

AVANT-PROPOS

Ce document est conforme au programme officiel. Sans prétention aucune de détenir le monopole de la science infuse, j' ai voulu mettre à la disposition des élèves des classes de Terminales C,D&E, un outil de travail dans lequel apparaissent de façon subtile presque tous les éléments leur permettant d'être à la hauteur de nombreux défis qui les attendent dans cette classe, que ce soit à l'examen officiel ou aux concours. Dans cet espace où foisonnent des publications au même objectif, nous avons voulu nous démarquer par la simplicité de l'approche, la pertinence des sujets abordés, l'approfondissement du cours, la démonstration de l'inséparable lien qu'il y a entre la théorie et la pratique. Nous vous proposons un cours presque complet qui n'occulte aucune notion. Notre démarche vise à montrer à l'élève que le cours reste la pierre angulaire de l'édification de ses connaissances. Nous avons ainsi voulu nous démarquer de la démarche qui consiste à vous proposer un pseudo-cours d'une demi-page et ensuite une flopée d'exercices car il faut prêcher par l'exemple. En classe, les enseignants demandent aux élèves d'apprendre le cours avant de se jeter sur les exercices mais, quand ils produisent un document, ils font tout le contraire de ce qu'ils disent, induisant les élèves en erreur.

Ce livre est réparti en cinq thèmes : la sécurité au laboratoire, la chimie organique, les acides et bases en solution aqueuse, la chimie générale et les sujets d'examen.

L'élève, l'enseignant ou tout autre lecteur trouvera ici la réponse aux nombreuses questions qui taraudent son esprit, car, comme dirait un auteur contemporain, un bon livre est celui qui répond par foisonnement de points d'interrogation. Je vous laisse la latitude de faire votre religion à la fin de la lecture de ce document. Comme toute œuvre humaine n'est jamais parfaite, ce document peut contenir des coquilles. Nous vous serons gré de nous faire parvenir vos remarques, critiques et suggestions pour l'amélioration du contenu de ce fascicule afin que ce bébé puisse se lever pour, non seulement pour marcher, mais surtout courir pour vous apporter des informations dont vous avez besoin et ainsi étancher votre soif de connaissances et savoirs.

Sincères remerciements à Kamení Kadji Achille alias Achille Phone.

Contacts : e-mail : dongmojiokengj@yahoo.com

Tel : 96-30-76-34 / 22-66-13-92

L' auteur

Toute reproduction totale ou même partielle de ce manuel est interdite. Les contrevenants s'exposent à des poursuites judiciaires (loi de 1957)

SOMMAIRE

CHAPITRE	INTITULE	PAGE
THEME 1 : LA SECURITE AU LABORATOIRE		
CONSIGNES		3
THEME 2 : LA CHIMIE ORGANIQUE		
CHAPITRE : 1	LES ALCOOLS	9
CHAPITRE :2	LES ALDEHYDES ET LES CETONES	23
CHAPITRE :3	LES ACIDES CARBOXYLIQUES	29
CHAPITRE :4	LES AMINES	45
CHAPITRE :5	LES ACIDES α -AMINES	51
CHAPITRE :6	NOTION DE STEREOCHIMIE	58
THEME 3 : LES ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE		
CHAPITRE :7	GENERALITES SUR LES ACIDES ET LES BASES EN SOLUTION AQUEUSE	64
CHAPITRE :8	FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE	73
CHAPITRE :9	REACTIONS ACIDES/BASES APPLICATION AUX DOSAGES	92
THEME 4 : CHIMIE GENERALE		
CHAPITRE :10	NOTION DE CINETIQUE CHIMIQUE	115
CHAPITRE :11	LES NIVEAUX D'ENERGIE	124
THEME 5 : LES SUJETS D'EXAMEN		
SUJETS	EXAMEN BLANC , EXAMEN ECRIT, EXAMEN T.P.	132

THEME I : LA SECURITE AU LABORATOIRE

Ce thème apporte les éléments qui permettront aux élèves d'aborder sereinement l'examen T.P. de chimie.

Avant d'égrener les consignes à respecter dans un laboratoire, définissons d'abord la chimie et ensuite donnons les qualités d'un bon chimiste.

La chimie est la science qui étudie la constitution, les propriétés et les transformations de la matière.

Les qualités d'un bon chimiste sont : l'ordre, la propreté, le calme

La manipulation dans un laboratoire de chimie nécessite de connaître le matériel et de respecter des règles de sécurité.

1-CONSIGNES DE BASES

- Travailler sur une paillasse propre et bien dégagé
- Manipuler debout, au dessus de la paillasse, avec les sièges rangés en dessous
- Pour toute manipulation, porter la blouse en coton toujours boutonnée et des lunettes de protection.
- En cas d'utilisation de produit corrosif ou toxique, porter des gants
- En cas d'utilisation de produit inflammable, éloigner toute source de chaleur (chauffe-ballon, plaque chauffante, flamme....)

2-LA MANIPULATION DE PRODUITS CHIMIQUES

- Avant d'utiliser un produit chimique, lire l'étiquette et respecter les consignes de sécurité indiquées sur les pictogrammes de danger et les codes R et S.
- Ne prélever aucun solide avec les doigts ; utiliser une spatule
- Ne jamais pipeter de réactif avec la bouche ; toujours utiliser une pipette munie d'une poire, d'une tétine, d'une propipette ou d'un pipeteur. Toujours reboucher le flacon après usage.
- Enfin de manipulation, ne pas jeter les solutions dans l'évier mais utiliser les bacs de récupération lorsque ceux-ci existent. Danger : la plupart de produit chimique étant corrosif, ils risquent d'oxyder l'évier qui est en fer ou en aluminium. Toujours diluer les solutions rejetées à l'évier, en laissant couler l'eau quelques instants.
- Verser les produits du côté opposé à l'étiquette.
- Etiqueter convenablement tout récipient contenant des produits chimiques
- Ne jamais verser de l'eau dans un acide concentré mais toujours de l'acide dans l'eau car il y a risque de projection de l'acide avec pour conséquence des brûlures.
- Ne jamais ajouter de la pierre ponce dans un liquide chaud.

2-COMPORTEMENTS INTERDITS AU LABORATOIRE








- Boire -Manger -Courir -Pipeter à la bouche -Prélever un solide avec les doigts -Diriger un tube à essai chauffé vers soi même ou vers ces camarades -Distiller à sec -Reconnaître un produit par son odeur -Utiliser un produit inflammable à côté d'une source de chaleur.-Lancer un objet









3-CONDUITE A TENIR EN CAS DE PROBLEMES

Quelque soit la situation aussi dramatique quelle se présente au laboratoire, il faut toujours garder son sang froid, rester calme, ne pas paniquer, agir avec rapidité et surtout effectuer le bon geste qui sera ci-dessous donné

Danger	Règle de sécurité	Gestes de première urgence
Produit avalé	-interdit de pipeter à la bouche -utiliser les propipettes et les tétines	-Rincer la bouche -Ne pas faire boire -Ne pas faire vomir
Projection dans l'œil	-Utiliser les lunettes de protection	-Rincer l'œil maintenu ouvert sous un filet d'eau froide ou tiède, tête penchée, œil contaminé en dessous de l'œil sain.
Brûlure thermique	-Ni cheveux, ni vêtements flottants -Pas de vêtement synthétiques-Porter une blouse en coton	-Rincer immédiatement sous un filet d'eau froide, 15 minutes. -Garder les vêtements collés à la peau
Brûlure chimique	-Porter une blouse -Utiliser les petites quantités -Utiliser les concentrations minimales nécessaires -Etiqueter les contenants -Utiliser les gants si nécessaire	- Rincer immédiatement sous un filet d'eau froide, -Enlever les vêtements contaminés sans toucher le visage
Coupure	-Utiliser des torchons et lubrifier, pour enfiler un tube dans un bouchon -jeter la verrerie fendue	-Comprimer localement pour arrêter l'hémorragie -Faire assoir et rassurer
Incendie	-Paillasse rangée -Savoir utiliser l'extincteur, la serpillère mouillée et la couverture antifeu	- feu est sur la paillasse : utiliser l'extincteur à CO ₂ et attaquer les flammes par la base -Sur une personne : utiliser la couverture antifeu et/ou l'extincteur
Inhalation d'un gaz irritant ou toxique	-Travailler sous une hotte -Produire les quantités minimales de gaz	-Faire sortir et respirer de l'air frais
Projection sur le corps	-Utiliser la blouse en coton -Ne pas introduire de la pierre ponce dans un liquide chaud.	- Utiliser immédiatement la douche de sécurité pour se laver abondamment à l'eau et ôter aussitôt ses vêtements.
Renversement des produits	-Paillasse rangée -Savoir utiliser du papier absorbant	-sol ou paillasse contaminés par un produit peu toxique, peu volatile : nettoyer en utilisant du papier absorbant. S'il s'agit d'un acide ou d'une base, neutraliser avant de nettoyer. -si la substance est volatile, inflammable ou toxique et la quantité importante, il faut couper le courant électrique et quitter le laboratoire

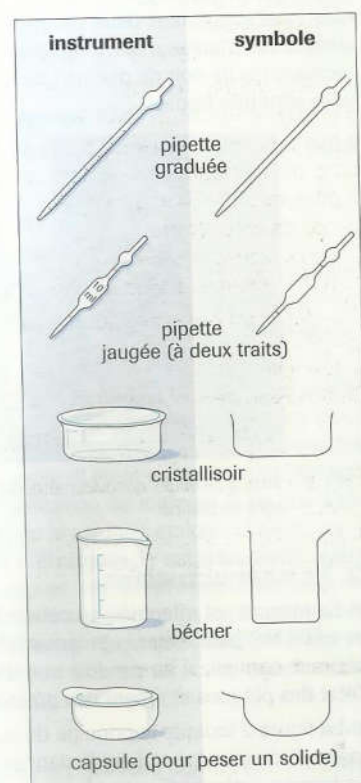
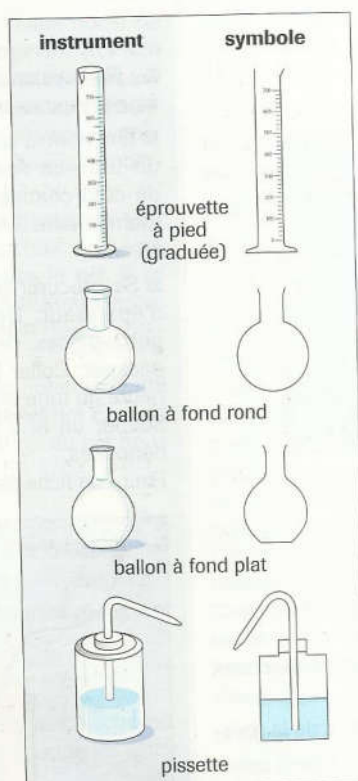
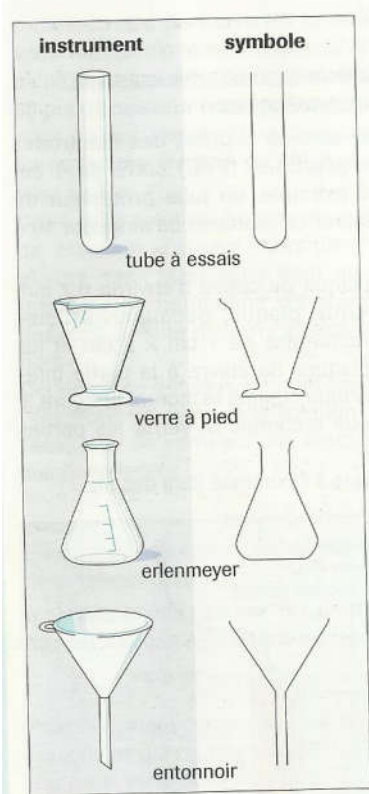
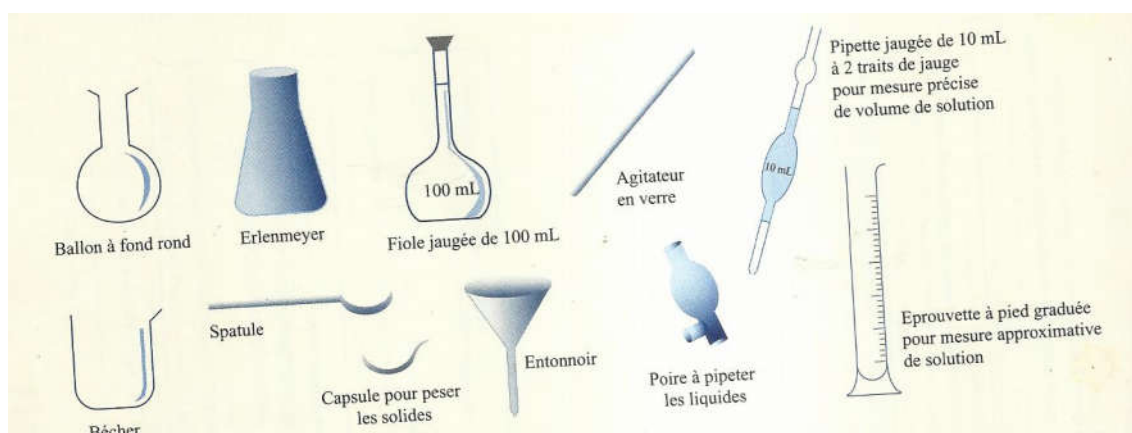
4-LES PICTOGRAMMES ET LEURS SIGNIFICATIONS.

SIGNIFICATION	SYMBOLE	DESCRIPTION DES RISQUES	EXEMPLES DE PRODUITS	MESURES PRÉVENTIVES
Toxique (T) Très toxique (T+)		<ul style="list-style-type: none"> Substances et préparations toxiques et nocives présentant, même en petites quantités, un danger pour la santé. Si la gravité de l'effet sur la santé se manifeste pour de très faibles quantités, le produit est signalé par le symbole toxique. Ces produits pénètrent dans l'organisme par inhalation, par ingestion ou par la peau. 	<ul style="list-style-type: none"> méthanol, alcool à brûler, détachants, sprays imperméabilisants désinfectants (crésoline) sprays pour peinture de voiture, par exemple 	<ul style="list-style-type: none"> Pour éviter tout contact avec la peau, utiliser des moyens de protection : gants, écran, salopette, etc. Travailler de préférence à l'extérieur ou dans un local bien aéré Boire hygiène : se laver les mains ; ne jamais manger ni fumer pendant l'utilisation Les produits en aérosols sont plus dangereux (inhalation) Garder hors de la portée des enfants !
Nocif (Xn)		<ul style="list-style-type: none"> (F-) Les produits facilement inflammables s'enflamment en présence d'une flamme, d'une source de chaleur (surface chaude) ou d'une étincelle. (F+) Les produits extrêmement inflammables s'enflamment sous l'action d'une source d'énergie (flamme, étincelle, etc.) et ce même en dessous de 60°C. 	<ul style="list-style-type: none"> détachants, trichloréthylène solvants pour peinture produits de nettoyage produits pour la protection et le traitement du bois décapants pour peinture 	
Facilement inflammable (F) Extrêmement inflammable (F+)		<ul style="list-style-type: none"> La combustion a besoin d'une matière combustible d'oxygène et d'une source d'inflammation ; elle est considérablement accélérée en présence d'un produit comburant (substance riche en oxygène). 	<ul style="list-style-type: none"> pétrole, essence alcool à brûler ou méthanol essence de térébenthine, white spirit acétone, nettoyeurs pour brosses, solvants pour peinture peinture en aérosol, peintures métalliques déglaçant pour vitres colles à contact, colles (néoprène) purificateurs d'air 	<ul style="list-style-type: none"> Stocker les produits dans un endroit bien aéré Ne jamais utiliser près d'une source de chaleur, d'une surface chaude, à proximité d'étincelles ou d'une flamme nue. Défense de fumer ! Ne pas porter de vêtements en nylon et garder toujours un extincteur à portée de la main pendant l'utilisation de produits inflammables Garder les produits inflammables (symbole F) bien séparés des produits comburants (O).
Comburant (O)		<ul style="list-style-type: none"> Les substances corrosives endommagent gravement les tissus vivants et attaquent également d'autres matières. La réaction peut être due à la présence d'eau ou d'humidité. 	<ul style="list-style-type: none"> déboucheur pour conduites, détartrants soude caustique, décapants acides, acide sulfurique (batteries) nettoyant pour four, toilettes produits pour lave-vaisselle (à l'état humide) 	<ul style="list-style-type: none"> Conserver les produits dans l'emballage d'origine (réipients bien fermés, bouchons de sécurité). Garder les produits hors de la portée des enfants. Veiller au rangement. Ne jamais déposer sur des tablettes de fenêtres, etc. (risque de chute)
Corrosif (C)		<ul style="list-style-type: none"> Le contact répété avec des produits irritants provoque des réactions inflammatoires de la peau et des muqueuses. 	<ul style="list-style-type: none"> eau de javel essence de térébenthine ammoniaque mastic, polyester 	<ul style="list-style-type: none"> Protéger les yeux, la peau, ... contre les éclaboussures. Être très prudent en versant le produit ou en le saupoudrant. Toujours utiliser des gants et des lunettes de protection. L'hygiène est primordiale : après usage, bien se laver le visage, les mains.
Irritant (Xi)		<ul style="list-style-type: none"> L'explosion est une "combustion" extrêmement rapide. Elle dépend des caractéristiques du produit, de la température (source de chaleur), du contact avec d'autres produits (réaction), des chocs, des frottements, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Les aérosols de tous genres (même vides) sont des bombes en puissance au-dessus de 50°C : purificateurs d'air, laques pour cheveux, peinture, vernis, déglacant pour pare-brise, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Éviter le surchauffement et les chocs, protéger contre les rayons solaires, etc. Ne jamais placer à proximité de sources de chaleur, lampes, radiateurs, etc. Interdiction formelle de fumer.
Explosif (E)				

Dangereux pour l'environnement (N)		<ul style="list-style-type: none"> Substances : <ul style="list-style-type: none"> Très toxiques pour les organismes aquatiques Toxiques pour la faune Dangereuses pour la couche d'ozone. 	<ul style="list-style-type: none"> matières actives de pesticides chlorofluorocarbones (CFC) 	<ul style="list-style-type: none"> Éliminer le produit ou ses restes comme un déchet dangereux. Éviter la contamination du milieu ambiant, par un stockage approprié
Risque Biologique (B)		<ul style="list-style-type: none"> Ces substances sont susceptibles d'induire des mutations génétiques ou d'être un agent pathogène 	<ul style="list-style-type: none"> Virus Bactéries 	<ul style="list-style-type: none"> Éviter tout contact avec la peau Utiliser des moyens de protection : gants, salopettes, etc. Locaux soumis à règlement particulier ; accès réglementé
Risque radioactif (R)		<ul style="list-style-type: none"> Ces substances sont émettrices de radiations ionisantes (X, gamma, bêta, alpha). Risques de contamination (bêta et alpha) et d'irradiation (X et gamma). 	<ul style="list-style-type: none"> marqueurs radioactifs : tritium, 32P 	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation soumise à la réglementation du décret du 2 octobre 1986
Risque cancérogène		<ul style="list-style-type: none"> Ces substances sont susceptibles de provoquer à moyen et long terme des tumeurs cancéreuses. 	<ul style="list-style-type: none"> benzène 	<ul style="list-style-type: none"> Ne pas utiliser ces substances en salle de travaux pratiques (décret N°86-269 du 13 mai 1986 pour le benzène).
Pas de flamme		<ul style="list-style-type: none"> Possibilité d'inflammation du produit au voisinage de la flamme. 	<ul style="list-style-type: none"> éthér 	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser sous hotte aspirante. Les normes prévoient une vitesse d'écoulement de l'air en façade de 0,5 m/s.
Pas d'eau		<ul style="list-style-type: none"> Réaction violente en présence d'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> sodium 	<ul style="list-style-type: none"> Conserver à l'abri de l'air et de l'eau (sous toluène ou huile pour Nd).
Travail sous aspiration		<ul style="list-style-type: none"> Captage des vapeurs toxiques à leur point d'émission. 	<ul style="list-style-type: none"> sodium chlorure de benzyle 	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser sous hotte aspirante.
Stockage sous clé		<ul style="list-style-type: none"> Certains produits soumis à la réglementation particulière des substances vénéneuses (tableau A et B de la pharmacopée européenne). Code de la Santé Publique, article L276 et suivant. Doivent être stockés dans une armoire fermant à clé. Faire l'objet d'une comptabilité stricte. 	<ul style="list-style-type: none"> strychnine morphine 	<ul style="list-style-type: none"> Fermer les armoires à clé Veiller aux consignes particulières de sécurité. Ne pas oublier de retirer la clé de l'armoire.

A la du document, nous vous proposerons les nouveaux pictogrammes entrés en vigueur en Europe depuis 2010 et qui seront systématiquement utilisés à partir de 2015.

5-MATERIEL DE LABORATOIRE ET ROLE.



Cette liste n'est pas exhaustive mais représente un bon échantillon.

a -La spatule : pour prélever un solide (cristaux)

b-Capsule en verre et verre de montre: pour contenir les solides à peser.

c-Propipette ou poire, pipeteur et tétine : utiliser pour aspirer en toute sécurité les liquides à travers une pipette.

d-Fioles jaugées: pour préparer un volume bien déterminé de solution, pour mesurer avec précision un grand volume de solution ou d'eau. **e**-Entonnoirs à solide et à liquide : Pour introduire un solide ou un liquide dans une fiole.

f-Entonnoir Büchner : intervient dans la filtration sous vide

g-Pissette d'eau distillée : Pour dissoudre les solides, diluer les liquides, rincer les capsules et les entonnoirs, bref permet l'usage de petites quantités de volume.

h-Bécher : sert à placer le liquide à pipeter pour un prélèvement, à contenir une solution à doser et à recueillir les filtrats et distillats.

i-Pipettes jaugées à un trait ou à deux traits : pour prélever et distribuer un volume précis de solution. Pour utiliser une pipette jaugée à deux traits, il faut prélever le liquide jusqu'au trait supérieur de jauge et pour le distribuer, le laisser couler jusqu'au trait inférieur de jauge.

j-Pipettes graduées : pour prélever des volumes précis qui ne peuvent l'être avec pipettes jaugées (8,5 ml par exemple)

k-Pipettes simples : pour finir de compléter une fiole jaugée jusqu'au trait de jauge.

l-Éprouvettes graduées : pour mesurer approximativement un volume de liquide.

m-Erlenmeyers : sert à placer le liquide à pipeter pour un prélèvement, à contenir une solution à doser et à recueillir les filtrats et distillats.

n-Agitateur en verre : pour agiter ou homogénéiser des solutions contenues dans des béchers ou tubes à essai

o-Fiole à vide : pour réaliser la filtration sous vide ou sur Büchner.

p-Réfrigérant : permet le refroidissement et la condensation des vapeurs

q-L'ampoule à décanter : permet de séparer un mélange non miscible de deux solutions et de réaliser l'extraction par solvant.

-Pour séparer deux liquides non miscibles, il faut introduire le mélange dans l'ampoule, laisser reposer pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que les deux phases se forment, ouvrir le robinet pour laisser le liquide le plus dense s'écouler. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux liquides a atteint le robinet. Elle est récupérée dans un bécher.

-Pour extraire par un solvant un composé E dissous dans un autre solvant (généralement l'eau) : dans l'ampoule à décanter, on introduit le mélange aqueux et le solvant S qui n'est miscible à l'eau et dans lequel l'espèce E est très soluble. On agite l'ensemble dans l'ampoule à décanter, en effectuant, de temps à autre, un dégazage. On laisse reposer, deux phases liquides apparaissent. Ouvrir le robinet pour laisser le liquide le plus dense s'écouler. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux liquides a atteint le robinet. Elle est récupérée dans un bécher.

q-Le bain-marie : permet de faire un chauffage à température constante.

r-L'étuve permet de sécher et de stériliser le matériel de verrerie

s-Le banc chauffant de Köfler : appareil servant à déterminer les points de fusion des solides cristallisés

t-Noix : pièces en métal ou en plastique utilisées pour fixer les pinces sur les supports

u-Pinces : pièces de fixation employées dans le maintien en position des éléments d'un montage ou d'une expérience.

v-Dessiccateur : récipient en verre utilisé pour sécher les composés solides.

x-Chauffe-ballon : appareil électrique utilisé pour chauffer le ballon.

y-Ballon : récipient en verre permettant de contenir le mélange à chauffer lors de la distillation ou d'un chauffage à reflux.

z-La colonne vigreux : permet de conduire les gaz du ballon vers le réfrigérant.

