une réaction endothermique s'accompagne d'une absorption de chaleur.
c) $v_{fHI}(t_1) = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol . ℓ^{-1} . s^{-1} ;
$v_{fHI}(t_2) = 0$. mol . ℓ^{-1} . s^{-1}.
d) À partir de 100 s, la courbe donnant [HI] (*t*) est pratiquement horizontale, donc la vitesse de formation de HI est nulle. Donc : $t_0 \approx 100$ s.
2° • Une élévation de température provoquerait :
— une augmentation de v_{fHI} ;
— une diminution de [HI] à l'équilibre.
Or les courbes **a)** et **b)** ont une même asymptote horizontale correspondant à 0,05 mol . ℓ^{-1} de HI.
A est fausse.
• Un catalyseur provoquerait une augmentation de v_{fHI} sans modifier l'équilibre final. **B est compatible avec l'aspect des courbes a) et b).**
• Des concentrations initiales plus grandes provoqueraient l'augmentation, à la fois, de v_{fHI} et de sa concentration finale. **C est fausse.**

Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C, en volts

Ag^+/Ag	0,80	Cu^{2+}/Cu	0,34	I_2/I^-	0,62	O_2/H_2O_2	0,68	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0,09
Br_2/Br^-	1,07	F_2/F^-	2,87	MnO_4^-/MnO_2	1,69	H_2O_2/H_2O	1,77	$S_2O_3^{2-}/S$	0,50
$CO_2/H_2C_2O_4$	− 0,49	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	2,10	$SO_2/S_2O_3^{2-}$	0,40
Cl_2/Cl^-	1,36	H_3O^+/H_2	0,00	NO_3^-/NO	0,96	SO_4^{2-}/SO_2	0,17	Zn^{2+}/Zn	− 0,76

Nomenclature en chimie organique

type de composé	structure ou groupe caractéristique	formule(s) et nom générique	exemple(s)
alcane		C_nH_{2n+2} **alcane**	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ méthyl-2 butane
alcène		C_nH_{2n} **alcène-*x*** (éventuellement (Z) ou (E))	$H_2C=CH-CH(CH_3)-CH(C_2H_5)-CH_3$ éthyl-3 méthyl-4 pentène-1
alcyne	$-C\equiv C-$	C_nH_{2n-2} **alcyne-*x***	$CH_3-C\equiv C-CH_3$ butyne-2
hydrocarbure aromatique		**alkyl-*x* benzène**	 diéthyl-1,4 benzène
alcool		$C_nH_{2n+1}OH$ **R – OH** **alcanol-*x***	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$ méthyl-2 propanol-1
éther-oxyde		$C_nH_{2n+2}O$ **R – O – R'** **alcoxy**alcane	$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-CH_3$ éthoxypropane
dérivé halogéné d'alcane		$C_nH_{2n+1}X$ **R – X** **halogéno-*x*** alcane	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_5-CH(Cl)-CH_3$ chloro-2 méthyl-7 octane
amine		$C_nH_{2n+3}N$ • alcan**amine-*x*** **RNH_2** • **N-alkyl** alcan**amine-*x*** **$RR'NH$** • **N-alkyl N-alkyl** alcan**amine-*x*** **$RR'R''N$**	 butanamine-2 N-éthyl N-méthyl propanamine-1
aldéhyde		$C_nH_{2n}O$ **R – CHO** alcan**al**	CH_3-CHO éthanal
cétone		$C_nH_{2n}O$ **R – CO – R'** alcan**one-*x***	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ méthyl-5 hexanone-3