-La pierre ponce permet de réguler l'ébullition

-La hotte aspirante permet la manipulation en toute sécurité des composés volatiles toxiques et dangereux en les évacuant hors du laboratoire.

-Mortier avec pilon : sert à écraser des composés solides

-Agitateur magnétique : sert à homogénéiser les mélanges de solution ou de faciliter la dissolution.

-Chauffage à reflux sert à augmenter la vitesse d'une réaction sans perte de matière

-Montage à reflux sert à porter à ébullition un mélange réactionnel sans perte de matière.

6-LA PREPARATION DES SOLUTIONS.

6-1-DISSOLUTION D'UN SOLUTE SOLIDE.

1-En utilisant la relation $m=C.M.V$, calculer la masse m de soluté de masse molaire M à dissoudre.

2-Choix du matériel : -fiole jaugée de contenance V égale au volume de la solution à préparer
-l'entonnoir à solide – le verre de montre ou la capsule en verre – la balance de précision
– la pissette –la spatule

3-Choix des réactifs

-Cristaux de sel de soluté

-Eau distillée

4-Mode opératoire ou préparation.

Sur la balance tarée sur laquelle repose le verre de montre, mesurer la masse m de soluté préalablement prélevée grâce à la spatule. Introduire cette masse dans la fiole jaugée de volume V à l'aide l'entonnoir à solide remplie à moitié d'eau distillée. Rincer le verre de montre et l'entonnoir à solide et veiller à récupérer les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. Boucher la fiole, puis l'agiter jusqu'à la dissolution complète du solide. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Boucher la fiole et homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

6-2-DILUTION D'UNE SOLUTION MERE.

1-Calculer du volume V_0 de solution mère de concentration C_0 à prélever, en utilisant la relation $V_0 = CV / C_0$ dans laquelle C et V représentent respectivement la concentration et le volume de la solution à préparer.

2-Choix du matériel : - fiole jaugée de volume V – pipette jaugée de volume V_0 si la valeur n'a pas de partie décimal, une pipette graduée si elle en a.(Par exemple : une pipette graduée de 10 ml lorsque $V_0 = 6,7$ ml)

3- Choix des réactifs

-Solution mère de concentration C_0

-Eau distillée

4-Mode opératoire ou préparation

Pipeter le volume V_0 de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée de volume V_0 , introduire ce volume dans la fiole jaugée de volume V à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

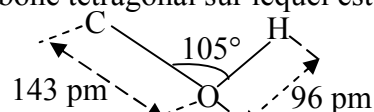
THEME 2 : LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 : LES ALCOOLS.

1-Définition et formule générale

Un alcool est un composé organique contenant un atome de carbone tétragonal sur lequel est fixé un groupe hydroxyle.

Le groupe fonctionnel alcool a la forme de la lettre V



Un groupe fonctionnel est un groupe d'atomes conférant une fonction particulière à une molécule.

Exercice d'application. Lesquels des composés suivants sont des alcools :

A- $\text{CH}_3\text{-OH}$ B- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ C- $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ D- $\text{CH}_2=\text{C(OH)-CH}_3$ E- HCOOH

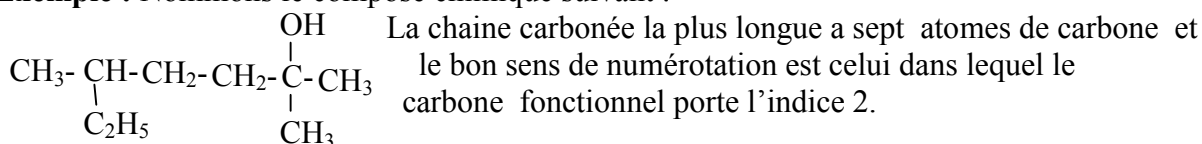
SOLUTION: Les composés A et C sont des alcools alors que les composés B, D et E ne sont pas des alcools car leurs carbones fonctionnel ne sont pas tétragonaux.

La formule générale des alcools aliphatiques (à chaîne carbonée saturée ne comportant pas de cycle.) est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

2-Nomenclature des alcools

Le nom de l'alcool dérive de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone(de la chaîne carbonée la plus longue), par remplacement du « e » final de l'alcane par « ol » précédé de l'indice du carbone fonctionnel qui est le plus petit possible. Les substituants sont classés par ordre alphabétique, précédés de leur indice de position.

Exemple : Nommons le composé chimique suivant :



On obtient le nom : 2,5-diméthylheptan-2-ol

Certains alcools portent des noms usuels tel que :

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$: l'alcool benzylique.

- $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \end{array}$: glycérine ou glycérine ou propane-1,2,3-triol

3-propriétés physiques des alcools

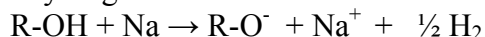
Les alcools ont des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que celles des alcanes de même nombre d'atomes de carbone ou de masse molaire voisine à cause de la présence des liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'alcools et qui sont inexistantes entre molécules d'alcanes.

La solubilité des alcools diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et augmente avec le nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule.

3-Propriétés chimiques des alcools.

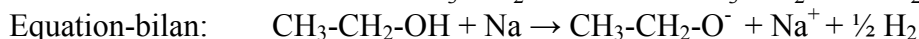
3-1-La réaction avec le sodium.

NB. Pour réaliser cette réaction, il faut s'assurer que le tube est bien sec pour éviter la réaction parasite du sodium avec l'eau. C'est une réaction d'oxydoréduction vive qui produit le dihydrogène et l'alcoolate de sodium (base forte) suivant l'équation-bilan :



Elle met en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

Exemple de la réaction du sodium avec l'éthanol :



On obtient ainsi l'éthanolate de sodium et le dihydrogène

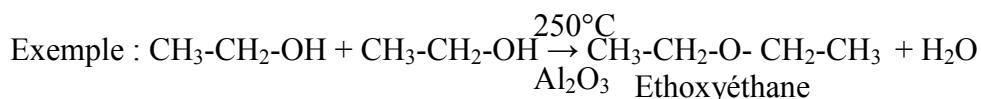
3-2-La déshydratation

Selon les conditions expérimentales, elle peut être intra ou inter moléculaire.

-La déshydratation intramoléculaire d'une molécule d'alcool conduit à la formation d'un alcène et d'une molécule d'eau. Elle est plus facile avec les alcools secondaires et tertiaires.



-La déshydratation intermoléculaire d'une molécule d'alcool conduit à la formation d'un éther-oxyde et d'une molécule d'eau. Elle est plus facile avec les alcools primaires.

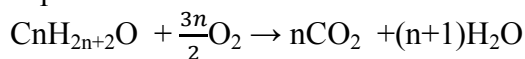


NB : Les alcools et les éthers-oxydes sont des isomères de fonction. Les alcools présentent l'isomérisie de position. Exemple : Le butan-1-ol et le butan-2-ol sont des isomères de position.

3-3-Oxydation

3-3-1-L'oxydation totale ou combustion dans l'air.

Elle conduit à la destruction de la chaîne carbonée et produit le dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Cette réaction est exothermique.



3-3-2-L'oxydation ménagée

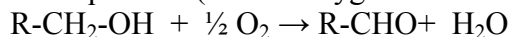
C'est celle qui s'effectue sans destruction de la chaîne carbonée.

Elle permet de différencier les trois classes d'alcool et conduit à des produits dont la nature dépend de la classe de l'alcool.

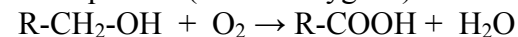
*En présence d'air et du cuivre incandescent

Les alcools primaires donnent des aldéhydes et ensuite des acides carboxyliques suivant les équations-bilans suivantes et en fonction des conditions expérimentales:

-Lorsque l'air (ou le dioxygène est en défaut) l'alcool primaire conduit à l'aldéhyde

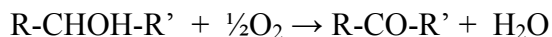


-Lorsque l'air (ou le dioxygène) est en excès, l'alcool primaire conduit à l'acide carboxylique



NB: Cette réaction est exothermique. La chaleur dégagée entretient l'incandescence du fil de cuivre dans l'expérience de la lampe sans flamme.

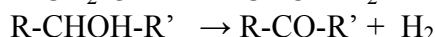
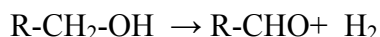
Les alcools secondaires conduisent aux cétones suivant l'équation-bilan :



Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

*En absence d'air et en présence du cuivre incandescent ou déshydrogénation catalytique

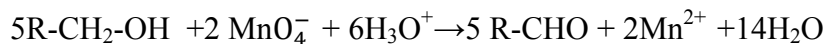
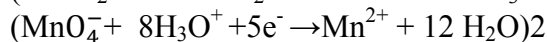
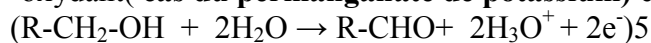
-Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes alors que les alcools secondaires conduisent aux cétones.



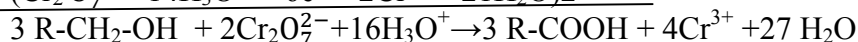
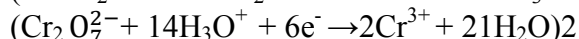
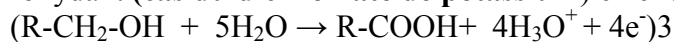
***En solution aqueuse et en présence des oxydants forts tels le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium**

Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes lorsque l'oxydant est en défaut (oxydation très managée) et aux acides carboxyliques lorsqu'il est en excès suivant les équations-bilans :

-oxydant (**cas du permanganate de potassium**) en défaut :



-oxydant (**cas du dichromate de potassium**) en excès:



Remarques: On ne distingue pas les solutions d'alcools suivant leur classe en observant leur formule ou en donnant le nombre d'atomes d'hydrogène lié à leur carbone fonctionnel. On le fait en réalisant l'oxydation ménagée des alcools et ensuite en réalisant des tests sur les composés obtenus. Ces tests sont les suivants :

Tests Composés organiques	Réactif de Schiff	2,4-dinitrophénylhydrazine ou 2,4-D.N.P.H.	Papier p ^H humide
Aldéhyde	Coloration rose(+)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)
Cétone	Incolore(-)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)
Acide carboxylique	incolore(-)	Coloration jaune(-)	rougit(+)

(-) : test négatif

(+) : test positif

N.B :Les aldéhydes sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -l-ol » par « al ». Les cétones sont nommées à partir du nom de l'alcool secondaire par remplacement de « ol » par « one ». Les acides carboxyliques sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -l-ol » par « oïque » et le nom précédé de « acide ».

EXERCICE D'APPLICATION.

Dans un laboratoire, on dispose de trois flacons contenant trois alcools : l'alcool benzylique, le propan-2-ol et le méthylpropan-2-ol dont on a perdu les étiquettes.

Une prise d'essai du premier flacon ne réagit pas une solution acidifiée de permanganate de potassium.

Une prise d'essai du deuxième flacon réagit avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès pour un donner un composé organique qui rougit le papier p^H humide.

Une prise d'essai du troisième flacon subit une déshydrogénation catalytique en présence de cuivre incandescent pour donner un composé organique qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et est sans action sur le réactif de Schiff.

Identifier les différents alcools contenus dans chaque flacon puis écrire les équations-bilans des réactions qui ont eu lieu tout en donnant la nature et le nom des composés organiques formés.

SOLUTION

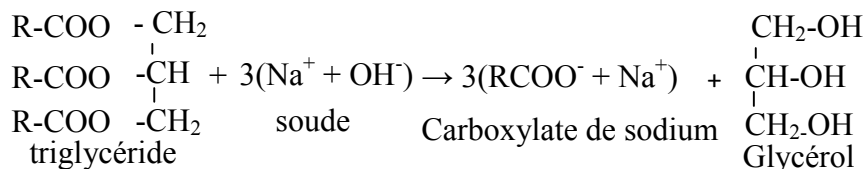
La réaction de saponification est :

-totale -lente -légèrement exothermique

Les corps gras ou triglycérides sont des triesters d'acide gras et du glycérol.

L'action d'une base forte sur un triglycéride permet de fabriquer du savon industriellement.

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



Les étapes de la synthèse du savon au laboratoire sont:

-Le chauffage à reflux (chauffage à ébullition d'un mélange réactionnel avec condensation des vapeurs émises à l'aide d'un réfrigérant ascendant) qui a un double rôle : accélérer la réaction puis condenser les vapeurs de composés volatiles et éviter leur perte.

-Le relargage qui est une opération qui consiste à verser le mélange réactionnel dans un récipient contenant une solution saturée de chlorure de sodium dans le but de précipiter le savon formé.

-La filtration qui peut être simple ou sur Büchner.

N.B : Une eau dure est une eau riche en ions calcium et/ ou magnésium. Le savon de ménage mousse difficilement lorsqu'il est utilisé dans une eau dure.

4-La synthèse et l'utilisation des alcools.

Les alcools sont préparés au laboratoire par hydratation des alcènes et par fermentation des sucres fermentescibles en absence de dioxygène selon les équations-bilans :



Les alcools sont utilisés comme solvants industriels et pharmaceutiques, ils sont également utilisés comme biocarburants. Les polyols sont utilisés comme antigels dans la fabrication des explosifs

5-Le degré alcoolique d'une boisson.

C'est le volume d'alcool pur exprimé en millilitre contenu dans 100ml de la boisson considéré.

Soit d° : le degré alcoolique de la boisson, C : la concentration molaire de l'éthanol dans la boisson, M : la masse molaire de l'éthanol, d : la densité de l'éthanol et ρ_e : la masse volumique de l'eau.

$C = \frac{n}{v}$ or $n = \frac{m}{M}$ et $m = \rho V$ avec ρ = masse volumique de l'éthanol. v = volume de

boisson = 100ml et V = volume d'éthanol pur contenu dans 100 ml de boisson

$C = \frac{m}{vM} = \frac{\rho V}{vM}$ or $\rho = d\rho_e$ donc $C = \frac{Vd\rho_e}{vM}$ sachant que $v = 100 \text{ ml}$

On a : $C = \frac{Vd\rho_e}{100M}$ d'où $d^\circ = V = \frac{100CM}{d\rho_e}$ avec ρ_e en g/l C en mol/l et M en g/mol

EXERCICES DU CHAPITRE 1

EXERCICE 1

- 1-Définir : groupe fonctionnel, alcoolémie, oxydation ménagée, liaison hydrogène
- 2-Expliquer pourquoi les températures d'ébullition des alcools sont plus élevées que celles des alcanes de masse molaire voisine.
- 3- nommer les composés suivants
3-1- $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$
3-2- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 3-3- $\text{CH}_3\text{CH=CH-CHOH-C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
- 4-Ecrire la formule semi développée du composé chimique suivant :
4-éthyl-2-méthylcyclohexan-1-ol
- 5-Comment varie la solubilité des alcools lorsque la chaîne carbonée augmente ?
- 6-Comment varie la solubilité des polyols lorsque le nombre de groupe hydroxyle augmente ?
- 7- Dire ce que met en évidence l'action du sodium sur les alcools.
- 8-Au cours de l'expérience de la lampe sans flamme réalisée avec l'éthanol, qu'est-ce qui entretient l'incandescence du fil de cuivre ?

9-Q.C.M

- 9-1-Choisir la propriété de l'éthanol qui le rend utile dans la fabrication des parfums :
a)il est volatile et a une odeur agréable
b)c'est un bon solvant organique et il tue les bactéries
c) c'est un bon solvant organique, miscible à l'eau et volatile.
d) Il a une température de fusion faible et n'est pas miscible à l'eau.
- 9-2-Le volume d'hydrogène formé lorsqu'on fait réagir 1,15 g de sodium avec un excès d'éthanol, dans les conditions où le volume molaire vaut 24 dm^3 est :
a) $1,2 \text{ dm}^3$ b) 204 dm^3 c) $0,12 \text{ dm}^3$ e) $1,2 \text{ dm}^3$ f) $0,6 \text{ dm}^3$ (M Na=23g/mol)
- 9-3-Lequel des composés suivants permet d'entretenir l'incandescence du fil de cuivre dans une expérience de la lampe sans flamme : a) méthylpropan-2-ol b)acide éthanoïque
c)propanone e) propan-1-ol
- 10-Une bouteille de vin rouge de 65ml contient 12 ml d'éthanol pur. Déterminer le degré alcoolique de ce vin.
- 11-Une solution alcoolique contient de l'éthanol à **90°**. Déterminer le volume de la solution alcoolique sachant qu'elle contient **25ml** d'éthanol pur.
- 12-Deux alcools isomères de position A et B comportent chacun quatre atomes de carbone. On se propose de les identifier en soumettant A à une réaction d'oxydation ménagée par le permanganate de potassium en milieu acide. Dans ces conditions, l'alcool A conduit à un mélange de deux dérivés C et D, tandis que l'alcool B par déshydrogénation catalytique en absence d'air conduit à un produit unique E. C rosit le réactif de Schiff alors que E réagit avec la 2,4-D.N.P.H. pour donner un précipité jaune et sans action sur le réactif de Schiff.
- 12-1-Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de chacun des alcools A et B
- 12-2- Donner la formule semi-développée, le nom et la nature des composés C,D et E.
- 12-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B en E.
- 13-Une femme qui vit à Kribi et qui à l'habitude de laver ses habits à l'eau de l'océan atlantique dit à sa sœur que le savon vendu à Kribi est toujours de mauvaise qualité contrairement au même savon vendu au village qui est de bonne qualité, car dit-elle, à Kribi le savon mousse difficilement et s'use vite contrairement au village à Mbankomo(dans le continent) où il mousse bien et ne s'use pas vite. Expliquer à cette dame la différence.

EXERCICE 2: SYNTHÈSE DU SAVON.

- A)-Les savons peuvent être obtenus par saponification des corps gras.

- 1-Définir : réaction de saponification, corps gras.
- 2-Donner les caractéristiques de la réaction de saponification.
- 3-La myristine est le triester de l'acide myristique de formule $C_{13}H_{27}COOH$ et du glycérol. Ecrire l'équation bilan de la formation de la myristine.

B)-ETUDE D'UN PROTOCOL EXPERIMENTAL : mode opératoire.

Etape 1 : Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 10g de myristine, 100ml d'éthanol et 10ml d'une solution de soude de concentration 10mol/l. On chauffe pendant 20 minutes.

Etape 2 : On laisse refroidir, puis on ajoute le contenu du ballon dans 250 ml d'une solution saturée en NaCl.

Etape 3 : On filtre la solution sur un filtre Büchner relié à une trompe à vide. On rince le solide avec un minimum d'eau froide.

- 1-Citer deux précautions à prendre pour manipuler la solution de soude.
- 2-Nommer la réaction qui a lieu dans le ballon à l'étape 1 et donner ses caractéristiques.
- 3-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer le savon obtenu.
- 4-Calculer la masse de savon obtenue si le rendement de la réaction est de 90%.
- 5-Donner le nom de l'étape 2 et son rôle.
- 6-Donner le rôle de l'éthanol dans cette expérience.
- 7-Faire le schéma annoté du dispositif expérimental de la filtration sur Büchner.
- 8-Expliquer pourquoi ce savon n'a pas été préparé dans une marmite en aluminium ou en fer.
- 9- Calculer l'indice de saponification de ce corps gras. L'indice de saponification est la masse d'hydroxyde de potassium, en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras.

On donne les masses molaires en g/mol : myristine : 722, savon : 218

C) ETUDE DES PROPRIETES DU SAVON.

1-On prélève une petite quantité de ce savon qu'on introduit dans un tube à essai contenant de l'eau distillée et on agite. Qu'observe-t-on ?

2-Sur une étiquette de ce savon vendu en commerce, on lit qu'il faut utiliser davantage de savon lorsque l'eau est dure. Cette question a pour but de justifier cette indication.

2-1-Définir : eau dure.

2-2-Pour effectuer une lessive, on utilise 25 L d'eau de dureté 20° hydrotimétrique français (dureté due uniquement aux ions Ca^{2+}) et 100g de savon. Indiquer le phénomène que l'on va observer lorsque l'on met le savon en solution dans cette eau.

2-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui traduit le phénomène observé.

2-4-Calculer la masse de savon qui rester disponible pour effectuer la lessive prévue.

NB : un degré hydrotimétrique français correspond à la présence de 0,1 mol d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} dans 1 m³ d'eau.

EXERCICE 3:

Le degré alcoolique d'un vin est le volume d'alcool mesuré à une température de 20°C contenu dans 100 ml de vin.

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin(acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation . Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau-éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir tout l'éthanol contenu dans celui-ci.

La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 ml avec de l'eau distillée pour simplifier les calculs. Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium. L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel Mohr. Ce dosage est appelé dosage indirect ou en retour.

A-Extraction de l'éthanol. Pour ce dosage, on prélève 10 ml de vin auxquels on ajoute environ 50ml d'eau

. On distille ce mélange et on recueille un volume 42 ml de distillat (noté S_1) dans un erlenmeyer bouché. On considère qu'il contient tout l'éthanol du vin

B-Préparation de la solution à titrer. On complète S_1 à 100 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2 . S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 ml de vin prélevé, dilué 10 fois.

C-Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium.

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0=10$ mL de solution S_2 , $V_1=20$ mL d'une solution de dichromate de potassium($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $C_1=1 \times 10^{-1}$ mol/L et environ 10 ml d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3 .

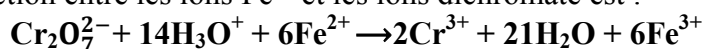
1-Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en milieu acide.

2-Justifier la couleur de la solution S_3 .

3-Pourquoi doit-on boucher l'erlenmeyer ? Quelle autre méthode pouvait-on utiliser pour obtenir le même résultat ?

4-Montrer que la relation entre la quantité n_0 d'éthanol oxydé et la quantité $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}}$ d'ions dichromate restant après cette oxydation est : $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 V_1 - \frac{2}{3} n_0$.

D-Dosage de l'excès du dichromate de potassium. On dose les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2=5 \times 10^{-1}$ mol/L. Le volume de la solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_2=7,6$ mL. L'équation de la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions dichromate est :



5-Montrer que : $n_0 = \frac{3}{2} C_1 V_1 - \frac{1}{4} C_2 V_2$ et faire l'application numérique.

6-Déterminer la quantité de matière d'éthanol contenue dans 100mL de vin.

7-Déterminer le degré alcoolique de ce vin.

Données : masse volumique de l'éthanol : 0,78g/mL. Masse molaire de l'éthanol : 46g/mol

EXERCICE 4

1-Un alcool aliphatique contient en masse 21,6 % d'oxygène.

1-1-Déterminer la masse molaire de cet alcool.

1-2-Déterminer la formule brute de cet alcool.

2-1-Déterminer la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools correspondant à cette formule brute.

2-2-L'isomère B_1 de cet alcool est unique produit d'hydratation de l'alcène A_1 . Sa déshydrogénation catalytique conduit à un composé C_1 qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et qui ne rosit pas le réactif de Schiff.

2-2-1-1-Identifier l'alcool B_1 , puis écrire sa formule semi-développée et le nom de l'alcène A_1 .

2-2-1-2-Donner sa formule semi-développée et le nom du composé C_1 .

2-2-2-Des quatre alcools, lequel ne subit pas d'oxydation ménagée ?

2-2-1-L'isomère B_3 de cet alcool conduit par oxydation ménagée en présence d'air et du cuivre incandescent à un composé C_2 qui rougit le papier p^H humide

2-2-1-1-Identifier l'alcool B_3 à chaîne carbonée ramifiée.

2-2-1-2-Donner la formule semi-développée, le nom et la nature du composé C_2 .

2-2-1-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B_3 en C_2 .

3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium, puis donner le nom et la nature du produit de la réaction lorsque :

3-1-L'oxydant est en défaut.

3-2-L'oxydant est en excès.

EXERCICE 5 : LES ALCOOLS

1-La combustion complète d'un hydrocarbure gazeux de densité par rapport à l'air **1,93** consomme **120 ml** de dioxygène et produit **80ml** de dioxyde de carbone.

1-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion de cet hydrocarbure.

1-2-Déterminer la formule brute de cet hydrocarbure et en déduire sa nature.

2-On considère un alcène de formule brute C_4H_8 .

2-1-L'hydratation de l'isomère **A₁** de cet alcène conduit à deux composés **B₁** et **B₂**, dont **B₂** est nettement prépondérant. **B₁** en présence du cuivre incandescent et de l'air est oxydé en un composé **D** qui rougit le papier p^H humide alors que **B₂** ne subit pas d'oxydation ménagée.

2-1-1-Donner la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₁**.

2-1-2-Justifier pourquoi le composé **B₂** est nettement prépondérant.

2-1-3-Déterminer le nom, la formule semi développée et la nature de chacun des composés suivants : **B₁**, **B₂** et **D**.

2-1-4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé **B₁** en composé **D**.

2-2-L'isomère de chaîne **A₂** de l'alcène précédent hydraté, conduit à deux composés **B₃** et **B₄**. **B₃** est majoritaire. L'oxydation de **B₄** en présence du cuivre incandescent et de l'air en défaut conduit à un composé **C₁** qui rosit le réactif de Schiff. L'oxydation de **B₃** en présence du cuivre incandescent et en absence d'air conduit à un composé **C₂** qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. mais reste sans action sur le réactif de Schiff.

2-2-1-Donner la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₂**.

2-2-2-Déterminer le nom, la formule semi développée et la nature de chacun des composés **B₃**, **B₄**, **C₁** et **C₂**.

2-2-3-Ecrire les équations-bilans de passage de **B₃** à **C₂** et de passage de **B₄** à **C₁**.

EXERCICE 6: TYPE EXPERIMENTAL

Par distillation de 10 ml de solution de vin et 200ml de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100cm^3 d'un distillat qui contient tout l'éthanol de l'échantillon de vin étudié.

Dans un erlenmeyer, on mélange 20cm^3 d'une solution à $0,2\text{mol/l}$ de dichromate de potassium, 10cm^3 d'acide sulfurique concentré et 10cm^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 100cm^3 d'eau distillée et les ions dichromate restant sont dosés, à l'aide d'une solution à 1mol/l de sulfate de fer (II), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé pour $15,8\text{cm}^3$ de solution de fer (II). Sachant que les deux réactions mettent en jeu les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

1-Ecrire les équations-bilans des réactions qui ont lieu.

2-Déterminer la quantité n_2 d'ions dichromate dosés par les ions Fe^{2+} .

3-Calculer la quantité n_0 d'ions dichromate introduits initialement.

4-Déterminer la quantité n d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé.

5-Calculer la concentration d'éthanol dans le vin étudié.

6-Calculer le degré alcoolique du vin.

N.B. Le degré alcoolique d'une boisson alcoolisée est le volume d'éthanol pur présent dans 100cm^3 de la boisson considérée. Masse volumique de l'éthanol : 790Kg/m^3 , masse molaire éthanol : 46g/mol

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1 :

1-Définitions :

Groupe fonctionnel : groupe d'atomes conférant une propriété particulière à une molécule.

Alcoolémie : c'est la masse en gramme d'alcool contenue dans un litre de sang.

Oxydation ménagée : C'est l'oxydation qui se fait avec conservation de la chaîne carbonée.

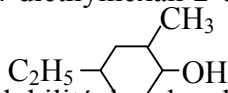
Liaison hydrogène : Interaction de type dipôle-dipôle existant entre atomes d'hydrogène et atomes d'oxygène de deux molécules différentes

2-Les températures d'ébullition des alcools sont plus élevées que celle des alcanes de masse molaire voisine à cause de la présence des liaisons hydrogènes qui existent entre molécules d'alcools et qui sont inexistantes entre molécules d'alcanes.

3-Nomenclature :3-1) 4-éthyl-4-méthylhexan-2-ol

3-2) 4,4-diéthylhexan-2-ol 3-3) 2-méthylhex-4-én-3-ol

4-



5-La solubilité des alcools diminue lorsque la chaîne carbonée de l'alcool augmente.

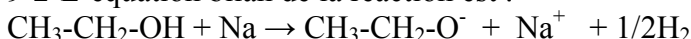
6-La solubilité des polyols augmente avec le nombre de groupe hydroxyle.

7- L'action du sodium sur les alcools met en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

8- Au cours de l'expérience de la lampe sans flamme réalisée avec l'éthanol, l'incandescence du fil de cuivre est entretenue par l'énergie dégagée au cours de la réaction.

9-1- c) c'est un bon solvant organique, miscible à l'eau et volatile.

9-2-L'équation bilan de la réaction est :



$$n_1 = 2n_2 \text{ donc } \frac{n_1}{M_1} = \frac{2V_2}{VM} \text{ d'où } V_2 = \frac{m_1 \cdot VM}{2M_1} \text{ AN: } V_2 = \frac{1,15 \times 24}{2 \times 23} = 0,6 \text{ dm}^3$$

9-3-e) propan-1-ol car oxydable puisqu'il est un alcool primaire

10- Déterminons le degré alcoolique de ce vin

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dans 65 ml de vin il y a 8 ml d'éthanol} \\ \text{Dans 100 ml de ce vin, il y a } d^\circ \end{array} \right. \leftrightarrow d^\circ = \frac{100 \times 12}{65} = 12,3$$

11- Déterminons le volume de la solution alcoolique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dans 100ml de solution alcoolique il y a 90 ml d'éthanol} \\ \text{Dans un volume V de ce vin, il y a 25 ml d'éthanol} \end{array} \right. \leftrightarrow V = \frac{25 \times 100}{90} = 27,78 \text{ mL}$$

12-1-L'alcool A est un alcool primaire car conduit à un aldéhyde (composé C qui rosit le réactif de Schiff). L'alcool B est un alcool secondaire puisqu'il conduit par oxydation au composé E qui est une cétone (n'a pas d'action sur le réactif de schiff mais donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.). B est le butan-2-ol donc A qui est son isomère de position est le butan-1-ol.

Formule, nom et classe de :

-Alcool A : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, butan-1-ol, alcool primaire

-Alcool B : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, butan-2-ol, alcool secondaire

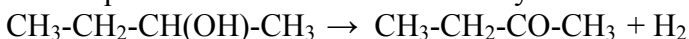
12-2- la formule semi-développée, le nom et la nature du

- composé C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, butanal, aldéhyde

- composé D : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Acide butanoïque, acide carboxylique.

- composé E : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, butanone, cétone.

12-3- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B en E.



13-La différence se trouve au niveau de la qualité de l'eau (le comportement du savon dépend de la qualité de l'eau) et non de la qualité du savon. L'eau du village est douce contrairement à l'eau de l'océan qui est dure et la conséquence de sa dureté explique le fait que le savon mousse difficilement et nécessite une grande quantité (s'use donc plus vite).

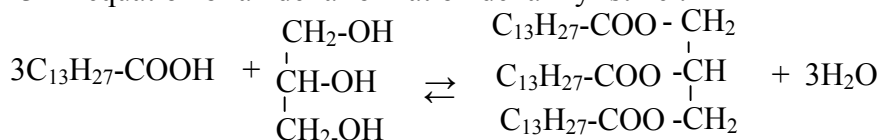
EXERCICE 2:

A) 1-Définitions : Réaction de saponification : action d'une base forte sur un ester conduisant à la formation d'un carboxylate de sodium ou de potassium

Corps gras : Triester d'acide gras et du glycérol

2-Les caractéristiques de la réaction de saponification sont : -totale, lente et légèrement exothermique.

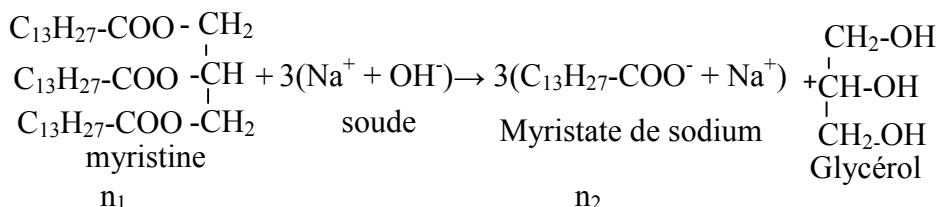
3- L'équation bilan de la formation de la myristine :



B)1-Deux précautions à prendre pour manipuler la solution de soude : Porter des gants et les lunettes de protection pour éviter tout contact entre la solution de soude avec la peau ou les yeux.

2-La réaction qui a lieu à l'étape 1 est la saponification

3-Equation-bilan de la réaction et nom du savon obtenu :



Le nom du savon est : myristate de sodium.

3- Calcul de la masse du savon obtenu : Recherche du réactif limitant

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{10}{722} = 1,39 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{n_{\text{soude}}}{3} = \frac{C.V}{3} = \frac{5 \times 0,01}{3} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Puisque $n_1 < \frac{n_{\text{soude}}}{3}$ donc la myristine est le réactif limitant

$$n_1 = \frac{n_2}{3} \leftrightarrow \frac{n_1 M_1}{M_1} = \frac{n_2 M_2}{3 M_2} \leftrightarrow m_2 = \frac{3 n_1 M_2}{M_1} \text{ A.N. } m_2 = \frac{3 \times 0,9 \times 10 \times 218}{722}$$

d'où $m_2 = 8,15 \text{ g}$.

5-Le nom de l'étape 5 est le relargage

dont le but est

de précipiter le savon formé.

6-L'éthanol favorise la

Miscibilité entre la solution

aqueuse d'hydroxyde

de sodium

et la myristine.

7- Le schéma annoté

du dispositif expérimental de

la filtration sur Büchner.

8-Le savon n'a pas été préparé dans une marmite en fer ou en aluminium car la soude devait attaquer ces métaux par oxydation.

9-Calcul de l'indice de saponification de la myristine ($m=1\text{g}=1000\text{mg}$)

$$n_{\text{myristine}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{3} \leftrightarrow \frac{m}{M} = \frac{m'}{3M'} \leftrightarrow m' = \frac{3M'.m}{M} \leftrightarrow \text{A.N. : } m' = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{722}$$

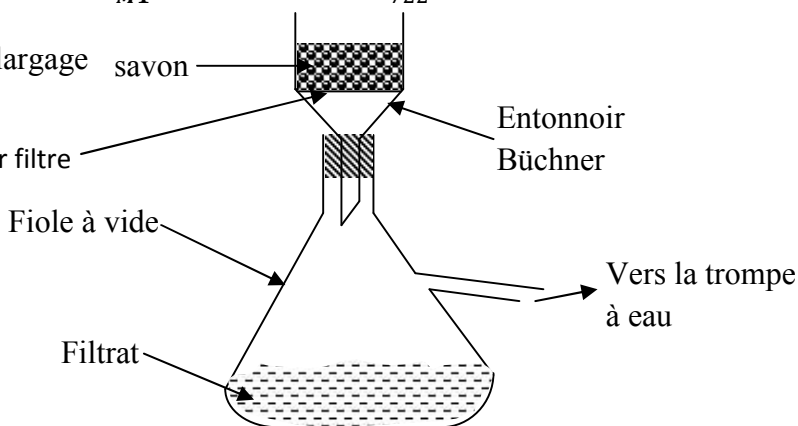
$m' = 233,1 \text{ mg}$. L'indice de saponification de la myristine est 233,1.

C)1-On observe la formation de l'écume ou alors le savon mousse.

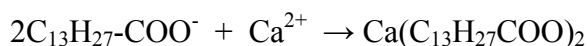
2-1-Une eau dure est une eau riche en ions calcium et/ou magnésium.

2-2-Lé phénomène observé est la précipitation du savon.

2-3- l'équation-bilan de la réaction est :



Le SOLEIL



2-4-Calcul de la quantité de matière d'ions calcium contenue dans 25 L d'eau.

20° hydrotimétrique français correspond à 2 mol d'ions Ca^{2+} dans 1 m³ (1000L) d'eau, donc dans 25L il y a : $\frac{2 \times 25}{1000} = 0,05$ mol d'ions calcium.

Expression de la masse de savon ms indisponible ou perdue ou précipitée :

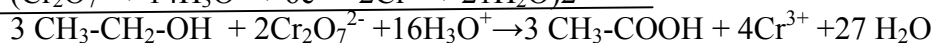
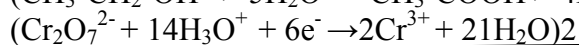
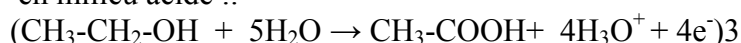
$$\frac{ns}{2} = n\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \frac{ms}{2Ms} = n\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow ms = 2Ms \cdot n\text{Ca}^{2+}$$

Soient $m_i = 100\text{g}$, la masse initiale de savon, m_f : la masse de savon disponible : $m_f = m_i - ms$ soit **$m_f = m_i - 2Ms \cdot n\text{Ca}^{2+}$**

$$\text{AN : } m_f = 100 - 2 \times 218 \times 0,05 \quad \mathbf{m_f = 78,2g}$$

EXERCICE 3:

1- L'équation de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en milieu acide :



2- La couleur de la solution S₃ est due à la présence des ions Cr^{3+} hydratés.

3-On bouche l'ermeneyer pour éviter les pertes de l'éthanol qui est volatile.

-Pour éviter la perte d'éthanol, on pouvait refroidir le distillat en plongeant l'ermeneyer dans un cristalliseur rempli de glace.

4- Montrons que : $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1V_1 - \frac{2}{3}n_0$.

Soit n_1 la quantité de matière d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenue dans la solution de dichromate de potassium et n la quantité de matière d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ayant réagi avec l'éthanol,

$$n_1 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} + n, \text{ or selon la stœchiométrie de la réaction, } \frac{no}{3} = \frac{n}{2} \leftrightarrow n = \frac{2no}{3} \text{ et}$$

$$n_1 = C_1V_1 \leftrightarrow n_1 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} + \frac{2no}{3} \leftrightarrow n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = n_1 - \frac{2no}{3}$$

$$\mathbf{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1V_1 - \frac{2no}{3}}$$

5- Soient n_2 la quantité d'ions Fe^{2+} contenue dans la solution de sulfate de fer II, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restant sont ainsi réduits les ions fer II, donc

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = \frac{n_2}{6} \text{ or } n_2 = C_2V_2 \leftrightarrow C_1V_1 - \frac{2no}{3} = \frac{n_2}{6}$$

$$n_0 = \frac{3}{2}C_1V_1 - \frac{1}{4}C_2V_2 \quad \text{A.N: } n_0 = \frac{3}{2} \times 20 \times 10^{-3} \times 10^{-1} - \frac{1}{4} \times 5 \times 10^{-1} \times 7,6 \times 10^{-3}$$

$$\mathbf{n_0 = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol.}}$$

6- La quantité d'éthanol contenue dans 10 mL de S₀ est n_0 , donc celle contenue dans 100 mL de S₀ est $10n_0$. S₀ contient tout l'éthanol qu'il y a dans 10 mL de vin, donc 100 mL de vin contient $n = 100n_0$ soit

$$n = 100 \times 2,05 \times 10^{-3} = 0,205 \text{ mol.}$$

7- Déterminons le degré alcoolique de ce vin

$$n = \frac{m}{M} \leftrightarrow n = \frac{\rho \cdot V}{M} \leftrightarrow V = d^\circ = \frac{n \cdot M}{\rho} \quad \text{A.N: } V = d^\circ = \frac{0,205 \times 46}{0,78} = 12,09 \text{ mL}$$

Soit $d^\circ \approx 12^\circ$

EXERCICE 4:

1-1- Déterminons la masse molaire de cet alcool de formule brute : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

$$\text{O}\% = \frac{MO \times 100}{M} \leftrightarrow M = \frac{MO \times 100}{\text{O}\%} \quad \text{A.N: } M = \frac{16 \times 100}{21,6} \leftrightarrow M = 74,07 \text{ g/mol}$$

1-2- Déterminons la formule brute de cet alcool

$$M = 74,04 \leftrightarrow 14n + 18 = 74,07 \text{ soit } n = 4 \text{ d'où } \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$$

2-1-Donnons la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools correspondant à la formule brute $C_4H_{10}O$

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, butan-1-ol, alcool primaire
- $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$, butan-2-ol, alcool secondaire
- $(CH_3)_2COH-CH_3$, méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire
- $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, méthylpropan-1-ol, alcool primaire

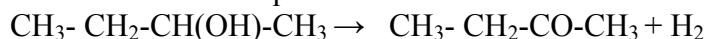
2-2-1-1- Identifions l'alcool B_1 , puis écrivons la formule et le nom de l'alcène A_1 . Le composé C_1 est une cétone donc l'alcool B_1 est alcool secondaire et ensuite étant produit unique, alors l'alcène A_1 est symétrique.

B_1 : butan-2-ol A_1 : $CH_3-CH=CH-CH_3$: but-2-ène

2-2-1-2-Donnons la formule semi-développée, le nom et la nature du composé C_1 :

$CH_3-CH_2-CO-CH_3$, Butanone, cétone.

2-2-1-3-Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de déshydrogénation catalytique de B_1 .



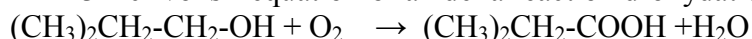
2-2-2-L'alcool qui ne subit pas d'oxydation ménagée est le méthylpropan-2-ol

2-2-1-1- Identifions l'alcool B_3 . B_3 est le méthylpropan-1-ol (c'est un alcool primaire car conduit par oxydation ménagée à un acide carboxylique C_2 qui rougit le papier p^H humide)

2-2-1-2-Donnons la formule semi-développée, le nom, et la nature du composé C_2 .

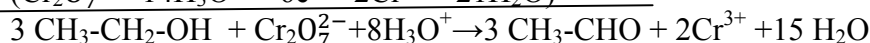
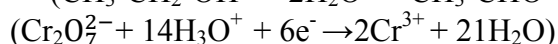
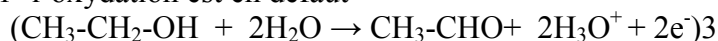
$(CH_3)_2CH_2-COOH$, acide méthylpropanoïque, acide carboxylique

2-2-1-3-Ecrivons l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B_3 en C_2 .



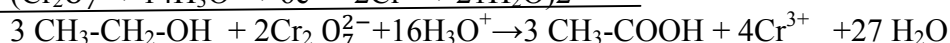
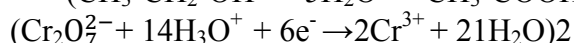
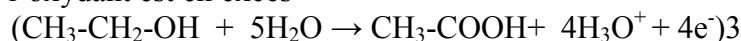
3-. Ecrivons l'équation-bilan de la réaction, puis donnons le nom et la nature du produit de la réaction lorsque :

3-1- l'oxydation est en défaut



Le produit de la réaction est l'éthanal, nature : aldéhyde

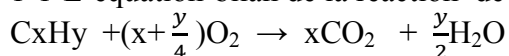
3-2-l'oxydant est en excès



Le produit de la réaction est l'acide éthanoïque, nature : acide carboxylique

EXERCICE 5 : LES ALCOOLS

1-1-L'équation-bilan de la réaction de combustion de cet hydrocarbure.



$$1-2- \frac{n_1}{x + \frac{y}{4}} = \frac{n_2}{x} \text{ et } M_{C_xH_y} = 29d \text{ car } d=1,93$$

$$12x + y = 55,97 \text{ et } \frac{V_1}{V_{m(x + \frac{y}{4})}} = \frac{V_2}{x V_m} \leftrightarrow \frac{120}{x + \frac{y}{4}} = \frac{80}{x} \leftrightarrow \frac{3}{x + \frac{y}{4}} = \frac{2}{x}$$

$$\begin{cases} 12x + y = 55,97 \\ 2x + 0,5y = 3x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} 12x + y = 55,97 \\ y = 2x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} x = 4 \\ y = 8 \end{cases} \text{ d'où } C_4H_8, \text{ nature : alcène}$$

2-1-1- La formule semi développée et le nom de l'alcène A_1

$CH_2=C(CH_3)_2$, méthylpropène

2-1-2- le composé B_2 est nettement prépondérant (majoritaire) car obéit à la règle de Markonikov

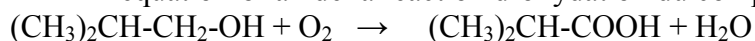
2-1-3- La formule semi développée le nom, et la nature de chacun des composés suivants :

-Composé B_1 : $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, méthylpropan-1-ol, alcool primaire

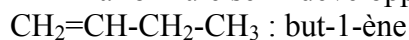
-Composé B_2 : $(CH_3)_2COH-CH_3$, méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire

-Composé D : $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$, acide méthylpropanoïque, acide carboxylique

2-1-4- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé **B₁** en composé **D**.



2-2-1- la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₂**



2-2-2- La formule semi développée, le nom et la nature de chacun des composés ;

-**B₃** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, butan-2-ol, alcool secondaire

- **B₄** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, butan-1-ol, alcool primaire

-**C₁** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, butanal , aldéhyde

-**C₂** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, Butanone , cétone

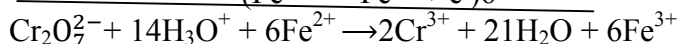
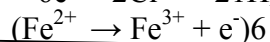
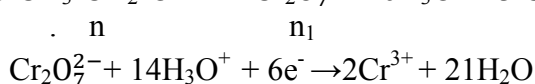
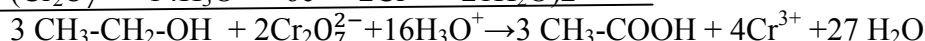
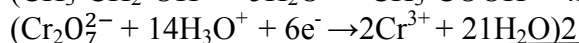
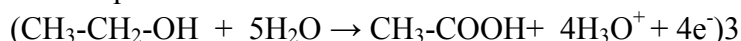
2-2-3-. les équations-bilans de passage de

- **B₃** à **C₂** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 + \text{H}_2$

-**B₄** à **C₁**. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{H}_2\text{O}$

EXERCICE 6 : TYPE EXPERIMENTAL

1-Les équations-bilans des réactions :



2- La quantité n_2 d'ions dichromate dosés par les ions Fe^{2+} .

$$n_2 = \frac{n_3}{6} \leftrightarrow n_2 = \frac{C_3 V_3}{6} \quad \text{A.N : } n_2 = \frac{1 \times 15,8 \times 10^{-3}}{6} = 2,63 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3- La quantité n_0 d'ions dichromate introduits initialement

$$n_0 = C_0 V_0 \quad \text{A.N : } n_0 = 0,2 \times 20 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4- La quantité n d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé.

$$\frac{n}{3} = \frac{n_1}{2} \leftrightarrow n = \frac{3n_1}{2} \quad \text{Or } n_1 = n_0 - n_2 \leftrightarrow n = \frac{3(n_0 - n_2)}{2} \quad \text{A.N:}$$

$$n = \frac{3(4 \times 10^{-3} - 2,63 \times 10^{-3})}{2} \quad n = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

5-La concentration d'éthanol dans le vin étudié.

$$C = \frac{10n}{V} \quad \text{car on a dosé 10 ml de distillat, son volume total était de 100ml contenant tout}$$

$$\text{l'éthanol de 10 ml de vin, voila pourquoi } n \text{ est multiplié par 10. A.N : } C = \frac{10 \times 2,05 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$$

$$C = 2,05 \text{ mol/L.}$$

6-Calculons le degré alcoolique du vin.