type de composé	structure ou groupe caractéristique	formule(s) et nom générique	exemple(s)
acide carboxylique		$C_nH_{2n+1}COOH$ **R – COOH** **acide** alcan**oïque**	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ acide méthyl-2 butanoïque
chlorure d'acyle		**chlorure d'**alcan**oyle** **R – COCl**	 chlorure d'éthyl-2 méthyl-3 butanoyle
anhydride d'acide		**anhydride** alcan**oïque** **$(R-CO)_2O$**	 anhydride éthanoïque
ester		alcan**oate d'alkyle** **R – COOR'**	 méthyl-2 butanoate de méthyl-1 éthyle
amide		• alcan**amide** **$R-CONH_2$** • **N-alkyl** alcan**amide** **$R-CONHR'$** • **N-alkyl N-alkyl** alcan**amide** **$R-CONRR'$**	• $CH_3-(CH_2)_5-CONH_2$ heptanamide • $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CONHC_2H_5$ N-éthyl méthyl-2 butanamide • $CH_3-CON(CH_3)_2$ N,N-diméthyl éthanamide
acide α-aminé		$R-CH(NH_2)-COOH$ **acide amino-2** alcan**oïque**	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ acide amino-2 méthyl-4 pentanoïque (*leucine*)

Le nombre d'atomes de carbone d'une chaîne carbonée est indiqué par les préfixes : méth- (1) ; éth-(2) ; prop- (3) ; but- (4) ; pent- (5) ; hex- (6) ; hept- (7) ; oct- (8) ; non-(9) ; déc-(10) ...

www.biblio-sciences.org

www.biblio-sciences.org

Chimie organique

1 Alcools et polyalcools 5
2 Aldéhydes et cétones. Oxydation des alcools 19
3 Acides carboxyliques et dérivés 39
4 Les polymères synthétiques 67

Acides et bases

5 Solutions aqueuses et pH 83
6 L'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse 103
7 Couples acide/base 113
8 Constante d'acidité. Classification des couples acide/base 137
9 Réactions acido-basiques 159
10 Dosages acido-basiques. Solutions tampons 187

Cinétique chimique

11 Le paramètre temps en chimie 211
12 Facteurs cinétiques 229
13 Mécanismes réactionnels 245
14 Catalyse 261

Réponses aux exercices 279
Réponses aux sujets de la rubrique Prébac 284
Table des potentiels rédox standard 286
Nomenclature en chimie organique 287

Couverture : *Gérard Seintignan.* Photo de couverture : *Dominique Sarraute.*
Maquette : *Studio Mosaïque.* Mise en page : *Société Stratus.*
Réalisation des schémas : *Christian Galinet.* (Partie exercices : *Christiane Pérot.*)
Photos non référencées : *Philippe Burlot.*

Références photographiques

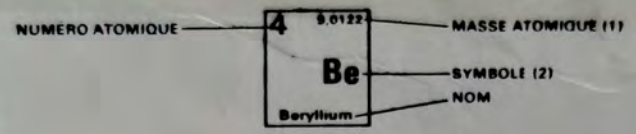
Couverture. Dominique Sarraute. **5.** Giraudon. **7.** 3/Hervé Berthoule, JACANA. **10.** 8/P. Somelet, DIAF ; 9/Durupthy. **19.** Belgeaux, RAPHO **21.** 5/Patrice Crouzier. **22.** 8/Patrice Crouzier. **41.** R. König, JACANA. **42.** 7/Gerber, SHELL. **50.** Berenguer, ALPHA-LAVAL. **67.** Yan Guichaoua, VANDYSTADT. **68.** 3/E. de Malglaive, EXPLORER. **69.** 5 et 7/SOLVAY. **70.** 8/ATOCHEM ; 9/SOLVAY. **71.** 10/SOLVAY 11/ATOCHEM. **76.** RHÔNE-POULENC. **77.** ATOCHEM. **83.** Alain Téoule, PIX. **87.** Royal Danish Ministry for foreign affairs. Press departmen Copenhagen. Denmark. **91.** 17 et 18/Studio DRAGACCI. **92.** 20*b*/Patrice Crouzier. **103.** MECI. **104.** 1/Studio DRAGACCI. **107.** 9 et 10/Studi DRAGACCI. **110.** Studio DRAGACCI. **113.** Delon, PIX. **122.** 11/Royal Danish Ministry for foreign affairs. Press department. Copenhage Denmark. **123.** 13/Chaumeton, Lanceau. **127.** 18/MÉGA. **159.** Alain Le Bot. **187.** C.N.R.I. **189.** 4/Roucaire. **211.** J.L. de Laguarigue EXPLORER. **229.** Ronald Royer/Science photo library, COSMOS. **233.** Doisneau, RAPHO. **235.** 8/V. Khristoforov, Fotokhronika TASS Moscow, U.R.S.S. ; 9/SEB. **245.** Laboratoire de minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle. **255.** Santamarina, PIX. **261.** Herv Chaumeton. **264.** 6/Patrice Crouzier. **271.** 18*a*/Hayor ÔNE-POULENC.