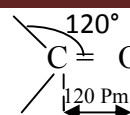
$C = \frac{n}{V}$ or $n = \frac{m}{M}$ et $m = \rho V$ avec ρ = masse volumique de l'éthanol. v = volume de vin = 100ml
et V = volume d'éthanol pur contenu dans 100 ml de vin

$$C = \frac{m}{vM} = \frac{\rho V}{vM} \quad \text{donc } C = \frac{V\rho}{vM} \quad \text{sachant que } v = 100 \text{ ml}$$

$$\text{On a : } C = \frac{V\rho}{100M} \quad \text{d'où } d^\circ = V = \frac{100CM}{\rho} \quad \text{avec } \rho \text{ en g/l } C \text{ en mol/l et } M \text{ en g/mol}$$

$$\text{AN : } d^\circ = V = \frac{100 \times 2,05 \times 46}{790} \quad V = 11,94 \text{ ml} \quad \text{Soit } d^\circ \approx 12^\circ.$$

CHAPITRE 2 : LES ALDEHYDES ET LES CETONES



1-Structure géométrique du groupe carbonyle

Le groupe carbonyle à une structure géométrique plane : Les aldéhydes et cétones sont des composés carbonylés car Possèdent le groupe carbonyle $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ - \text{C} - \end{array}$ dont l'atome de carbone du groupe fonctionnel est trigonal.

2-Définition, formule générale et nomenclature.

2-1- Définition et formule générale.

Un aldéhyde est un composé carbonyle dont l'atome de carbone du groupe fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène. La formule générale des aldéhydes est :
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$$
 où R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

Une cétone est un composé carbonylé dont l'atome de carbone du groupe fonctionnel est lié à deux atomes de carbones tétragonaux. La formule générale des cétones est :
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}'$$
 où R et R' sont des groupements alkyles.

La formule générale des composés carbonylés à chaîne carbonée saturée est : $C_nH_{2n}O$

2-2- Nomenclature.

Le nom d'un aldéhyde s'obtient en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane dont il dérive par « al » alors que celui de la cétone s'obtient par le remplacement du « e » final de l'alcane par le suffixe « one ». On numérote la chaîne carbonée dans le cas des aldéhydes en commençant par le carbone fonctionnel alors que dans le cas des cétones il doit avoir le plus petit indice possible.

Exemples : $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-CH}_3$ 3-méthylpentan-2-one
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ Propanal $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$: benzaldéhyde

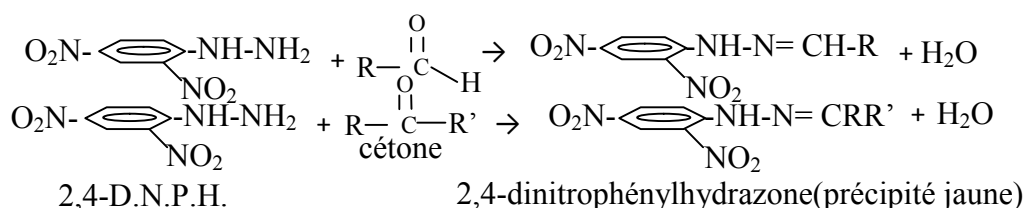
3-Propriétés physiques

Les aldéhydes et les cétones sont moins volatiles que les alcanes dont ils dérivent. Les aldéhydes et les cétones à chaîne carbonée pas très longue sont polaires donc solubles dans l'eau.

4- Propriétés chimiques

4-1-Propriétés communes aux aldéhydes et cétones.

Les aldéhydes et cétones en présence de la 2,4-D.N.P.H. donnent un précipité jaune mettant en évidence la présence du groupe carbonyle suivant les équations-bilans :



4-2-Propriétés spécifiques aux aldéhydes

4-2-1--Les test au réactif de Schiff.

Les cétones sont sans action sur le réactif de Schiff alors que les aldéhydes le rosissent. Ce test permettant de distinguer les aldéhydes des cétones n'est pas toujours fiable contrairement aux tests basés sur les propriétés réductrices qui le sont.

NB : Le test au réactif de Schiff doit se faire dans un tube à essai plongé dans un cristalliseur rempli de glace afin de décolorer le réactif de Schiff qui est rose à température ambiante.

4-2-2-Propriétés réductrices des aldéhydes.

La propriété réductrice est la propriété chimique qui permet de distinguer les aldéhydes des cétones.

Les aldéhydes sont oxydés par des oxydants forts tels que dichromate de Potassium et le permanganate de potassium en milieu acide en acide carboxylique. Ils sont également oxydés par des oxydants doux tels que le nitrate d'argent ammoniacal (réactif de

Tollens) ou la liqueur de Fehling soit en acide carboxylique en milieu acide soit en ion carboxylate en milieu basique.

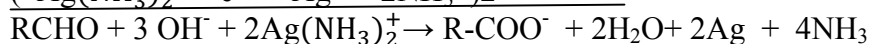
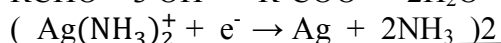
4-2-2-1-Réduction du réactif de Tollens.

Lorsque le test est positif, on obtient un dépôt d'argent appelé miroir d'argent.

Préparation du réactif de Tollens : A une solution de nitrate d'argent, on ajoute une solution d'ammoniac, il se forme un précipité brun d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniac par suite de formation de l'ion diamine argent I.

Test au nitrate d'argent ammoniacal : Dans un tube à essai parfaitement propre, introduisons quelques cm^3 de réactif Tollens, puis environ 1 cm^3 d'un aldéhyde(RCHO). 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.

L'équation-bilan de la réaction est :



Cette réaction était utilisée pour argenter la face d'un miroir.

4-2-2-2-Réduction de la liqueur de Fehling.

Lorsque le test est positif, on obtient un précipité rouge brique.

Préparation de la liqueur de Fehling.

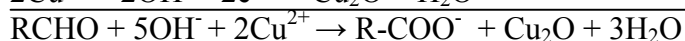
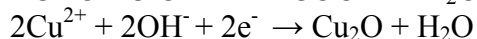
Dans quelques cm^3 de solution de sulfate de cuivre(II), versons progressivement une solution basique contenant les ions tartrate, il se forme tout d'abord un précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre(II) qui se dissout dans un excès de solution de tartrate, en donnant une solution limpide dont la couleur bleu roi est due à l'ion complexe $\text{Cu}^{2+}_{\text{tar}}$. Cette solution est appelée liqueur de Fehling.

Test à la liqueur de Fehling.

A quelques cm^3 de la 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 rouge brique se forme : c'est l'oxyde de cuivre(I).

N.B : Si 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).

L'équation-bilan de la réaction est :



Cette réaction était utilisée pour doser le glucose dans les urines.

NB : Le glucose de formule $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO}$ est un sucre réducteur car possède la fonction aldéhyde qui est réductrice alors que le fructose de formule $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-OH}$ n'est pas un sucre réducteur car possède plutôt la fonction cétone.

EXERCICE 1 :

1-Q.CM .

1-Le groupe carbonyle a une structure géométrique :

a)Tétraédrique b)Plane c)Pyramidale

2- En présence d'un aldéhyde, la liqueur de Fehling donne :

a) une coloration rose ; b) un précipité jaune ; c) un précipité rouge brique

3- L'aldéhyde et le réactif de Tollens donnent :

a)une coloration rose ; b) un précipité jaune ; c) un miroir d'argent

4-En présence d'un aldéhyde ou d'une cétone, la 2,4-D.N.P.H donne :

a)Une coloration jaune b)Une coloration rose c)Un précipité jaune

5-Donner le test d'identification des composés carbonylés.

6-Donner la propriété spécifique des aldéhydes qui permet de les différencier des cétones.

7-Dans un tube à essai, l'élève introduit 2cm^3 de réactif de Tollens et 2cm^3 de formaldéhyde.

7-1-Qu'observe-t-on quelques secondes après chauffage?

7-2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a eu lieu dans le tube à essai.

8-Dans un erlenmeyer, un élève introduit un excès de liqueur de Fehling et de l'éthanal.

8-1-Qu'observe-t-on quelques secondes après chauffage du tube à essai?

8-2-Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans le tube à essai.

8-3-Il recueille le précipité formé qui, séché, a une masse de 10 mg.

8-3-1-Nommer ce précipité

8-3-2-Calculer la masse de l'éthanal utilisé.

Données : $M_C=12\text{ g/mol}$, $M_H=1\text{ g/mol}$, $M_O=16\text{ g/mol}$ $M_{Cu}=63,5\text{ g/mol}$

9-Nommer les composés suivants : 9-1. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCOCH}_3$ 9-2- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$

10. Écrire la formule semi-développée de chacun des composés suivants :

10-1. 3-méthylbutan-2-one

10-2. 2,4-diméthylpentanal

EXERCICE 2 :

1-10g d'un aldéhyde contient en masse 7,925g de carbone et 0,566g d'hydrogène.

Déterminer :

1-1-Sa masse molaire

1-2- Sa formule semi développée et son nom.

Données : $M_C=12\text{ g/mol}$, $M_H=1\text{ g/mol}$, $M_O=16\text{ g/mol}$

2-On veut argenter une face d'un miroir circulaire de rayon 1 m, sur une épaisseur d'un centimètre par réduction du nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) avec le glucose de formule : $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO}$.

2-1-.Décrire le mode opératoire de la préparation du réactif de Tollens.

2-2- Ecrire l'équation-bilan de la réduction du réactif de Tollens par le glucose.

2-3- Calculer la masse de glucose nécessaire pour argenter cette face du miroir

Données : masse molaire du glucose : 180 g/mol ; masse volumique de l'argent :

8900Kg/m^3 .Masse molaire de l'argent : $107,9\text{ g/mol}$

EXERCICE 3 :

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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ne comporte qu'un seul groupe caractéristique aldéhyde.

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'opération ?

4-Equilibrer l'équation de la réaction mettant en jeu le glucose et l'ion diamine argent(I).

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

EXERCICE 4

Une cétone A de formule brute C_xH_yO contient en masse 14% d'atome d'oxygène. La combustion complète d'une mole de ce composé nécessite 10 moles de dioxygène et produit du dioxyde de carbone et de l'eau en quantités égales.

1-Ecrire l'équation-bilan de cette combustion.

2-En déduire la formule brute de ce composé.

Données : $M_C=12$ g/mol, $M_H=1$ g/mol, $M_O=16$ g/mol

EXERCICE 5

La combustion complète de 0,77g d'une substance organique formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, donne 0,63g d'eau et 1,54g de dioxyde de carbone.

1-Quelle est la composition centésimale de cette substance ?

2- Quelle est sa formule brute, sachant que sa densité de vapeur par rapport à l'air est voisine de 1,5 ?

3-Déterminer la formule développée de cette substance sachant qu'elle donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H et qu'elle réduit la liqueur de Fehling.

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1

1-Q.C.M.

1-a) plane 2-c) un précipité rouge brique 3- c) un miroir d'argent 4- c)Un précipité jaune

5- Le test d'identification des composés carbonyles est le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine

6- La propriété spécifique des aldéhydes qui permet de les différencier des cétones est la propriété réductrice.

7-1- On observe quelques secondes après chauffage, un dépôt brillant d'argent sur les parois du tube à essais.

7-2- $HCHO + 3 OH^- \rightarrow HCOO^- + 2H_2O + 2e^-$

$(Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3) \times 2$

$HCHO + 3 OH^- + 2Ag(NH_3)_2^+ \rightarrow HCOO^- + 2H_2O + 2Ag + 4NH_3$

8-1-On observe la formation d'un précipité rouge brique qui se dépose au fond du tube.

8-2- $CH_3CHO + 3 OH^- \rightarrow CH_3COO^- + 2H_2O + 2e^-$

$2Cu^{2+} + 2OH^- + 2e^- \rightarrow Cu_2O + H_2O$

$CH_3CHO + 5OH^- + 2Cu^{2+} \rightarrow CH_3COO^- + Cu_2O + 3H_2O$

$\cdot \quad n_1$

n_2

8-3-1-Ce précipité est l'oxyde cuivre(I).

8-3-2- Calcule de la masse de l'éthanal utilisé.

$$n_1 = n_2 \leftrightarrow \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \leftrightarrow m_1 = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2} \quad \text{A.N : } m_1 = \frac{0,01 \times 44}{143} \quad m_1 = 3,08 \times 10^{-3} \text{ g}$$

9-1- 3,3-diéthylpentan-2-one 9-2- 2-méthylpentanal

10-1- $(CH_3)_2CH-CO-CH_3$ 10-2- $(CH_3)_2C-CH_2-CH(CH_3)-CHO$

EXERCICE 2 :

1-Sachant la masse de l'aldéhyde est $m=10$ g, $m_C=7,925$ g et $m_H=0,566$ g, $m_O = m - (m_C + m_H)$, Déterminons :

1-1-Sa masse molaire : Sa formule brute est : C_xH_yO et sa masse molaire est M. $\%O =$

$$\frac{[m - (m_C + m_H)] \cdot 100}{m} \quad \text{et} \quad \%O = \frac{M_O \cdot 100}{M} \leftrightarrow M = \frac{M_O \cdot 100}{\%O} = \frac{M_O \cdot m}{m - (m_C + m_H)}$$

$$\text{A.N : } M = \frac{16 \times 10}{10 - (7,925 + 0,566)} \leftrightarrow M = 106 \text{ g/mol}$$

1-3- Sa formule semi développée et son nom.

Déterminons x et y de la formule C_xH_yO

$$\%C = \frac{x.MC.100}{M} = \frac{mC.100}{m} \leftrightarrow x = \frac{mC.M}{m.MC} \text{ A.N : } x = \frac{7,925 \times 106}{10 \times 12} = 7$$

$$\%H = \frac{y.MH.100}{M} = \frac{mH.100}{m} \leftrightarrow y = \frac{mH.M}{m.MH} \text{ A.N : } y = \frac{0,566 \times 106}{10 \times 1} = 6$$

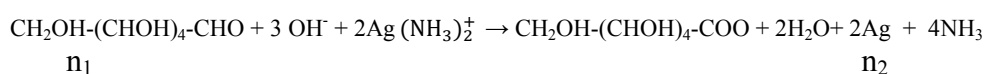
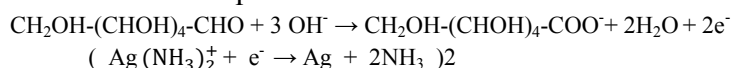
D'où la formule brute : C_7H_6O et la formule semi-développée : C_6H_5-CHO

Le nom de cet aldéhyde est : benzaldéhyde.

2-1- Le mode opératoire de la préparation du réactif de Tollens.

A une solution de nitrate d'argent, on ajoute une solution d'ammoniac, il se forme un précipité brun d'oxyde d'argent(I) qui se dissout dans un excès d'ammoniac par suite de formation de l'ion diamine argent(I).

2-2- Ecrivons l'équation-bilan de la réduction du réactif de Tollens par le glucose.



2-3- Calculons la masse de glucose nécessaire pour argenter cette face du miroir : $n_1 = \frac{n_2}{2} \leftrightarrow$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{2.M_2} \text{ Or } m_2 = \rho.V \text{ et } V = \pi r^2 e$$

$$\text{Donc : } m_2 = \rho. \pi. r^2. e \leftrightarrow m_1 = \frac{\rho. \pi. r^2. e. M_1}{2.M_2}$$

$$\text{A.N : } m_1 = \frac{8900 \times 3,14 \times (1^2) \times 1 \times 10^{-2} \times 180}{2 \times 107,9} \quad m_1 = 233,22 \text{ Kg.}$$

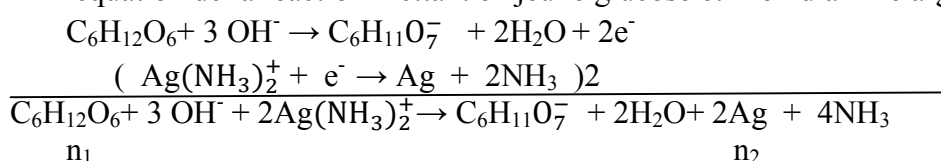
EXERCICE 3 :

1-Lors de la dernière étape, on observe un dépôt d'argent métallique.

2- L'opération finale qui permettra de récupérer l'argent solide seul consistera à gratter les parois du récipient mais aussi, éventuellement, de filtrer la solution pour récupérer le métal argent en suspension.

3- Les divers types de réaction mis en jeu dans cette suite d'opération sont : la combustion ou oxydation totale, la formation de l'ion complexe $Ag(NH_3)_2^+$ et l'oxydoréduction.

4- L'équation de la réaction mettant en jeu le glucose et l'ion diamine argent(I).

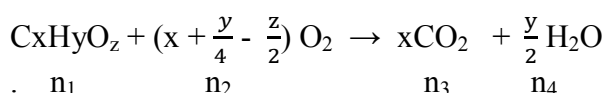


5- La masse minimale de glucose qu'il faut utiliser pour récupérer 100g d'argent : $n_1 = \frac{n_2}{2} \leftrightarrow$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{2.M_2} \leftrightarrow m_1 = \frac{m_2.M_1}{2.M_2} \text{ A.N : } m_1 = \frac{100 \times 180}{2 \times 107,9} = 83,41g$$

EXERCICE 4 :

1-L'équation-bilan de cette combustion est :



2- Déterminons les valeurs de x,y et z pour en déduire la formule brute de ce composé.

$$\begin{cases} n1 = \frac{n2}{x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}} \\ \%O = \frac{z.MO.100}{x.MC+y.MH+z.MO} \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} 1 = \frac{10}{x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}} \\ 14 = \frac{1600z}{12x+y+16z} \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} \frac{n3}{x} = \frac{n4}{\frac{y}{2}} \\ \frac{1}{x} = \frac{2}{y} \text{ car } n3 = n4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} = 10) \times 4 \\ 1600z = 168x + 14y + 224z \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} 4x + y - 2z = 40 \\ 168x + 14y - 1376z = 0 \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} y = 2x \\ 168x + 28x - 1376z = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 4x + 2x - 2z = 40 \\ 168x + 28x - 1376z = 0 \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} (6x - 2z = 40) \div 2 \\ 196x - 1376z = 0 \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} (3x - z = 20) \times (-1376) \\ 196x - 1376z = 0 \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} y = 2x \\ 196x - 1376z = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -4128x + 1376z = -27520 \\ 196x - 1376z = 0 \\ y = 2x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} -3932x = -27520 \\ z = 3x - 20 \\ y = 2x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} x = \frac{27520}{3932} \\ z = 3x - 20 \\ y = 2x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} x = 7 \\ z = 1 \\ y = 14 \end{cases}$$

d'où la formule brute $C_7H_{14}O$

EXERCICE 5

1- La composition centésimale de cette substance

$$\%C = \frac{3 \times mCO_2 \times 100}{11 \times m} \quad \text{A.N : } \%C = \frac{3 \times 1,545 \times 100}{11 \times 0,77} = 54,72$$

$$\%H = \frac{mH_2O \times 100}{9 \times m} \quad \text{A.N : } \%H = \frac{0,63 \times 100}{9 \times 0,77} = 9,09$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H) \quad \text{A.N : } \%O = 100 - (54,72 + 9,09) = 36,19$$

2- Déterminons sa formule brute : $C_xH_yO_z$ c'est-à-dire les valeurs de x, y et z. Sa masse molaire $M = 29d$

$$\%C = \frac{x.MC \times 100}{29d} \leftrightarrow x = \frac{\%C.29.d}{MC.100} \quad \text{A.N : } x = \frac{54,72 \times 29 \times 1,5}{12 \times 100} = 1,98 \approx 2$$

$$\%H = \frac{y.MH \times 100}{29d} \leftrightarrow y = \frac{\%H.29.d}{MH.100} \quad \text{A.N : } y = \frac{9,09 \times 29 \times 1,5}{1 \times 100} = 3,95 \approx 4$$

$$\%O = \frac{z.MO \times 100}{29d} \leftrightarrow z = \frac{\%O.29.d}{MO.100} \quad \text{A.N : } z = \frac{36,19 \times 29 \times 1,5}{16 \times 100} = 0,98 \approx 1$$

D'où la formule brute : C_2H_4O

3- La formule développée de cette substance est CH_3-CHO

CHAPITRE 3 : LES ACIDES CARBOXYLIQUES

1-Définition et structure du groupe carboxyle.

1-1- Définition

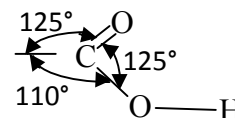
C'est un composé organique dont la molécule possède le groupe fonctionnel -COOH appelé groupe carboxyle.

La formule générale des acides carboxyliques est R-COOH où R est un groupe alkyle (acide saturé de formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$), une chaîne carbonée avec liaison multiple (acide insaturé) ou un groupe aryle (acide aromatique).

1-1- Structure du groupe carboxyle.

Le groupe carboxyle est plan et le carbone fonctionnel est trigonal.

$d(\text{C=O})=121\text{pm}$, $d(\text{C-O})=134\text{pm}$, $d(\text{O-H})=97\text{pm}$.



2-Nomenclature

Pour les monoacides, lorsque la chaîne carbonée est linéaire, ramifiée, saturée ou insaturée, on nomme l'acide ainsi :

-Déterminer la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carboxyle qui est toujours en bout de chaîne

-Numéroter les atomes de carbone de la chaîne en commençant par le carbone fonctionnel qui porte l'indice 1

-Déterminer le nom de l'hydrocarbure correspondant

-Ecrire le nom de l'acide ainsi : acide nom de l'hydrocarbure correspondant avec remplacement du « e » final par « oïque » tout en tenant compte des substituants.

Exemples : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide propanoïque

$\text{CH}_3\text{-CH=C(C}_2\text{H}_5\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-COOH}$ acide 4-éthyl-3-méthylhex-4-énoïque

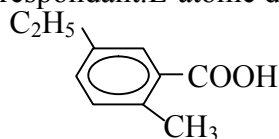
$\text{CH}_3\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-COOH}$: acide 3-éthyl-4-méthylhexanoïque

Pour les diacides saturés, la chaîne principale est celle qui contient les deux carbones fonctionnels. Le sens de numérotation est celui qui accorde le plus petit indice aux substituants. Le nom de l'acide s'obtient en remplaçant le « e » final de l'alcane par « edioïque »

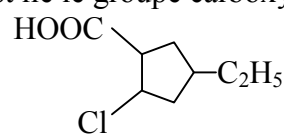
Exemple : $\text{HOOC-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ Acide 2-éthyl-4-propylheptanedioïque

Le nom des acides aromatiques est obtenu en ajoutant « carboxylique » au nom de l'hydrocarbure correspondant. L'atome de carbone sur lequel est lié le groupe carboxyle porte l'indice 1.

Exemple :

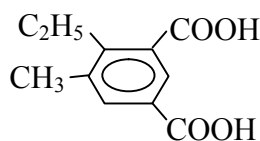


Acide 5-éthyl-2-méthylbenzènegarboxylique

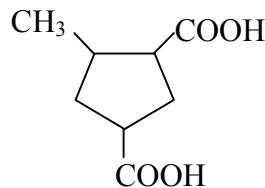


Acide 2-chloro-4-éthylcyclopentanecarboxylique

Pour les diacides aromatiques, le nom s'obtient en ajoutant « dicarboxylique » au nom de l'hydrocarbure. Précédé du mot acide.



Acide 4-éthyl-5-méthylbenzène-1,3-dicarboxylique



Acide 4-méthylcyclopentane-1,3-dicarboxylique

NB : Certains acides carboxyliques ont des noms usuels : HCOOH : acide formique ;

$\text{CH}_3\text{-COOH}$: acide acétique, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide propionique ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$: acide benzoïque

3-Propriétés des acides carboxyliques

3-1-Propriétés physiques

Les températures de fusion et d'ébullition des acides carboxyliques sont élevées que celles des alcools de même structure. Leur solubilité diminue avec leur poids moléculaire.

3-2- Propriétés chimiques

3-2-1- Propriétés acides

A 25°C, les solutions aqueuses d'acide carboxylique ont un p^H inférieur à 7, elles rougissent le papier p^H . Les acides carboxyliques sont des acides faibles car se dissocient partiellement en solution aqueuse suivant l'équation-bilan : $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$
La force d'un acide carboxylique augmente avec son halogénéation.

EXERCICE D'APPLICATION : Soient les acides carboxyliques suivants : A : CH_3-COOH
B : $CH_2Cl-COOH$ C : $CHCl_2-COOH$ D : CCl_3-COOH . Classez-les par ordre d'acidité décroissante.

Solution : D ; C ; B ; A.

La position de l'halogène a une influence sur la force de l'acide carboxylique.

Classez les acides carboxyliques suivants par ordre d'acidité croissante : A : $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

B : $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$ C : $CH_3-CHCl-CH_2-COOH$ D : $CH_3-CH_2-CHCl-COOH$

Solution: A; B; C; D. La force de l'acide diminue avec l'éloignement de l'atome de chlore par rapport au carbone fonctionnel.

Les solutions d'acide carboxyliques sont dosées par celles de base fortes telle l'hydroxyde de sodium suivant l'équation-bilan : $R-COOH + OH^- \rightarrow R-COO^- + H_2O$

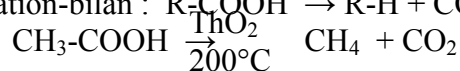


A l'équivalence : $nA = nB \leftrightarrow \frac{mA}{MA} = C_B V_B$

3-2-2-La décarboxylation

Elle consiste en l'élimination, d'une molécule de CO_2 à partir d'une molécule d'acide carboxylique et à pour conséquence la rupture de la liaison C-C liant le groupe fonctionnel acide carboxylique au reste carboné suivant l'équation-bilan : $R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$

Exemple :



3-2-3-Estérification

Le groupe caractéristique ester est : $\text{---} \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{---}$

Définition et caractéristiques (voir chapitre1)

Les pourcentages d'estérification des alcools dans un mélange équimolaire sont :

66,7% pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et 5% pour un alcool tertiaire.

Les pourcentages d'hydrolyse pour un ester conduisant aux alcools de différentes classes s'obtient par la relation : % hydrolyse = 100 - %estérification.

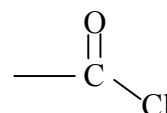
Les étapes de l'estérification au laboratoire sont : le chauffage à reflux, la distillation ou le lavage qui se fait grâce à une solution d'hydrogénocarbonate de sodium qui permet d'éliminer l'acide qui n'a pas réagi suivant l'équation-bilan : $R-COOH + HCO_3^- \rightarrow R-COO^- + CO_2 + H_2O$
Pour réaliser la séparation des deux phases, on utilise une ampoule à décanter et deux béchers pour récupérer les deux phases(phase organique et phase aqueuse). Il est à noter que l'ester est dans la phase organique.

Pour s'assurer de la pureté de son ester, il suffit de mesurer l'une de ses constantes physiques telle que sa température de fusion sur un banc chauffant de Köfler.

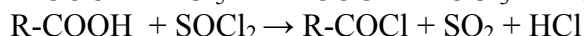
NB : La réaction inverse à l'estérification appelée hydrolyse, elle a les mêmes caractéristiques que l'estérification.

3-2-4- Formation des dérivés d'acide

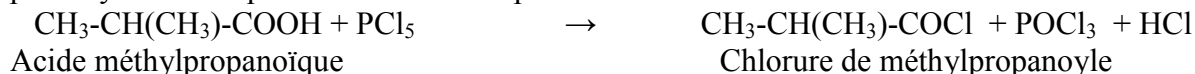
-Les chlorures d'acyle. Le groupe fonctionnel chlorure d'acyle est :



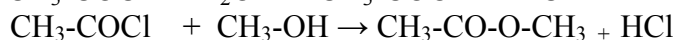
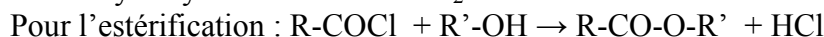
Ils sont obtenus par réaction d'un acide carboxylique avec un agent chlorurant tel que le pentachlorure de phosphore (PCl₅) ou le chlorure de thionyle (SOCl₂). Les équations-bilans des réactions sont les suivantes :



Le nom du chlorure d'acyle s'obtient par remplacement de « oïque » de l'acide carboxylique par « oyle » ainsi que du mot « acide » par « chlorure de ».

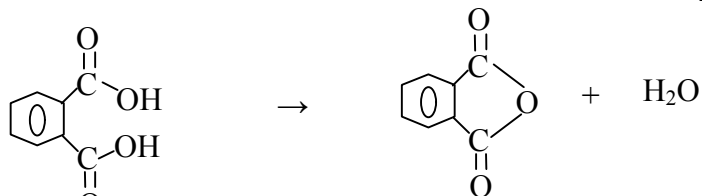
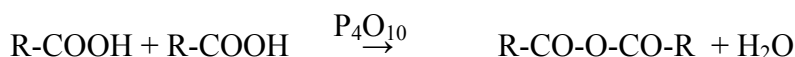


Les chlorures d'acyle sont des composés très réactifs et leur réaction avec l'eau (hydrolyse) ou avec l'alcool (estérification indirecte) est rapide, totale et exothermique. Les équations-bilans des réactions sont :



Les anhydrides d'acide. Le groupe caractéristique anhydride d'acide est : $\begin{array}{c} O & & O \\ || & & || \\ -C & -O- & C- \end{array}$

Ils résultent de la déshydratation intermoléculaire de deux acides carboxyliques en présence d'un déshydratant (décaoxyde de tétraphosphore : P₄O₁₀) ou de la déshydratation intramoléculaire par simple chauffage suivant les équations-bilans :



Acide orthophthalique

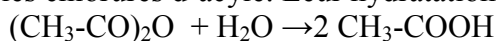
Anhydride phtalique

Le nom d'un anhydride d'acide s'obtient par remplacement du mot acide par anhydride dans le nom de l'acide .

Exemple : $CH_3-CH(CH_3)-CO-O-CO-CH(CH_3)-CH_3$: anhydride méthylpropanoïque

$CH_3-CO-O-CO-CH_2-CH_3$: anhydride éthanoïque et propanoïque

Les anhydrides d'acide sont plus réactifs que les acides carboxyliques mais moins réactifs que les chlorures d'acyle. Leur hydratation conduit à l'acide de départ :



Leur réaction avec un alcool (estérification indirect) donne un ester et un acide carboxylique et la réaction est rapide et totale. Exemple :

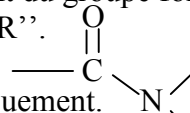


Anhydride éthanoïque + butan-2-ol Éthanoate de 1-méthylpropyle

Les amides

Une amide dérive d'un acide carboxylique par remplacement du groupe fonctionnel hydroxyle par un groupe amine tel que : -NH₂, -NHR, -NR'R''.

La formule du groupe fonctionnel amide est :



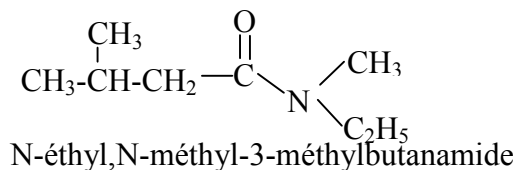
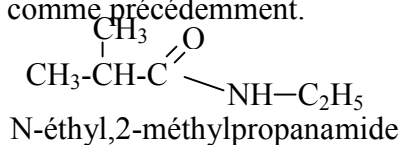
Il a une structure géométrique plane et est très stable chimiquement.

Cette propriété lui permet de résister à l'eau et aux solutions diluées d'acide et de base.

Le nom d'une amide non substituée dérive de celui l'acide correspondant par remplacement de « oïque » par « amide » avec suppression du mot acide. $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CO-NH_2$

3-méthylbutanamide

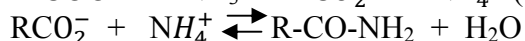
Le nom d'une amide mono ou disubstituée s'obtient en faisant précéder de la lettre N le nom du groupe alkyle ou aryle lié à l'atome d'azote suivi du nom du reste de la chaîne obtenue comme précédemment.



Préparation des amides

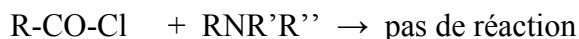
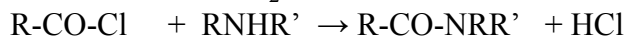
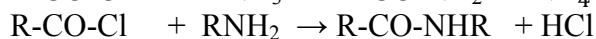
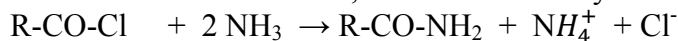
A partir d'un carboxylate d'ammonium

Le carboxylate d'ammonium est obtenu par réaction de l'ammoniac sur un acide carboxylique qui se déshydrate ensuite par chauffage pour former l'amide suivant les équations-bilans :



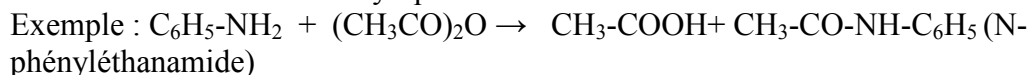
A partir d'un chlorure d'acyle

La réaction est rapide et totale. La réaction entre le chlorure d'acyle et l'ammoniac ou les amines primaires ou secondaires donnent respectivement les amides non- ou mono- ou disubstitués. En revanche, les chlorures d'acyle ne réagissent pas sur les amines tertiaires.

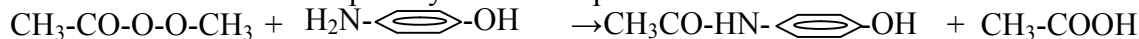


A partir d'un anhydride d'acide

La réaction est totale mais relativement moins rapide que la précédente, mais plus rapide que celle utilisant l'acide carboxylique.



Cette réaction est utilisée pour synthétiser le paracétamol:



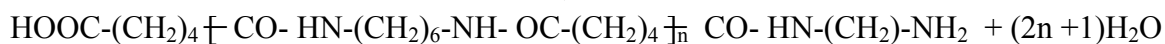
Cette réaction est parasitée par l'estérification lorsque c'est le groupe OH qui est concernée.

N.B: Toute expérience avec un chlorure d'acyle ou un anhydride doit se faire dans un récipient bien sec pour éviter la réaction parasite avec l'eau(hydrolyse).

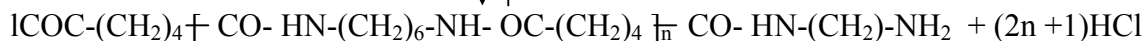
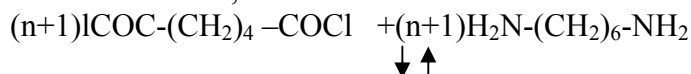
3-3-Les polyamides

Ce sont des polymères dans lesquels le groupe amide est répété plusieurs centaines de fois tout au long de la chaîne. Ils sont préparés par une réaction de polycondensation (réaction au cours de laquelle un grand nombre de molécules s'unissent en formant une macromolécule avec élimination de petites molécules)

Le nylon 6-6(polymère thermoplastique) est obtenu par réaction de polycondensation entre l'acide hexanedioïque et l'hexane-1,6-diamine suivant la réaction :



Cette réaction est lente, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle plus réactif.



EXERCICES DU CHAPITRE 3

EXERCICE 1 :

1-Q.C.M.

1-1 Le groupe carboxyle à une structure : a) linéaire b) tétraédrique c) plane

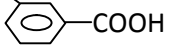
1-2 L'acide le plus fort est :

a) CH_3COOH b) CHCl_2COOH c) CCl_3COOH d) CH_2ClCOOH

1-3 L'acide le plus fort est : a) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ b) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

2-Nommer les composés suivants:

2-1- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOOCCH}_2\text{CH}_3$ 2-2-  2-3- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCl}$

2-4- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 2-5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$

3-À partir des équations-bilan suivantes, donner la formule semi-développée, donner le nom et la nature des composés **A**, **B**, **C** et **D**.

3-1- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 \longrightarrow \text{A}$

$\text{A} \xrightleftharpoons{\Delta} \text{B} + \text{H}_2\text{O}$

3-2- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{C}$

$\text{C} \xrightleftharpoons{\Delta} \text{D} + \text{H}_2\text{O}$

4- La décarboxylation d'un acide carboxylique aliphatique en présence de l'oxyde de thorium conduit à un composé organique **D** de masse molaire **30g/mol**

4-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction

4-2-Déterminer la formule et le nom du composé **D**.

4-3-En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique.

5-L'oxydation à froid d'un monoalcool **A** par du dichromate de potassium en milieu acide, produit un acide carboxylique **B**. L'acide **B**, chauffé en présence de chaux, perd une molécule de dioxyde de carbone en libérant un hydrocarbure **C** de masse molaire $M=78\text{g/mol}$ contenant en masse 7,69% d'hydrogène.

5-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de l'acide **B**.

5-2-Déterminer la formule brute du composé **C**.

3-3-En déduire la formule-semi développée et le nom de l'acide carboxylique **B** et de l'alcool **A**.

5-4-Ecrire l'équation-bilan générale de l'oxydation à froid de ce monoalcool en acide

6-Compléter les équations-bilans des réactions suivantes :

6-1- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \dots \longrightarrow \dots + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

6-2- $\dots + 2\dots \longrightarrow \text{Acétamide} + \text{NH}_4\text{Cl}$

EXERCICE 2: SYNTHÈSE D'UN ESTER

Le formiate (ou méthanoate) d'éthyle est un ester à odeur de rhum, très peu soluble dans l'eau. On veut le préparer par action d'un acide **A** sur un alcool **B**.

1-écrire l'équation-bilan de la synthèse de cet ester. Donner les noms de **A** et de **B**.

2-Dans un ballon, on mélange 20 ml de **A** et un volume V_B de **B**.

2-1. Déterminer V_B pour que le mélange soit équimolaire.

2-2. On ajoute à ce mélange environ 1 ml d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce puis on réalise un mélange à reflux.

Donner le rôle :

2-2-1. De l'acide sulfurique.

2-2-2. De la pierre ponce.

2-2-3. Du chauffage.

2-2-4. Du chauffage à reflux.

3- Calculer la masse d'ester obtenue si la réaction était totale.

4- On récupère en réalité 25,4 g d'ester. Déterminer le rendement de la réaction.

5-On recommence l'expérience en adaptant au ballon un dispositif de distillation fractionnée permettant d'éliminer, au fur et à mesure, l'ester formé.

5-1. En justifiant votre réponse, indiquer l'effet du dispositif sur le rendement de la réaction.

5-2. Citer une autre méthode permettant d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification.

6- On traite l'acide **A** avec le chlorure de thionyle (SOCl_2) et on obtient un composé **C**.

6-1- Écrire l'équation-bilan de la réaction, ensuite donner le nom et la fonction chimique du composé **C**.

6-2- Écrire l'équation-bilan de la réaction de **C** sur **B** puis, donner les caractéristiques de cette réaction.

6-3- Le composé **C** réagit avec le diéthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ pour donner un autre composé organique **D**, écrire l'équation-bilan de cette réaction et donner le nom et la nature du composé **D**.

7-Deux molécules d'acide carboxyliques **A** sont déshydratées en présence du décaoxyde de phosphore(P_4O_{10}) pour donner un composé **E**.

7-1- Écrire l'équation-bilan de la réaction, ensuite donner le nom et la fonction chimique du composé **E**.

7-2- Écrire l'équation-bilan de la réaction de **E** sur **B**

Données : Masses volumiques respectives de A et de B : $\rho_A = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_B = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$.

Masses molaires atomiques : C : 12g/mol, H : 1g/mol, O : 16g/mol

EXERCICE 3 : SYNTHÈSE D'UN ESTER

Le benzoate de méthyle, utilisé en parfumerie, existe dans diverses huiles essentielles naturelles. C'est un liquide à odeur forte et aromatique.

1- Le benzoate de méthyle est obtenu par une réaction d'estérification entre l'acide benzoïque de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ et le méthanol de formule $\text{CH}_3\text{-OH}$ en présence d'acide sulfurique.

1-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

1-2-Donner le rôle de l'acide sulfurique.

2-Dans le ballon, on introduit **12,2g** d'acide benzoïque, **40 ml** de méthanol, **3 ml** d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant une heure.

2-1-Faire le schéma annoté du montage à reflux.

2-2-Calculer les quantités de matière initiale de méthanol, puis de l'acide benzoïque.

2-3-Lequel des deux réactifs est en excès ? Donner le but recherché.

3-Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, contenant **50 ml** d'eau distillée froide. On obtient deux phases différentes. Après traitement de la phase contenant l'ester, on récupère une masse $m=10,2\text{g}$ de benzoate de méthyle.

3-1-Dessiner l'ampoule à décanter ; indiquer la place respective des deux phases et préciser leur contenu.

3-2-Calculer la masse d'ester obtenue si la transformation était totale.

3-3-Calculer le rendement de la transformation.

Données :

Composés	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 20°C (g/ml)	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	122	1,3	Peu soluble
Méthanol	32	0,8	Soluble
Benzoate de méthyle	136	1,1	insoluble

EXERCICE 4

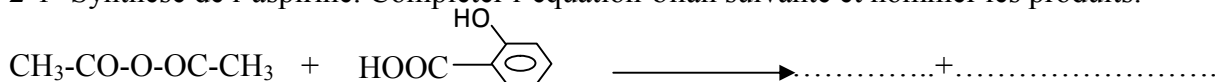
1-On dispose de quatre flacons contenant respectivement un alcool, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique. Pour déterminer leur contenu, on réalise les tests suivants :

corps réactif	E	F	G	H
Cr ₂ O 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
Liquideur de Fehling	Solution bleue	Solution bleue	Précipité rouge brique	Solution bleue

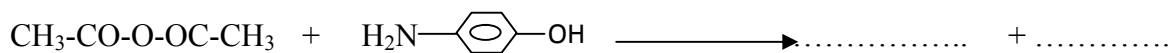
Donner les fonctions des corps **E**, **F**, **G** et **H**.

2-Synthèse des médicaments

2-1- Synthèse de l'aspirine. Compléter l'équation-bilan suivante et nommer les produits.



2-2-Synthèse du paracétamol. Compléter l'équation-bilan suivante et nommer les produits:



EXERCICE 5 : DES MEFAITS DE LA SUEUR

Les esters ont souvent une odeur nettement fruitée. De ce fait, on les emploie fréquemment pour reproduire les arômes de fruits, notamment dans l'industrie alimentaire. En parfumerie, ils ne sont utilisés que pour les parfums bon marché. La raison en est purement chimique : le groupe ester, très peu stable vis-à-vis de la transpiration ..., se dégrade en donnant notamment l'acide carboxylique précurseur de l'ester, lequel généralement n'a pas une odeur agréable.

Les ingrédients des parfums les plus chers, composés d'huiles essentielles, ne présentent pas ce désagrément. Les esters de l'acide butanoïque (butanoates d'éthyle et de méthyle) sentent l'ananas et la pomme, l'acide butyrique(ou acide butanoïque)a, par contre, une forte odeur de beurre rance...

L'acétate de 3-méthylbutyle ou acétate d'isoamyle est souvent désigné sous le nom d'essence de banane (parfois de poire) : il possède une odeur très fruitée et caractéristique...Cet ester

entre dans la composition de nombreuses odeurs artificielles, par exemple celle du parfum artificiel d'ananas.

PARTIE A

1-Donner la formule semi-développée du butanoate d'éthyle. Entourer le groupe ester et nommer la caractéristique correspondante.

2-Comment appelle-t-on la réaction de « dégradation » d'un ester en présence d'eau (issue de la transpiration) ? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction pour le butanoate d'éthyle.

3-Donner les caractéristiques de cette réaction.

4-Ecrire les formules semi-développées et les noms de l'acide et l'alcool qui réagissent pour donner l'acétate d'isoamyle.

PARTIE B

On se propose à présent de préparer au laboratoire l'acétate d'isoamyle.

Composé	Masse volumique en g/ml	Solubilité dans l'eau	Masses molaires en g/mol
Acide éthanoïque	1,05	Très grande	60
3-méthylbutan-1-ol	0,81	Faible	88
Acétate d'isoamyle	0,87	Très faible	130
eau	1		18

On place 8,8g de 3-méthylbutan-1-ol et 22,8 ml d'acide éthanoïque pur dans un ballon. On ajoute 2 ml d'acide sulfurique, puis quelques grains de pierre ponce. On réalise pendant 2 heures un chauffage à reflux du mélange réactionnel. On laisse refroidir le ballon. On verse son contenu dans un bécher contenant environ 50 ml d'eau glacée tout en retenant les grains de pierre ponce. On agite doucement puis on réalise la décantation du mélange en le transvasant dans une ampoule à décanter. Deux phases alors se séparent : une phase aqueuse et une phase organique contenant l'ester. La phase organique est introduite dans une ampoule à décanter et on réalise son lavage en y ajoutant environ 50 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) Après filtration et purification, on obtient 10,4 g d'ester.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification.

2-Montrer que l'acide éthanoïque est le réactif est en excès.

3-Définir le rendement de l'estérification et calculer sa valeur.

4-Donner l'utilité d'un chauffage, puis du reflux.

5-Donner le rôle du lavage

6-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du lavage.

7-On fait réagir l'acide éthanoïque avec le pentachlorure de phosphore. Ecrire l'équation-bilan de la réaction, puis nommer le produit principal **A** de la réaction et donner sa nature.

8- Le composé A réagit avec le 3-méthylbutan-1-ol pour donner un composé organique B.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction et comparer les caractéristiques de cette réaction à celles de la réaction de la question 1.

EXERCICE 6

Le méthanoate d'éthyle (ou formiate d'éthyle) est un ester à odeur de rhum ; il peut également peut être légalement utilisé comme additif alimentaire. L'exercice a pour but d'étudier la synthèse de ce composé par une estérification entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. L'ester est distillé et recueilli au fur et à mesure de sa formation.

Protocole

Préparation : Dans un ballon, on mélange : 37,7 ml d'acide méthanoïque ; 29,1 ml d'éthanol pur ; 5 ml d'acide sulfurique concentré.

Le SOLEIL

Expérience : Le ballon, surmonté d'un ensemble à distiller, est placé dans un chauffe-ballon ; la température en tête de colonne augmente tout d'abord, puis se stabilise aux alentours de 55°C ; on cesse la récupération du distillat dès que la température amorce une remontée.

Mesures :

-Masse de distillat recueilli : laquelle : 29 g

-Volume du distillat : 32 ml.

1-Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2-Outre la distillation de l'ester formé, le chauffage remplit une autre fonction laquelle ?

3-Après avoir calculé sa masse volumique, montrer que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.

4-Quelle autre indication confirme ce résultat ?

5-Ecrire l'équation de la réaction d'estérification.

6-Calculer les quantités de matière d'acide méthanoïque et d'éthanol initialement introduites ; quel est le réactif limitant de cette réaction ?

7-Définir, puis calculer le rendement de la transformation.

Le rendement est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

Données :

	Masse volumique (g.ml ⁻¹)	Température d'ébullition en °C à pression normale	Masse molaire en g.mol ⁻¹
Acide méthanoïque	1,22	100,7	46
Ethanol	0,79	78,5	46
Méthanoate d'éthyle	0,91	54,3	74

EXERCICE 7 :

1-Au cours de la combustion complète de **7,4 g** d'un alcool saturé de formule générale **C_nH_{2n+1}OH**, il s'est formé **8,96 L** de dioxyde de carbone, volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

1.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

-En déduire la formule brute de cet alcool.

1.2-Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères alcools de cette molécule et préciser la classe de chacun d'eux ?

1.3-L'isomère alcool secondaire subit une oxydation ménagée par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide.

1.3.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction

1.3.2-Donner la nature du produit organique ainsi formé.

-Quelle est, parmi les réactifs suivants, celui qui permettrait d'identifier ce produit en solution aqueuse : a) 2,4-DNPH b) Liqueur de Fehling c) Réactif de Tollens?

1.4- L'isomère alcool tertiaire peut être obtenu par hydratation en milieu acide d'un alcène
-Nommer cet alcène

1.5-Le butan-1-ol subit une oxydation ménagée par une solution oxydante de permanganate de potassium en excès en milieu acide, pour donner un produit organique **B**

1.5.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit **B**

1.5.2-Le traitement du produit **B** par l'éthylamine conduit à un composé **C** qui, chauffé à 210°C

se déshydrate pour donner un composé **D**.