Aubin Imprimeur
LIGUGÉ, POITIERS

Achevé d'imprimer en mai 1989
Collection 50 / N° d'édition 01 / N° d'impression P 315
Dépôt légal 1410-05-1989 / Imprimé en France
13/4749/1 — ISBN 2.01.014726-X

www.biblio-sciences.org

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS



LEGENDE

Notes : (1) Basé sur le ^{12}C

(2) Noir = solide ; rouge = gaz ; grisé = liquide ; éclairé = préparé par synthèse

PÉRIODE	GROUPE IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	GAZ RARES
1	1 H Hydrogène																	2 He
2	3 6,939 Li Lithium	4 9,0122 Be Beryllium											5 10,811 B Bore	6 12,0111 C Carbone	7 14,0067 N Azote	8 15,9994 O Oxygène	9 18,9984 F Fluor	10 20,183 Ne Néon
3	11 22,9898 Na Sodium	12 24,312 Mg Magnésium											13 26,9815 Al Aluminium	14 28,086 Si Silicium	15 30,9738 P Phosphore	16 32,064 S Soufre	17 35,453 Cl Chlore	18 39,948 Ar Argon
4	19 39,102 K Potassium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,956 Sc Scandium	22 47,90 Ti Titane	23 50,942 V Vanadium	24 51,996 Cr Chrome	25 54,938 Mn Manganèse	26 55,847 Fe Fer	27 58,933 Co Cobalt	28 58,71 Ni Nickel	29 63,54 Cu Cuivre	30 65,37 Zn Zinc	31 69,72 Ga Gallium	32 72,59 Ge Germanium	33 74,9216 As Arsenic	34 78,96 Se Sélénium	35 79,909 Br Brome	36 83,80 Kr Krypton
5	37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr	39 88,906 Y	40 91,22 Zr	41 92,906 Nb	42 95,94 Mo	43 99 Tc Technétium	44 101,07 Ru Ruthénium	45 102,905 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,870 Ag Argent	48 112,40 Cd Cadmium	49 114,82 In Indium	50 118,69 Sn Etain	51 121,75 Sb Antimoine	52 127,60 Te Tellure	53 126,904 I Iode	54 131,30 Xe Xénon
6	55 132,905 Cs Césium	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,09 Pt Platine	79 196,967 Au Or	80 200,59 Hg Mercure	81 204,37 Tl Thallium	82 207,19 Pb Plomb	83 208,980 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
7	87 223 Fr Francium	88 Ra		104	105	106												

60 144,24 Nd Néodyme	61 147 Pm Prométhium	62 150,35 Sm Samarium	63 151,96 Eu Europium	64 157,25 Gd Gadolinium	65 158,924 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,930 Ho Holmium	68 167,26 Er Erbium	69 168,934 Tm Thulium	70 173,04 Yb Ytterbium	71 174,97 Lu Lutécium
92 238,03 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 Lr Lawrencium

Thorium | Protactinium

www.biblio-sciences.org

collection EURIN-GIÉ

Physique et Chimie
seconde

Sciences physiques
premières A et B

Physique
premières S et E

Chimie
premières S et E

Physique
terminale D

Chimie
terminale D

Physique
terminales C et E

collection LIAISONS SCIENTIFIQUES

A. Guinier
La structure de la matière

L. Gouguenheim
Méthodes de l'astrophysique

R. Daudel
Vision moléculaire du monde

M. Françon
L'optique moderne et ses développements

A. Guinier, R. Jullien
La matière à l'état solide

C. Ruhla
La physique du hasard

collection EXERCICES RÉSOLUS

Physique et Chimie
seconde

Physique et Chimie
premières S et E

Physique et Chimie
terminales C et E