- Écrire les équations-bilans de ces deux réactions

- Nommer les produits **C** et **D**

-Donner la nature du composé **D**

1.5.3-Au cours des réactions précédentes, on a obtenu **28,5 g** de composé **D** avec un rendement de **80 %** .

-Déterminer la masse du composé **B** utilisé.

Données : Volume molaire : $V_0 = 22,4$ L/mol

Masses molaires atomiques en g/mol : O : 16

EXERCICE 8

En prenant comme exemple la préparation de l'acétate d'amyle, on voudrait comparer différentes méthodes de préparation d'un ester. Pour cela, on utilise des réactifs suivants :

-Acide éthanoïque - Un déshydratant(P_4O_{10}) – pentan-1-ol(alcool amylique primaire) –Un dérivé chloré($SOCl_2$ ou PCl_5)

1-On fait d'abord réagir l'alcool

1-1-Ecrire les formules semi-développées de l'alcool et de l'acide utilisés

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction

-Donner en nomenclature systématique le nom de l'acétate d'amyle

1-2-Dans une étuve, on fait réagir un mélange de 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol d'acide. Au bout de 14 h, la composition du mélange n'évolue plus : le mélange contient encore 0,17 mol d'acide.

-Déterminer le nombre n_1 de moles d'alcool estérifié

-En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés

-Expliquer pourquoi la composition du mélange reste constante

1-3-Dans les conditions précédentes, on fait maintenant réagir 0,5 mol d'alcool et 2 mol d'acide. Au bout de 24h, la composition du mélange n'évolue plus ; le mélange contient alors 1,54 mol d'acide.

-Déterminer le nombre n_2 de moles d'alcool estérifié

-En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés

1-4-Utiliser les résultats précédents pour montrer comment varie les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés, quand on modifie les concentrations initiales des réactifs

2-On fait réagir l'acide avec chacun des réactifs indiqués au début de l'exercice.

2-1-Donner les noms et les formules semi-développées des dérivés de l'acide qu'on peut préparer dans ce cas.

2-2-Ecrire l'équation-bilan de l'une des réactions de préparation de l'acétate d'amyle à partir de l'un des dérivés précédents.

-Donner le pourcentage d'alcool estérifié par ce procédé.

EXERCICE 9

Soit A un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée de formule semi-développée $R-COOH$. Pour identifier cet acide, on utilise des réactions chimiques où A est un réactif. Pour cela, une masse m_A de l'acide A est entièrement transformée en chlorure d'acyle B. Le composé B est isolé et repart en deux masses égales, qui subissent chacune une série d'expériences.

1-Première série d'expériences :

1-1-La première masse de B est complètement hydrolysée. La réaction est alors rapide, totale et exothermique. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

1-2-II se forme du chlorure d'hydrogène qui est entièrement dissous dans l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol dans la solution acide obtenue. Puis on y verse progressivement 19,9 cm³ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C=1 mol/l. Il se produit alors le virage du bleu de bromothymol. Sachant que la masse de l'acide A utilisé est m_A =2,96g, déterminer sa masse molaire M_A.

2-Deuxième série d'expériences :

On fait réagir la seconde masse du composé B sur une solution concentrée d'ammoniac. La réaction rapide et totale produit un solide cristallisé blanc C qui est insoluble dans l'eau.

2-1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction

2-2-Quelle est la fonction chimique du composé C ?

2-3-Déterminée expérimentalement, la masse molaire du composé C est : M_C=73g/mol. Calculer M_A. Vérifier qu'il y a accord avec la question 1-2.

3-En déduire la formule semi-développée de A. Préciser son nom.

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1 :

1-Q.C.M.-1- c) plane 1-2-c) CCl₃.COOH 1-3 c) CH₃-CH₂-CHCl-COOH

2-Nommer les composés suivants:

2-1- anhydride propanoïque 2-2- acide benzène-1,3-dicarboxylique 2-3- chlorure de 3-méthylpentanoyle 2-4-Anhydride méthylpropanoïque 2-5- N-éthyl,N-méthylbenzamide

3- Formules semi-développées, noms et natures des composés **A** , **B**,**C** et **D**.

3-1- **A**: CH₃-CH₂-CH₂-COO⁻ + C₆H₅-NH₂⁺-CH₃ , butanoate de méthylphénylammonium , carboxylate d'ammonium

B: CH₃-CH₂-CH₂-CO-NH(CH₃) C₆H₅ ,N-méthyl,N-phénylbutanamide , amide.

3-2- **C** : CH₃-CH₂-COO⁻ + NH₄⁺ ;Propanoate d'ammonium; carboxylate d'ammonium

D : CH₃-CH₂-CO-NH₂ , propanamide, amide.

4-1-Equation-bilan de la réaction : C_nH_{2n+1}-COOH → C_nH_{2n+2} + CO₂

4-2-Déterminons la formule et le nom du composé **D**.

M_{C_nH_{2n+2}} = 30 ↔ 14n+2=30 ↔ 14n=28 ↔ n=2 d'où C₂H₆ : **éthane**

4-3- La formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique :

CH₃-CH₂-COOH :acide propanoïque

5-1- L'équation-bilan de la réaction s'écrit : C_xH_y-COOH → C_xH_{y+1} + CO₂

5-2- Déterminons la formule brute du composé C : %H= $\frac{(y+1)MH.100}{M}$ ↔ 7,69 = $\frac{100(y+1)}{78}$

78×7,69=100y+100 ↔ 599,82=100y+100 ↔ y= $\frac{599,82-100}{100}$ =4,99≈ **5**

M_{C_xH_{y+1}}=78 ↔ 12x+y+1=78 ↔ 12x+6=78 ↔ x= $\frac{78-6}{12}$ = **6** d'où la formule C₆H₆

5-3-La formule semi-développée et le nom :

- De l'acide carboxylique B : C₆H₅-COOH : acide benzoïque

-De l'alcool A : C₆H₅-CH₂OH : alcool benzylique ou phénylméthanol

5-4-L'équation-bilan générale de l'oxydation à froid de ce monoalcool en acide

(C₆H₅-CH₂-OH + 5H₂O → C₆H₅-COOH+ 4H₃O⁺ + 4e⁻)3

(Cr₂O₇²⁻ + 14H₃O⁺ + 6e⁻ → 2Cr³⁺ + 21H₂O)2

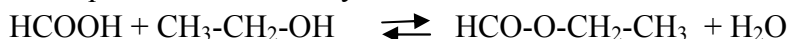
3 C₆H₅-CH₂-OH + 2Cr₂O₇²⁻ + 16H₃O⁺ → 3 C₆H₅-COOH + 4Cr³⁺ + 27 H₂O

6-1- C₆H₅-COCl + 2NH₃ → C₆H₅-CO-NH₂ + NH₄⁺ + Cl⁻

6-2- CH₃-COCl+ 2NH₃ → CH₃-CO-NH₂ + NH₄Cl

EXERCICE 2 : SYNTHÈSE D'UN ESTER

1-L'équation-bilan de la synthèse de cet ester et nom des composés A et B.



A: acide méthanoïque(ou formique) B: éthanol

2-1. Déterminer V_B pour que le mélange soit équimolaire

Le mélange est équimolaire si $n_A = n_B \leftrightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \leftrightarrow \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A} = \frac{\rho_B \cdot V_B}{M_B} \leftrightarrow V_B = \frac{\rho_A \cdot V_A \cdot M_B}{M_A \cdot \rho_B}$

AN : $V_B = \frac{1,2 \times 20 \times 46}{46 \times 0,79} = 30,38 \text{ ml.}$

2-2-1- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

2-2-2-La pierre ponce permet de réguler l'ébullition

2-2-3-Le chauffage permet d'accélérer la réaction pour vite atteindre l'état d'équilibre

2-2-4-Le chauffage à reflux permet d'accélérer la réaction sans perte de matière.

3-La masse d'ester obtenue si la réaction était totale réellement

$n_A = n_E \leftrightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_E}{M_E} \leftrightarrow \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A} = \frac{m_E}{M_E} \leftrightarrow m_E = \frac{\rho_A \cdot V_A \cdot M_E}{M_A}$ A.N : $m_E = \frac{1,2 \times 20 \times 74}{46} = 38,61 \text{ g}$

4-Le rendement $\eta = \frac{\text{masse d'ester réellement obtenue}}{\text{masse d'ester obtenue si la réaction était totale}}$ A.N : $\eta = \frac{25,4}{38,61} = 0,66$

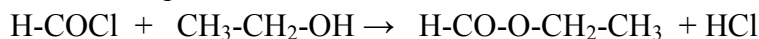
5-1-Le dispositif accroît le rendement puisque l'ester est ainsi éliminé du mélange réactionnel.

5-2- Une autre méthode permettant d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification est de mettre l'acide méthanoïque ou l'éthanol en excès, ou encore d'éliminer l'eau.

6-1- L'équation-bilan de la réaction, ensuite nom et fonction chimique du composé C.

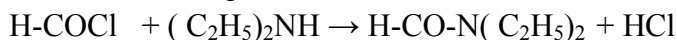


6-2- Écrivons l'équation-bilan de la réaction de C sur B



Les caractéristiques de cette réaction : totale, rapide et exothermique.

6-3-Ecrivons l'équation-bilan de cette réaction et donnons le nom et la nature du composé D.

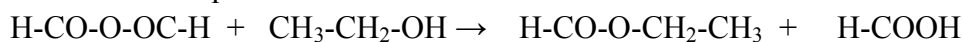


N,N-diéthylméthanamide : amide

7-1- Écrivons l'équation-bilan de la réaction, ensuite donnons le nom et la fonction chimique du composé D. $\text{H-COOH} + \text{H-COOH} \rightarrow \text{H-CO-O-OC-H} + \text{H}_2\text{O}$

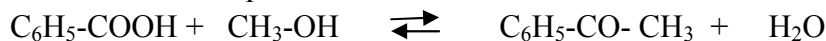
Anhydride méthanoïque : anhydride d'acide

7-2- Écrivons l'équation-bilan de la réaction de E sur B



EXERCICE 3 : SYNTHÈSE D'UN ESTER

1-1- Écrivons l'équation-bilan de la réaction :



1-2- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur

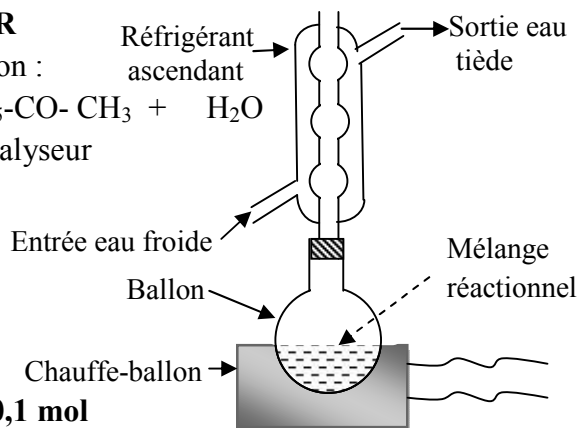
2-1- Schéma annoté du montage à reflux

2-2- les quantités de matière initiale

de méthanol, $n_{al} = \frac{m_{al}}{M_{al}} = \frac{\rho_{al} \times V_{al}}{M_{al}}$ A.N :

$n_{al} = \frac{40 \times 0,8}{32} = 1 \text{ mol}$

puis de l'acide benzoïque : $n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$



2-3-Le méthanol est le réactif en excès. Le but est d'augmenter le rendement de la réaction.

3-1- Dessinons l'ampoule à décanter ; indiquons la place respective des deux phases et précisons leur contenu.

La phase organique est composée de l'acide benzoïque et du benzoate de Méthyle alors que la phase aqueuse contient de l'eau et du méthanol.

NB : La place de chacune des phases dépend de la densité ou masse Volumique de chaque composé. L'acide benzoïque et le benzoate de Méthyle sont plus denses que l'eau et restent au fond.

3-2- La masse d'ester obtenue si la transformation était totale.

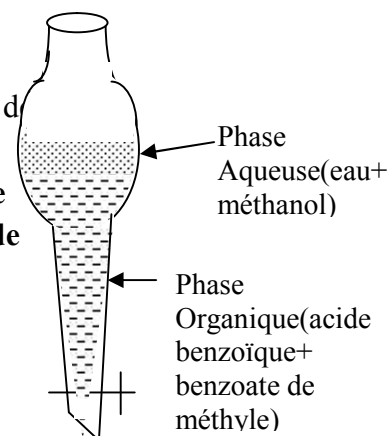
On utilise la quantité de matière du réactif limitant c'est-à-dire à plus

$$\text{petite quantité de matière : } n_A = n_E \leftrightarrow n_A = \frac{m_E}{M_E} \leftrightarrow m_E = n_A \cdot M_E$$

$$\text{A.N : } m_E = 0,1 \times 136 = \mathbf{13,6g}$$

3-3-Rendement de la transformation : $\eta = \frac{\text{masse d'ester réellement obtenue}}{\text{masse d'ester obtenue si la réaction était totale}}$ A.N :

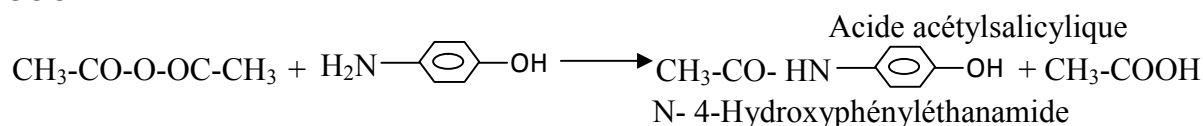
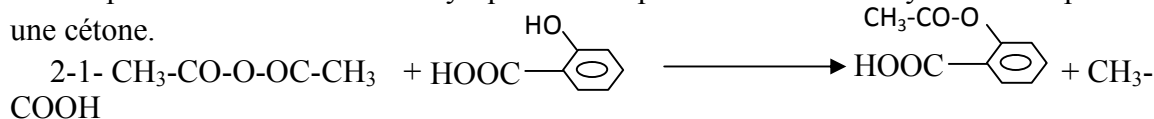
$$\eta = \frac{10,2}{13,6} \quad \eta = \mathbf{0,75}$$



EXERCICE 4

1-Le composé E est un alcool car réduit l'ion dichromate et est sans action sur le réactif de Schiff.

Le composé F est un acide carboxylique. Le composé G est un aldéhyde. Le composé H est une cétone.



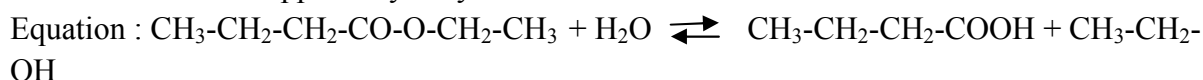
EXERCICE 5

PARTIE A

1-La formule semi-développée du butanoate d'éthyle : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$

La caractéristique correspondante est l'odeur très fruitée.

2-Cette réaction est appelée hydrolyse



3-Les caractéristiques de cette réaction sont: lente, limitée et athermique.

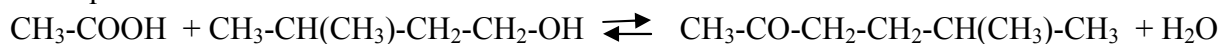
4- Les formules semi-développées et les noms de l'acide et l'alcool qui réagissent pour donner l'acétate d'isoamyle.

Acide : $\text{CH}_3\text{-COOH}$:acide éthanoïque

Alcool: $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$: 3-méthylbutan-1-ol

PARTIE B

1-L'équation-bilan de la réaction d'estérification :



2- Montrons que l'acide éthanoïque est le réactif est en excès

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A} \quad \text{A.N : } n_A = \frac{1,05 \times 22,08}{60} = 0,39 \text{ mol}$$

$$n_{al} = \frac{m_{al}}{M_{al}} \quad \text{A.N: } n_{al} = \frac{8,8}{88} = 0,1 \text{ mol}$$

Or $n_A > n_{al}$ donc l'acide est le réactif en excès.

NB : C'est avec le réactif limitant qu'on calcule la masse ou la quantité de matière du produit obtenu si la réaction était totale.

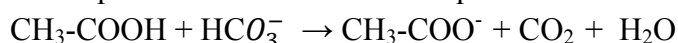
3- Le rendement est le rapport entre la quantité de matière d'ester effectivement obtenue et la quantité de matière d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

$$\eta = \frac{\text{masse d'ester réellement obtenue}}{\text{masse d'ester obtenue si la réaction était totale}} : \eta = \frac{m_E}{n_{al} \times M_E} \quad \text{A.N: } \eta = \frac{10,4}{0,1 \times 130} = 0,8$$

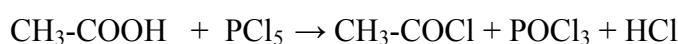
4-Le chauffage élevant la température du mélange réactionnel permet d'augmenter la vitesse de la réaction alors que le reflux permet de condenser les vapeurs formés afin d'éviter les pertes de produits et réactifs.

5-Le lavage permet d'éliminer l'acide éthanoïque qui n'a pas réagi.

6- L'équation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du lavage

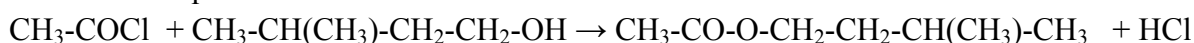


7- Ecrivons l'équation-bilan de la réaction, puis nommons le produit principal **A** de la réaction et donnons sa nature.



A: chlorure d'éthanoyle : chlorure d'acyle

8- Ecrivons l'équation-bilan de la réaction :



Comparons les caractéristiques de cette réaction à celles de la réaction de la question 1.

Cette réaction est rapide alors que celle de la question 1 est lente, elle est totale alors que celle de la question 1 est limitée, elle est exothermique alors que celle de la question 1 est athermique.

EXERCICE 6

1-L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur

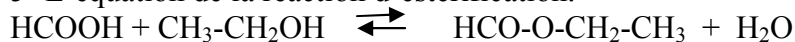
2-Le chauffage permet également d'accélérer la réaction

$$\text{3-Masse volumique du distillat : } \rho = \frac{m_{\text{distillat}}}{V_{\text{distillat}}} \quad \text{A.N: } \rho = \frac{29}{32} = 0,91 \text{ g/ml}$$

Le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle car sa masse volumique est égale à celle du méthanoate d'éthyle.

4-Une autre indication qui confirme ce résultat est la température en tête de colonne qui s'est stabilisée à 55°C qui est presque la température d'ébullition du méthanoate d'éthyle.

5- L'équation de la réaction d'estérification.



6- les quantités de matière d'acide méthanoïque et d'éthanol initialement introduites

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A} \quad \text{A.N: } n_A = \frac{1,22 \times 37,7}{46} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{al} = \frac{\rho_{al} \cdot V_{al}}{M_{al}} \quad \text{A.N: } n_{al} = \frac{29,1 \times 0,79}{46} = 0,5 \text{ mol} \quad \text{donc l'éthanol est le réactif limitant.}$$

$$\text{7-Le rendement } \eta = \frac{\text{masse d'ester réellement obtenue}}{\text{masse d'ester obtenue si la réaction était totale}} \leftrightarrow \eta = \frac{m_E}{n_{al} \times M_E}$$

$$\text{A.N: } \eta = \frac{29}{0,5 \times 74} = 0,78$$

EXERCICE 7 :

1.1-L'équation-bilan de la réaction : $C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$

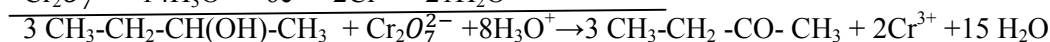
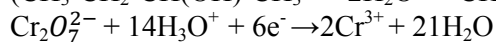
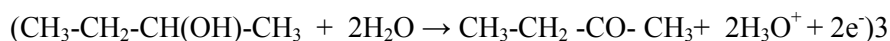
La formule brute de cet alcool : $n_{O_2} \leftrightarrow \frac{m_{al}}{M_{al}} = \frac{VO_2}{nV_m} \leftrightarrow \frac{7,4}{14n+18} = \frac{8,96}{22,4n} \leftrightarrow$

$$125,44n+161,28=165,76n \leftrightarrow n=\frac{161,28}{40,32} = 4 \text{ d'où } C_4H_{10}O$$

1-2- Les formules semi-développées de tous les isomères alcools de cette molécule et la classe de chacun d'eux

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, butan-1-ol, alcool primaire
- $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$, butan-2-ol, alcool secondaire
- $(CH_3)_2COH-CH_3$, méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire
- $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, méthylpropan-1-ol, alcool primaire

1-3-1- l'équation-bilan de la réaction

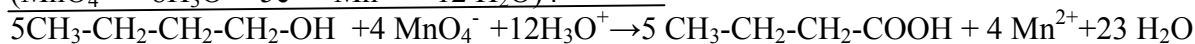
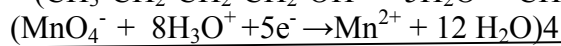


1.3.2-Le produit organique formé est une cétone

Le réactif qui permettrait d'identifier ce produit est la 2,4-D.N.P.H.

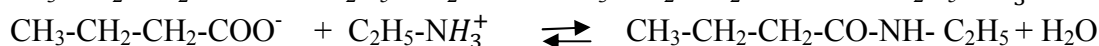
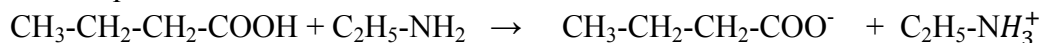
1.4- Nom de cet alcène : méthylpropène

1.5.1- L'équation-bilan de la réaction et nom du produit **B**



B: acide butanoïque

1.5.2- Equations-bilans des deux réactions



- Noms des produits : **C** :butanoate d'éthylammonium **D** :N-éthylbutanamide

-La nature du composé D : amide

1.5.3-Déterminons la masse du composé **B** utilisé.

$$n_B \eta = n_D \leftrightarrow \frac{\eta \cdot m_B}{M_B} = \frac{m_D}{M_D} \leftrightarrow m_B = \frac{m_D \cdot M_B}{M_D \cdot \eta} \quad \text{A.N : } m_B = \frac{28,5 \times 88}{115 \times 0,8} = 27,26g$$

EXERCICE 8 :

1-1- Les formules semi-développées de l'alcool et de l'acide utilisés :

Acide : CH_3-COOH Alcool : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

- L'équation-bilan de la réaction



- le nom de l'acétate d'amyle : éthanoate de pentyle.

1-2- Le nombre n_1 de moles d'alcool ou d'acide estérifié . Soit n_0 la quantité de matière initiale d'alcool ou d'acide et n_r la quantité de matière d'alcool ou d'acide restant :

$$n_1 = n_0 - n_r \quad \text{AN : } n_1 = 0,5 - 0,17 \leftrightarrow n_1 = 0,33 \text{ mol}$$

$$-\% \text{ alcool estérifié} = \% \text{ acide estérifié} = \frac{n_1 \times 100}{n_0} = \frac{0,33 \times 100}{0,5} = 66\%$$

- la composition du mélange reste constante puisque l'état d'équilibre est atteint et l'estérification et l'hydrolyse se compensent exactement.

1-3- le nombre n_2 de moles d'alcool ou d'acide estérifié. Soit n_{al} la quantité de matière initiale d'alcool, n_{ac} la quantité de matière initiale d'acide et n_r la quantité de matière d'acide restant(estérifié) : $n_2 = n_{ac} - n_r$ AN : $n_2 = 2 - 1,54 = 0,46 \text{ mol}$

- Les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés

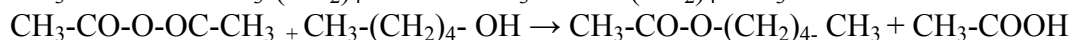
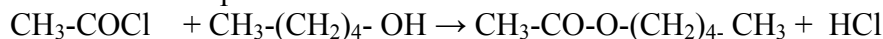
$$\text{-\% alcool estérifié} = \frac{n_2 \times 100}{n_{al}} = \frac{0,46 \times 100}{0,5} = 92\% \quad \text{\% acide estérifié} = \frac{n_2 \times 100}{n_{ac}} = \frac{0,46 \times 100}{2} = 23\%$$

1-4-Le pourcentage est accru pour le réactif (alcool) introduit initialement en défaut et il diminue pour le réactif (acide) introduit initialement en excès.

2-1-Les noms et les formules semi-développées des dérivés de l'acide qu'on peut préparer dans ce cas.

-Chlorure d'éthanoyle : $\text{CH}_3\text{-COCl}$ -Anhydride éthanoïque : $\text{CH}_3\text{-CO-O-OC-CH}_3$

2-2-L'équation-bilan de l'une des réactions de préparation de l'acétate d'amyle à partir de l'un des dérivés précédents.



Le pourcentage d'alcool estérifié par ce procédé est 100%.

EXERCICE 9 :

1-1- L'équation-bilan de la réaction : $\text{R-COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{HCl}$

1-2-Déterminons sa masse molaire M_A . Soient n_A la quantité de matière de l'acide A, n_B la quantité de matière de B, n'_B la quantité de matière de qui est transformée en C.

$$n_A = n_B \text{ or } \frac{n_B}{2} = n'_B \leftrightarrow n_B = 2 n'_B \leftrightarrow n_A = 2 n'_B \leftrightarrow \frac{n_A}{2} = n'_B$$

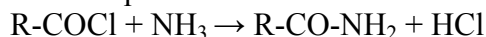
L'équation-bilan de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Les ions H_3O^+ proviennent de la réaction totale : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

A l'équivalence : $n\text{H}_3\text{O}^+ = n\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Or } n\text{H}_3\text{O}^+ = n\text{HCl} = n'_B \text{ et } n\text{OH}^- = \text{C.V}$

$$\text{Donc: } \text{C.V} = \frac{n_A}{2} \leftrightarrow \text{C.V} = \frac{m_A}{2M_A} \leftrightarrow M_A = \frac{m_A}{2.\text{C.V}} \quad \text{AN : } M_A = \frac{2,96}{2 \times 1 \times 19,9 \times 10^{-3}} = 74,37 \text{g/mol}$$

2-1- L'équation-bilan de la réaction



2-2-La fonction chimique du composé C est : amide.

2-3- Calculons M_A . Il suffit de déterminer n du radical alkyle ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). $M_C = M_{\text{R-CO-NH}_2}$

$$\leftrightarrow M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-CO-NH}_2} = 73 \leftrightarrow 14n + 1 + 12 + 16 + 14 + 2 = 73$$

$$.n = \frac{28}{14} = 2 \text{ d'où } M_A = M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}} = M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}} = 74 \text{g/mol}$$

Il y a accord avec la valeur trouvée à la question 1-2, puisque les valeurs sont identiques.

3-La formule semi-développée de A est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ et son nom est : acide propanoïque

CHAPITRE 4 : LES AMINES

1-Définition et structure.

Une amine est un composé chimique dérivant de l'ammoniac par remplacement de un, deux ou trois atomes d'hydrogène par un groupe alkyle ou aryle.

Les amines ont une structure pyramidale. L'ion ammonium a une structure tétraédrique.

2-Les trois classes d'amine

Il existe trois classes d'amine :

-Les amines primaires de formule générale : $R-NH_2$ et de groupe caractéristique : $-NH_2$

-Les amines secondaires de formule générale : $R-NH-R'$ et de groupe caractéristique $|-NH-$

-Les amines tertiaires de formule générale : $R-NR'R''$ et de groupe caractéristique $-N-$. Les radicaux R , R' et R'' peuvent être identiques ou non, saturés (amines aliphatiques de formule générale : $C_nH_{2n+3}N$). Si l'un d'eux est un groupe aryle, l'amine est dite aromatique.

3-Nomenclature.

3-1-Cas des amines primaires

Il existe deux types de nomenclature pour les amines primaires.

-Le nom de l'amine dérive de celui de l'alcane correspondant par remplacement du « e » final par « amine » précédé de son indice de position. La chaîne carbonée est numérotée de telle sorte que son indice soit le plus petit possible. Exemples : $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ propan-1-amine

$CH_3-(C_2H_5)CH-CH_2-CH_2-NH_2$ 3-méthylpentan-1-amine

$H_2N-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH}-CH_2-NH_2$ Butane-1,2,4-triamine

- Le nom de l'amine primaire dérive aussi de celui de l'hydrocarbure par adjonction du suffixe « amine » au nom du groupe carboné. Exemples : $C_6H_5-NH_2$: phénylamine

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH_2$: 3-méthylpentylamine

$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$: méthylpropylamine

3-2-Cas des amines secondaires et tertiaires

Les amines sont symétriques lorsque les groupes carbonés sont identiques. On nomme la molécule en ajoutant le suffixe amine au nom du groupe carboné précédé du préfixe convenable.

Exemples : $(C_2H_5)_3N$: triéthylamine, $(C_6H_5)_2NH$: diphénylamine

Dans le cas des amines non symétriques, l'amine est considérée comme un dérivé de substitution sur l'azote de l'amine primaire avec le groupe carboné ayant le plus grand nombre d'atomes de carbone. Le nom d'une amine monosubstituée est précédé de N- et celui d'une amine disubstituée de N-,N-.

Exemples : $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_3$: N-éthylpropylamine ou N-éthylpropanamine

$C_6H_5-N(CH_3)C_2H_5$: N-éthyl N-méthylphénylamine ou N-éthyl, N-méthylbenzamine

$C_2H_5-N(CH_3)_2$: N,N-diméthyléthylamine ou N,N-diméthyléthanamine

4-Les propriétés physiques

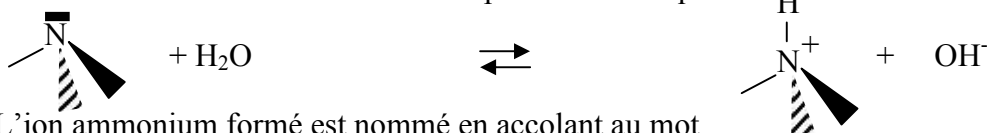
Les températures d'ébullition et de fusion des amines primaires et secondaires sont supérieures à celles des alcanes de même masse molaire, car les liaisons hydrogène peuvent s'établir entre les molécules d'amine. De même ces liaisons hydrogène qui s'établissent entre les molécules d'eau et l'atome d'azote des amines expliquent la solubilité des amines dans l'eau. Cette solubilité diminue avec l'augmentation du squelette carboné. Elles sont solubles

dans les solvants organiques tels le benzène. Les amines aliphatiques les plus simples sont gazeuses à 20°C et à partir de 10 atomes de carbones sont liquides ou solides.

5- Les propriétés chimiques

5-1-Propriétés basiques des amines.

Grâce au doublet d'électrons non liants portés par l'atome d'azote, les amines, comme l'ammoniac sont des bases car elles peuvent capter un proton. Les amines sont des bases faibles car leur réaction avec l'eau est partielle et d'équation-bilan :



L'ion ammonium formé est nommé en accolant au mot Ammonium, des préfixes indiquant le nom des groupes substituants dans l'ordre alphabétique. Exemples : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}^+$: ion triphénylammonium

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$: ion éthylméthylphénylammonium

L'augmentation de la chaîne carbonée ou de groupements alkyles sur l'atome d'azote (s'ils sont moins encombrants) accroît la basicité de l'amine alors que l'augmentation de groupes aryles sur l'atome d'azote diminue plutôt la basicité des amines. Ceci s'explique par le fait que les groupements alkyles ou l'augmentation du nombre d'atome de carbone rend plus disponible le doublet d'électron de l'atome d'azote. Par contre, avec les groupements aryles, ce doublet est moins disponible (participe à la résonance du cycle). Exemples : classons les composés suivants par ordre de basicité croissante :

1^{er} cas: NH_3 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

2^e cas: NH_3 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

3^e cas: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NH_3

5-Propriétés nucléophiles des amines.

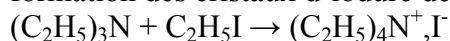
Elles sont dues au doublet d'électrons non liants que porte l'atome d'azote.

5-1-Action sur les dérivés halogénés : caractère nucléophile des amines

Les amines réagissent avec les halogénures d'alcane par réaction de substitution nucléophile.

Réaction de la triéthylamine sur l'iodoéthane

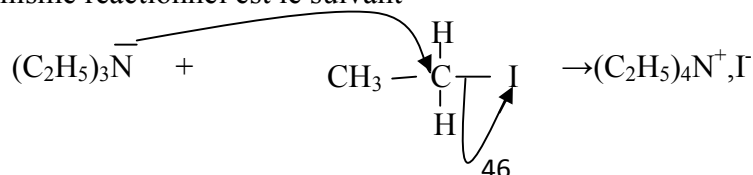
Dans un bécher plongé dans un cristalliseur rempli de glace, on introduit 2 ml de triéthylamine et 2 ml d'iodoéthane. La température augmente rapidement et après refroidissement, il y a formation des cristaux d'iodure de tétraéthylammonium. L'équation-bilan de la réaction est :



Au cours de la réaction de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, l'atome d'azote, site riche en électrons, est attiré par l'atome de carbone de la liaison polarisée $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{I}}$. Lorsque les deux molécules se rapprochent, les électrons de la liaison C-I sont repoussés vers l'atome d'iode. Finalement, le doublet initialement non liant de l'atome d'azote sert à établir une nouvelle liaison covalente

C-N (appelée liaison covalente dative car les deux électrons sont apportés par un atome), tandis que le doublet de la liaison C-I est accaparé par l'atome d'iode, qui est expulsé sous la forme de l'ion iodure. L'atome de carbone de la liaison C-I est pauvre en électron et a tendance à attirer les charges négatives et constitue un **site électrophile (site pauvre en électrons et qui aime les électrons)**. L'atome d'azote de la molécule d'amine possédant un doublet non-liant est un centre riche en électrons qui a tendance à attirer les charges négatives constitue un **centre nucléophile (centre riche en électrons qui aime les noyaux)**

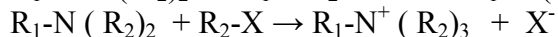
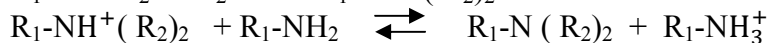
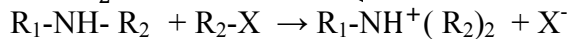
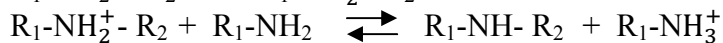
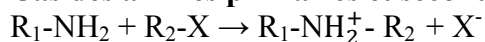
Le mécanisme réactionnel est le suivant



5-2-Réactions d'Hofmann

C'est une cascade de réactions permettant de synthétiser des amines de différentes classes. Elles présentent l'inconvénient de ne pas être sélective car conduisent à un mélange d'amines.

Cas des amines primaires et secondaires



Ces réactions d'Hofmann montrent le caractère nucléophile des amines.

EXERCICES DU CHAPITRE 4

EXERCICE 1

1-Q.C.M.

1-1-Le groupe amine a une structure géométrique: a) pyramidale b) tétraédrique c) plane

1-2-La base la plus forte est :a) $(C_6H_5)_3N$, b) $C_6H_5-NH_2$, c) $(C_6H_5)_2NH$, d) NH_3 .

1-Définir : 1-1. Amine 1-2. Site électrophile. 1-3.Site nucléophile

2-Nommer les composés suivants : 2-1. $C_6H_5-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ 2-2

2-3. $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-NH_2$

3- Donner la formule générale d'une amine primaire, secondaire et tertiaire.

4- Expliquer pourquoi les amines sont des bases de Bronsted.

5- Classer les composés suivants par ordre de basicité décroissante :

$(CH_3)_3N$, CH_3-NH_2 , $(CH_3)_2NH$, NH_3 .

6-On considère l'amine tertiaire A : le triéthylamine.

6-1. Écrire l'équation-bilan de l'ionisation de son ionisation dans l'eau.

-Donner la propriété des amines mise en évidence au cours de cette réaction ?

6-2. Cette amine A réagit sur l'iodométhane dans l'éther pour donner un composé qui précipite.

6-2-1. Écrire, en explicitant le mécanisme réactionnel, l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit de la réaction.

6-2-2. Donner la propriété des amines mise en évidence au cours de cette réaction.

6-2-3- Expliquer pourquoi le composé précipite.

6-2-4. Calculer la masse de produit obtenu si on a fait réagir **30 g** de triéthylamine avec **35 g** d'iodométhane sachant que le rendement de la réaction est de 85%.

On donne les masses molaires atomiques en g/mol : I : 127, C : 12, N : 14 H :1.

7-La réaction d'une amine primaire A sur un halogénure d'alcane B conduit à l'iodure de triéthylpropylammonium.

7-1-Donner les noms et les formules semi-développées des composés A et B.

7-2-Ecrire les équations-bilans des réactions conduisant à l'iodure de triéthylpropylammonium

EXERCICE 2

1-Une amine aliphatique possède en masse 23,73 % d'azote.

1-1-Déterminer sa formule brute

1-2-Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de tous ses isomères.

2- 25g de la triéthylamine réagit avec 31,24g d'iodométhane dans l'éther pour donner 50g d'un précipité.

2-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit formé.

2-2-Calculer le rendement de la réaction.

3-Des amines saturées et non cycliques contiennent n atomes d'azote.

3-1-Donner leur formule brute en fonction de n.

3-2-Une masse de 15g de l'une de ces amines contient 2,9g d'azote. Déterminer sa formule brute

4-La formule générale des amines de groupements hydrocarbonés saturés s'écrit :

$C_nH_{2n+3}N$. Soit une amine tertiaire A dont on veut déterminer la formule brute et la formule semi-développée. Pour cela, on réalise le dosage d'un volume $V_1=50$ ml de cette amine par l'acide chlorhydrique de concentration $C_2= 0,1$ mol/l . On doit alors verser $V_2= 100$ ml d'acide pour atteindre l'équivalence.

4-1-Déterminer la concentration C_1 de la solution aqueuse d'amine.

4-2-Cette solution est obtenue en dissolvant une masse $m= 20,2$ g d'amine dans un litre d'eau.

4-2-1-Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'amine tertiaire A.

4-2-2-Etablir la formule semi-développée de cette amine tertiaire, sachant que la molécule possède un atome de carbone asymétrique (atome de carbone lié à 4 groupes atomiques différents). Donner son nom.

5-Une amine saturée A, a pour formule brute $C_4H_{11}N$.

5-1-Ecrire toutes les formules semi-développées des isomères amines primaires et tertiaires, puis les nommer.

5-2-Ecrire, en explicitant le mécanisme réactionnel ; la réaction d'un chlorure d'acyle avec une amine primaire.

-Montrer que cette réaction n'est pas possible avec une amine tertiaire.

-L'amine A ne donne pas de réaction avec un chlorure d'acyle. Quelle est donc le nom de cette amine ?

5-3-En revanche, l'amine A réagit avec l'iodoéthane, en solution dans l'éthanol

5-3-1- Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

- Préciser le nom du produit obtenu.

5-3-2-Quel caractère particulier des amines cette réaction met-elle en évidence.

-Comment appelle-t-on ce type de réaction.

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE-1

1-Q.C.M.

1-1Le groupe amine a une structure géométrique: a) pyramidale

1-2-La base la plus forte est : d) NH_3

1-Définir : 1-1. Amine 1-2. Site électrophile. 1-3.Site nucléophile (voir cours)

2-Nommer les composés suivants : 2-1- N,N -diéthyl-2-phényléthylamine

2-2- N -éthylpropan-2-amine 2-3- Pentane-1,2,5-triamine

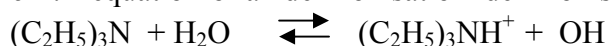
3- La formule générale d'une amine primaire $R-NH_2$, secondaire $R-NH-R'$ et tertiaire $R-NR'R''$.

4- Les amines sont des bases de Bronsted parce qu'elles possèdent un atome d'azote ayant un doublet d'électrons non liant capable de capter un proton.

5- Classer les composés suivants par ordre de basicité décroissante :

$(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$, CH_3-NH_2 , NH_3 .

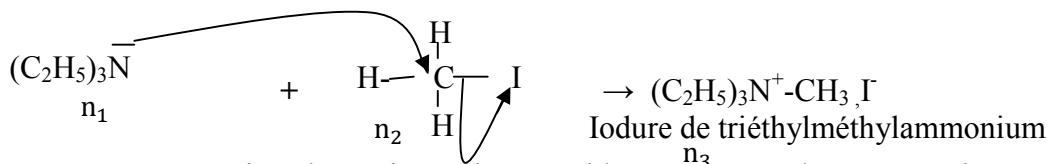
6-1.L'équation-bilan de l'ionisation de l'ionisation de la triéthylamine dans l'eau.



-la propriété des amines mise en évidence au cours de cette réaction est la propriété basique.

6-2-1. Écrivons, en explicitant le mécanisme réactionnel, l'équation-bilan de la réaction et nommons le produit de la réaction.

L'atome d'azote de l'amine tertiaire constitue un centre nucléophile alors que l'atome de carbone de l'iodure de méthyle constitue un centre électrophile, il y aura ainsi une réaction de substitution nucléophile :



6-2-2. La propriété des amines mise en évidence au cours de cette réaction est la propriété nucléophile.

6-2-3- Le composé précipite car il est un composé ionique insoluble dans le solvant organique qui est l'éther.

6-2-4- Calculons la masse de produit obtenu. Déterminons le réactif limitant :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{30}{101} = 0,297 \text{ mol} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{35}{142} = 0,246 \text{ mol} \text{ donc l'iodoéthane est le réactif}$$

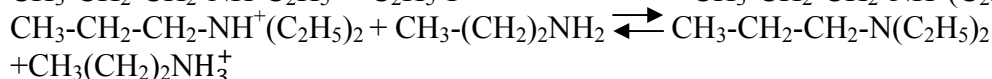
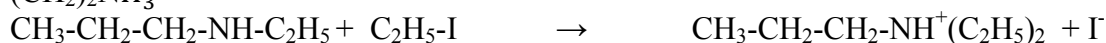
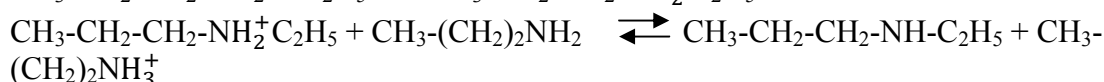
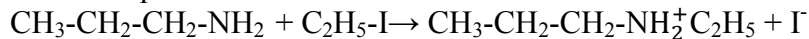
$$\text{limitant d'où : } \eta \cdot n_2 = n_3 \leftrightarrow \eta \cdot n_2 = \frac{m_3}{M_3} \leftrightarrow m_3 = \eta \cdot n_2 \cdot M_3 \quad \text{AN : } m_3 = 0,85 \times 0,246 \times 243 = \mathbf{50,91 \text{ g}}$$

7-L'action d'une amine primaire A sur un halogénure d'alcane B conduit après une suite de réaction à l'iodure de triéthylpropylammonium.

7-1-Les noms et les formules semi-développées des composés A et B.

A : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$: propanamine B : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$: iodure d'éthyle

7-2-Les équations-bilans des réactions conduisant à l'iodure de triéthylpropylammonium



EXERCICE 2

1-1- Déterminons sa formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$: $\%N = \frac{M_N \cdot 100}{M} \leftrightarrow 23,73 = \frac{14 \times 100}{14n+17} \leftrightarrow$

$$332,22n+403,41=1400 \leftrightarrow n = \frac{996,59}{332,22} = 3 \text{ d'où } \text{C}_3\text{H}_9\text{N}$$

1-2-Donnons la formule semi-développée, le nom et la classe de tous ses isomères.

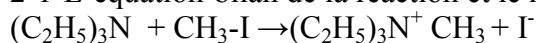
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$: propanamine : amine primaire

$(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}_2$: propan-2-amine : amine primaire

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$: N-méthyléthanamine : amine secondaire

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$: triméthylamine : amine tertiaire

2-1-L'équation-bilan de la réaction et le nom du produit formé.



2-2-Calcul du rendement de la réaction.

Recherche du réactif limitant : $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{25}{101} = 0,248 \text{ g}$ $n_2 = \frac{31,24}{142} = 0,22 \text{ mol}$ donc

l'iodométhane est le réactif limitant : $\eta \cdot n_2 = n_3 \leftrightarrow \eta \cdot n_2 = \frac{m_3}{M_3} \leftrightarrow \eta = \frac{m_3}{n_2 \cdot M_3}$ AN : $\eta = \frac{50}{0,22 \times 243} = 0,94$

3-1-Donnons leur formule brute en fonction de n : $C_n H_{2n+3} N$

3-2- Déterminons sa formule brute . $\%N = \frac{m_N \cdot 100}{m_{\text{amine}}} = \frac{M_N \cdot 100}{M_{\text{amine}}} \leftrightarrow \frac{2,9}{15} = \frac{14}{14n+17} \leftrightarrow 210 =$

$40,6n+49,3 \leftrightarrow n = \frac{210-49,3}{40,6} = 3,96 \approx 4$.D'où la formule brute : $C_4 H_{11} N$

4-1-Déterminons la concentration C_1 de la solution aqueuse d'amine.

L'équation-bilan de la réaction est : $C_n H_{2n+3} N + H_3 O^+ \rightarrow C_n H_{2n+3} N H^+ + H_2 O$

A l'équivalence, $n_1 = n_2 \leftrightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2 \leftrightarrow C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$ AN : $C_1 = \frac{0,1 \times 100}{50} = 0,2 \text{ mol/l}$

4-2-1-Déterminons la masse molaire et la formule brute de l'amine tertiaire A.

$C_1 V = \frac{m}{M} \leftrightarrow M = \frac{m}{C_1 \cdot V}$ AN : $m = \frac{20,2}{0,2 \times 1} = 101 \text{ g/mol}$

$M = n \cdot M_C + (2n+3)M_H + M_N = 101 \leftrightarrow 14n+17 = 101 \leftrightarrow n = \frac{84}{14} = 6$,soit $C_6 H_{15} N$

4-2-2-La formule semi-développée de cette amine tertiaire et son nom : $CH_3-CH_2-CH-N-CH_3$
N,N-diméthylbutan-2-amine

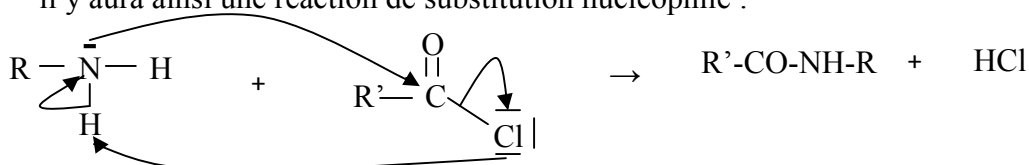
5-Une amine saturée A, a pour formule brute $C_4 H_{11} N$.

5-1-Ecrivons toutes les formules semi-développées des isomères amines primaires et tertiaires, puis nommons-les.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: butan-1-amine, $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$: butan-2-amine

$(CH_3)_2CH-CH_2-NH_2$: 2-méthylpropanamine $CH_3-CH_2-N(CH_3)_2$: N,N-diméthyléthylamine

5-2-Ecrivons, en explicitant le mécanisme réactionnel ; la réaction du chlorure d'acyle avec une amine primaire. L'atome d'azote de l'amine primaire constitue un centre nucléophile alors que l'atome de carbone de la fonction chlorure d'acyle constitue un centre électrophile, il y aura ainsi une réaction de substitution nucléophile :



-Cette réaction n'est pas possible avec une amine tertiaire parce que l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome d'azote qui participe au mécanisme réactionnel n'existe pas dans les amines tertiaires.

-Le nom de cette amine de cette amine est : N,N-diméthyléthylamine

5-3-En revanche, l'amine A réagit avec l'iodoéthane, en solution dans l'éthanol

5-3-1- L'équation-bilan de cette réaction est :

$CH_3-CH_2-N(CH_3)_2 + C_2H_5-I \rightarrow CH_3-CH_2-N^+(CH_3)_2 C_2H_5 + I^-$

- Le nom du produit obtenu est : Iodure de diéthyltriméthylammonium

5-3-2-Le caractère particulier des amines que cette réaction met en évidence est le caractère nucléophile.

-Ce type de réaction est appelée réaction de substitution nucléophile.

CHAPITRE 5 : LES ACIDES α -AMINES

1-Définition

Un acide aminé ou amino-acide est un composé organique possédant à la fois une fonction acide carboxylique $-\text{CO}_2\text{H}$ et une fonction aminé- NH_2 .

Un acide α -aminé est un acide carboxylique dans lequel le groupe amino est porté par l'atome de carbone en α du groupe carboxyle.

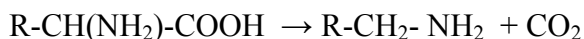
La formule générale des acides α -aminés naturels est :

Où R peut être un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire

Ou ramifié, un groupe contenant un atome de soufre, un noyau aromatique ou d'autres fonctions chimiques tel alcool, amide, acide carboxylique : ce sont des composés polyfonctionnels.

La formule générale des acides α -aminés aliphatiques est : $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$

La décarboxylation d'un acide α -aminés conduit à une amine primaire suivant l'équation-bilan :



2-Nomenclature

Les acides α -aminés sont nommés comme les dérivés substitués des acides carboxyliques.

Exemples : $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$: acide aminoéthanoïque

$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$: acide 2-amino-4-méthylpentanoïque

Ils sont en général désignés par des noms courants employés en biochimie et des abréviations à trois lettres. Exemples : $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$: alanine : Ala,

$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$: valine: Val

3-Chiralité des molécules

3-1-Le carbone asymétrique et la chiralité.

C'est un atome de carbone tétraogonal lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents.

Toutes les molécules d'acides α -aminés sont chirales à l'exception de la glycine.

La chiralité est la propriété d'un objet ou d'une molécule de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan. La chiralité d'une molécule est due à la présence d'un atome de carbone asymétrique. Exemples de molécule chirale.

L'atome de carbone asymétrique est marqué par l'astérisque.

Les stéréo-isomères sont les formes spatiales différentes d'une même molécule.

Les énantiomères sont des isomères de configuration non superposables image l'une de l'autre dans un miroir plan.

La représentation spatiale de deux énantiomères de l'alanine:

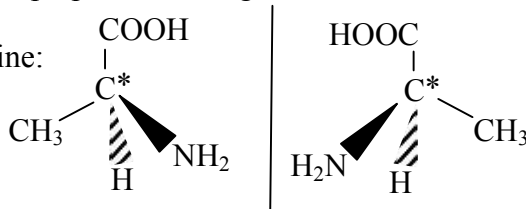
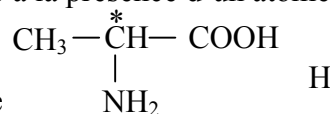
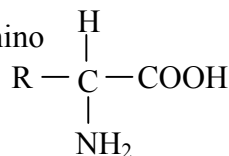
3-2-L'activité optique

C'est la propriété d'une substance chirale de faire tourner d'un angle α le plan de polarisation de la lumière polarisée qui la traverse.

Le dispositif expérimental de l'étude de l'activité optique d'une substance chirale comprend :

- Une source de lumière naturelle
- Un polariseur ou polaroïd ou filtre polarisant.
- Un analyseur

Une substance est optiquement active ou douée d'un pouvoir rotatoire lorsqu'elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée.



Une substance dextrogyre est celle qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée dans le sens des aiguilles d'une montre.

Une substance lévogyre est celle qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée dans le sens contraire des aiguilles d'une montre.

Les acides α -aminés à l'exception de la glycine sont des molécules chirales et optiquement active dont l'un des énantiomères est dextrogyre et l'autre dextrogyre.

Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il est optiquement inactif.

4-Représentation de Fisher.

C'est la représentation simple des atomes de carbone tétraédriques :

-L'atome de carbone considéré est l'atome de carbone en α .

-On place cet atome dans le plan de la feuille, la liaison $C^* - CO_2H$ étant placée verticalement, en haut et vers l'arrière, la liaison $C^* - R$ étant placée verticalement, en bas et vers l'arrière.

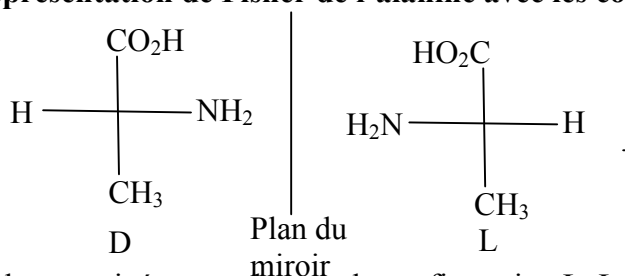
-On projette alors les quatre liaisons dans le plan de la figure ; on allège au maximum la représentation en ne faisant pas figurer l'atome de carbone central.

L'atome de carbone asymétrique en α d'un acide α -aminé est :

-de configuration D, si le groupe $-NH_2$ figure à droite dans la représentation de Fisher

- de configuration L, si le groupe $-NH_2$ figure à gauche dans la représentation de Fisher

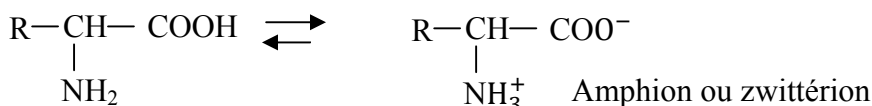
Exemple de la représentation de Fisher de l'alanine avec les configurations :



NB : Tous les acides α -aminés naturels sont de configuration L. Les configurations L et D n'ont rien à voir avec lévogyre et dextrogyre.

5-Les propriétés acido-basiques.

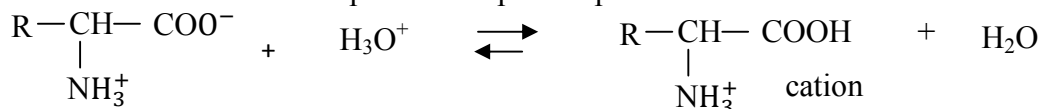
Le zwitterion ou Amphion est un ion dipolaire électriquement obtenu par transfert intramoléculaire d'un proton H^+ du groupe carboxyle vers le groupe amine.



A l'état pur, les acides α -aminés existent sous forme d'amphion.

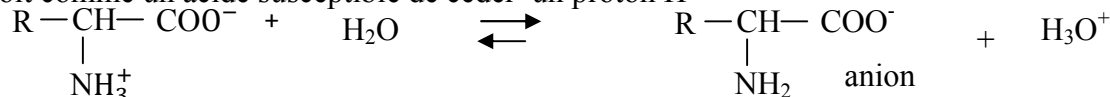
Au point de vue acido-basique, l'amphion peut être considéré :

-Soit comme une base susceptible de capter un proton H^+ :



Le cation est majoritaire en milieu acide ($p^H < 1,5$)

-Soit comme un acide susceptible de céder un proton H^+



L'amphion est un ampholyte ou amphotère car se comporte tantôt comme un acide tantôt comme une base.

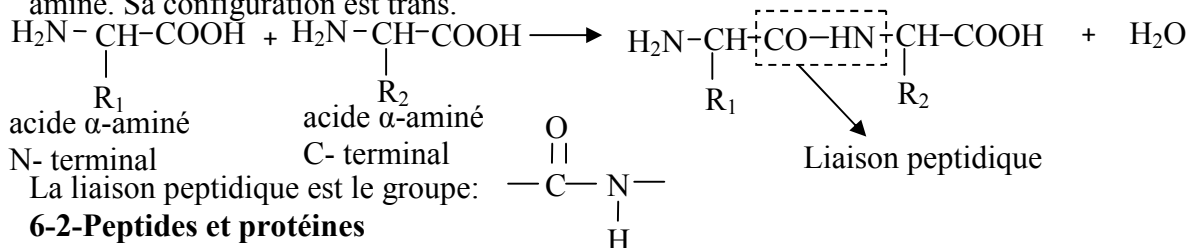
L'anion est majoritaire en milieu basique ($p^H > 11$)

NB : Pour des p^H intermédiaires ($3,5 < p^H < 8,5$), l'acide α -aminé existe principalement sous la forme d'un amphion.

6-La liaison peptidique

6-1-Définition.

C'est la liaison qui se forme par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amino d'une molécule d'acide α -aminé et le groupe carboxyle d'une autre molécule d'acide α -aminé. Sa configuration est trans.

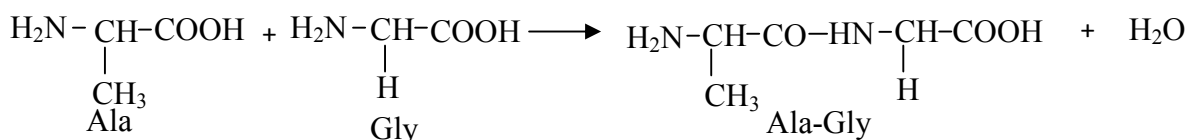


6-2-Peptides et protéines

Un dipeptide résulte de la formation d'une liaison peptidique entre deux molécules d'acide α -aminé. Les peptides sont des polypeptides de masse molaire inférieure à 5000g/mol alors que les protéines sont des polypeptides de masse molaire supérieure à 5000g/mol

6-3-Réaction entre deux acides α -aminés.

Lorsqu'on effectue un mélange équimolaire de deux acides α -aminés tels que la glycine(Gly) et l'alanine(Ala), on obtient quatre dipeptides différents : Gly-Gly, Gly-Ala, Ala-Ala et Ala-Gly. Il est à noter que des tripeptides et tétrapeptides peuvent aussi se former. La réaction conduisant à Ala-Gly est la suivante :



NB : Pour nommer un dipeptide, on utilise l'abréviation à trois lettres des acides aminés en commençant par l'acide α -aminé dont le groupe amino est libre(acide α -aminé N-terminal), le symbole de chaque acide α -aminé étant séparé de l'autre par un tiret.

6-4-La synthèse sélective d'un dipeptide

On procède par activation des groupes qui réagissent pour former la liaison peptidique et blocage des fonctions qui n'interviennent pas. On procède ainsi :

- Blocage de la fonction amine de l'acide aminé N-terminal en la transformant en amide.
- Activation de la fonction acide carboxylique de l'acide aminé N-terminal en la transformant en chlorure d'acyle
- Blocage de la fonction acide carboxylique de l'acide aminé C-terminal en la transformant en ester.
- Mélange pour réaction des deux acides α -aminés.
- Régénération des fonctions protégées.

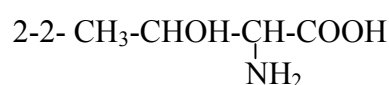
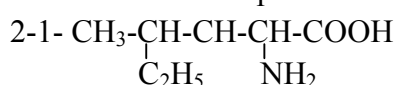
Lorsqu'on fait réagir un mélange racémique de valine sur un mélange racémique de l'alanine dans des conditions telles que le dipeptide Ala-Val puisse se former, on obtient un mélange de quatre stéréo-isomères : Ala(D)-Val(D) ; Ala(D)-Val(L) ; Ala(L)-Val(D) et Ala(L)-Val(L)

EXERCICES DU CHAPITRE 5

EXERCICE 1 :

1-Définir : 1-1- Amphion. 1-2- Composé dextrogyre. 1-3-Liaison peptidique.

2-Nommer les composés de formules suivantes :



3-On considère l'acide α -aminé suivant : acide 2-amino-3-méthylbutanoïque.

3-1-Ecrire sa formule semi-développée.

3-2-Suivant le p^H du milieu, cet acide α -aminé peut exister sous la forme d'un anion, d'un

cation ou d'un zwitterion. Ecrire la formule de son zwitterion, de son anion et de son cation.

3-3- Associer au domaine de p^H suivant, la forme majoritaire de cet acide α -aminé : $p^H > 11$.

3-4- Ce zwitterion se comporte tantôt comme une base de Bronsted tantôt comme un acide en milieu aqueux. Nommer ce caractère du zwitterion. Ecrire les équations-bilans des réactions montrant ce caractère.

3-5- Donner la représentation de Fisher des deux énantiomères de cet acide α -aminé en précisant leur configuration.

4- L'acide α -aminé précédent est la valine. L'alanine a pour nom systématique : l'acide 2-aminopropanoïque.

4-1- On effectue un mélange équimolaire de la valine et de l'alanine. Déterminer les notations des dipeptides différents qu'on peut obtenir par formation d'une liaison peptidique. NB : Pour les notations des dipeptides, utiliser la notation à trois lettres des acides α -aminés.

4-2- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du dipeptide Val-Ala. Encadrer la liaison peptidique.

4-3- Sachant que pour la synthèse spécifique du dipeptide Val-Ala, on a fait réagir un mélange racémique de la valine avec un mélange racémique de l'alanine, donner les configurations des stéréo-isomères obtenus.

5- Donner les étapes de la synthèse spécifique du dipeptide Val-Ala au laboratoire

EXERCICE 2

1- La condensation d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine, de formules semi-développées respectives :
$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH} \quad \text{et} \quad \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$$
 conduit à un dipeptide.

Deux réactions sont possibles

1-1- Ecrire les équations bilans de ces deux réactions possibles en donnant les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.

1-2- Soit A l'un des dipeptides. Des deux formules trouvées au 1, on cherche celle qui correspond au composé A. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :

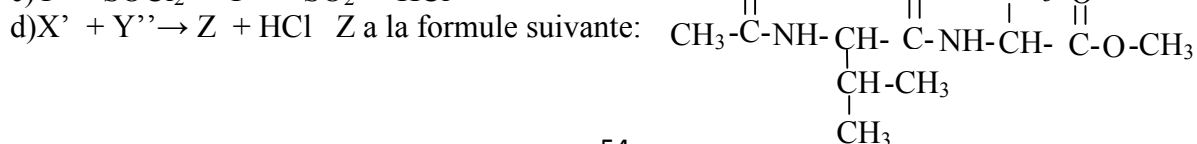
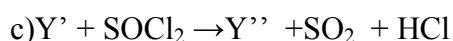
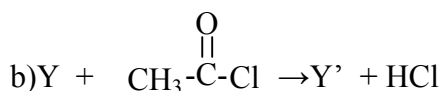
1-2-1- On traite A par l'acide nitreux HNO_2 , sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe amine primaire suivant la réaction : $\text{RNH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Tout se passant comme si le groupe NH_2 était remplacé par le groupe hydroxyle OH . Ecrire les formules semi-développées possibles pour le composé C obtenu à partir de cette réaction.

1-2-2- Si on hydrolyse ce composé C, on obtient, entre autre, de l'acide glycolique

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse et en déduire parmi les deux formules trouvées à la question précédente celle qui correspond au composé C. (on rappelle que l'hydrolyse permet la coupure de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote)

1-2-3- Déterminer la formule semi-développée du composé A

2- Soient deux acides α -aminés X et Y. On effectue les réactions chimiques suivantes :



2-1-Déterminer les formules de X, X', Y, Y' et Y''.

-Justifier la démarche suivie.

2-2-Donner le nom du dipeptide que l'on cherche ainsi à préparer. Combien de centre de chiralité possède-t-il ?

EXERCICE 3

1-Un acide α -aminé naturel A de masse molaire $M=117\text{g/mol}$ est constitué d'une chaîne carbonée saturée non cyclique et ramifiée.

1-1-Déterminer sa formule brute de A

1-2- Déterminer sa formule semi-développée et son nom

1-3- Déterminer sa configuration

2-Un acide α -aminé naturel C de masse molaire $M=103\text{g/mol}$ est constitué d'une chaîne carbonée saturée non cyclique.

2-1-Déterminer la formule brute de C

-En déduire sa formule semi-développée, son nom.

2-2-La molécule C est-elle chirale ? Justifier.

-Dans l'affirmative, représenter en perspective ses deux énantiomères.

2-3-Par décarboxylation, on élimine une de dioxyde de carbone sur la molécule C : il se forme alors une amine D.

2-3-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le composé D.

2-3-2-On fait réagir le chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ sur l'amine D

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction

-Donner la fonction et le nom du produit de réaction

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1 :

1-Définitions : 1-1- Amphion : ion dipolaire électriquement neutre

1-1-Composé dextrogyre: c'est un composé chimique qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée dans le sens des aiguilles d'une montre.

1-3-Liaison peptidique : c'est la liaison qui se forme par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amine d'un acide α -aminé et le groupe carboxyle de l'autre.

2-Noms des composés : 2-1- acide 2-amino-4-méthylhexanoïque

2-2- acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque

3-On considère l'acide α -aminé suivant : acide 2-amino-3-méthylbutanoïque.

3-1-Ecrivons sa formule semi-développée.

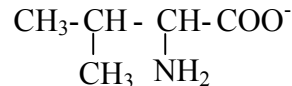
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$$

3-2-. Ecrivons les formules :

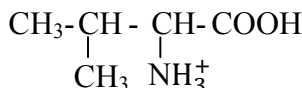
-de son zwitterion :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$$

de son anion :



- de son cation.

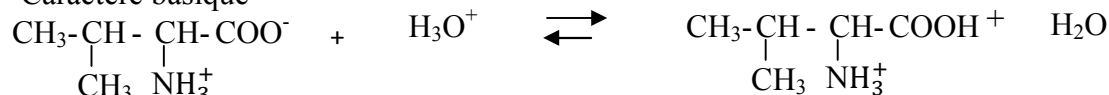


3-3-Lorsque le $\text{p}^{\text{H}} > 11$, la forme majoritaire est l'anion.

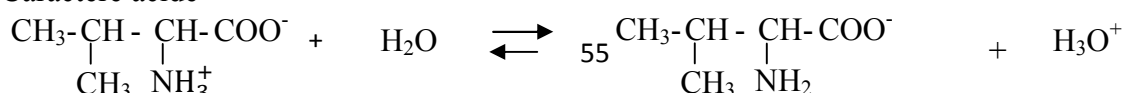
-4- Le caractère du zwitterion est le caractère ampholyte.

Equations montrant ce caractère :

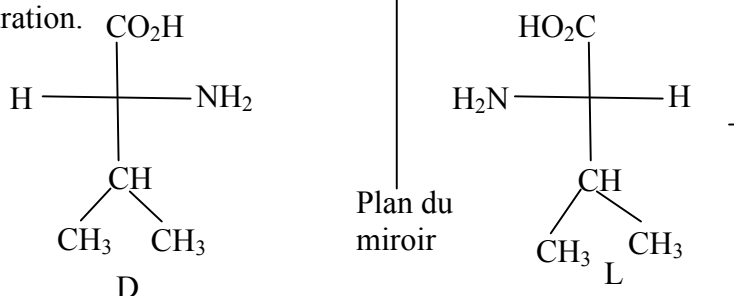
-Caractère basique



-Caractère acide

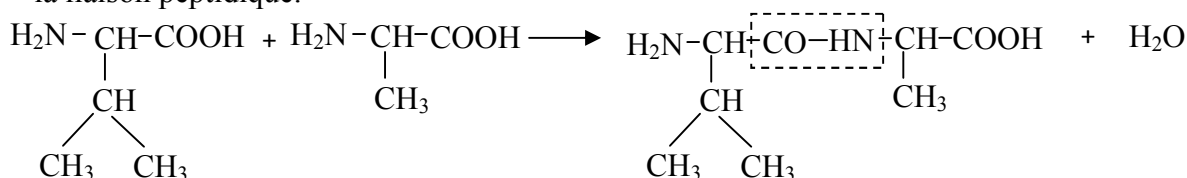


3-5-La représentation de Fisher des deux énantiomères de cet acide α-aminé avec précision leur configuration.



4-1- Les formules des dipeptides différents qu'on peut obtenir : Val-Ala, Val-Val, Ala-Ala, Ala-Val.

4-2- Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de formation du dipeptide Val-Ala et encadrons la liaison peptidique.



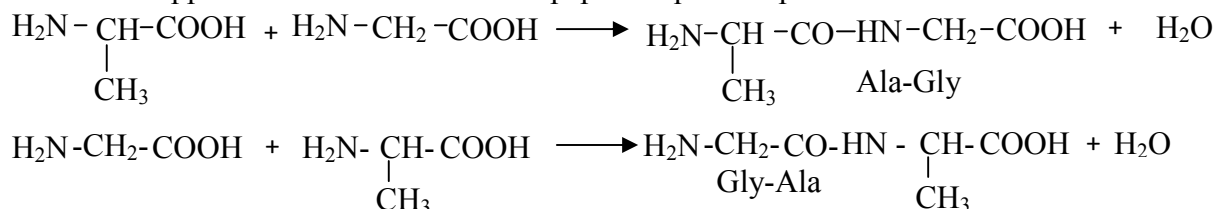
4-3-Les configurations des stéréo-isomères obtenus sont : Val(D)-Ala(D) ; Val(D)-Ala(L) ; Val(L)-Ala(D) et Val(L)-Ala(L)

4- Les étapes de la synthèse spécifique du dipeptide Val-Ala au laboratoire sont :

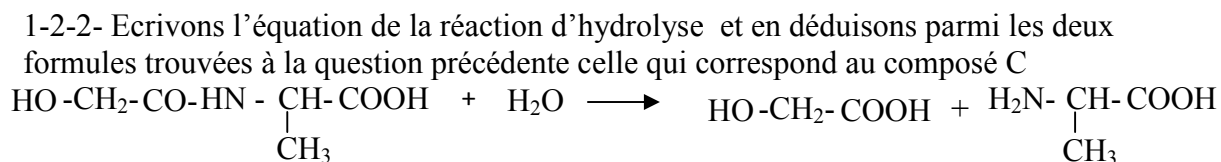
- Protection de la fonction amine de la valine en la transformant en amide.
- Activation de la fonction acide carboxylique de la valine en la transformant en chlorure d'acyle.
- Protection de la fonction acide carboxylique de l'alanine en la transformant en ester.
- Mise ensemble de la valine et de l'alanine pour réaction avec formation de la liaison peptidique
- Régénération des fonctions protégées

EXERCICE 2

1-1-Ecrivons les équations- bilans de des deux réactions possibles en donnant les formules semi-développées et les noms des deux dipeptides que l'on peut obtenir.



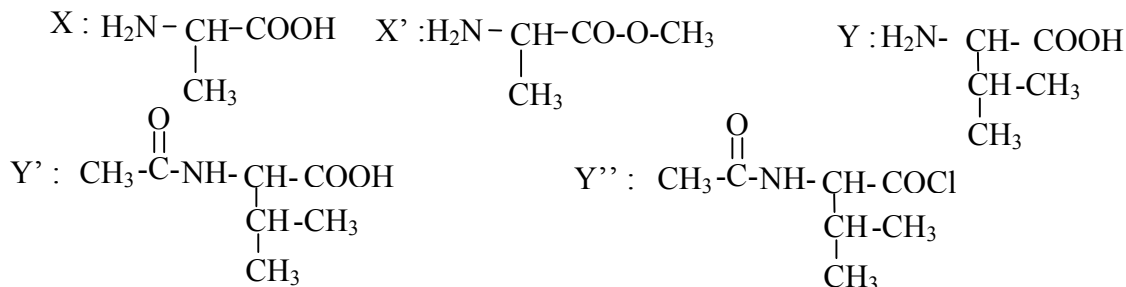
1-2-1- Ecrivons les formules semi-développées possibles pour le composé C obtenu à partir de cette réaction. $\text{HO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{HN} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ et $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{HN} - \text{CH} - \text{COOH}$



La formule qui correspond au composé C est : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{HN}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$

1-2-3-Déterminer la formule semi-développée du composé A : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{HN}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$

2-1-Déterminons les formules de X, X', Y, Y' et Y''.



-Justification de la démarche suivie.

L'étape a) correspond à la protection de la fonction acide carboxylique de l'alanine. L'étape

b) correspond à la protection de la fonction acide carboxylique de la valine. L'étape c)

correspond à l'activation de la fonction acide carboxylique de la valine en chlorure d'acyle.

L'étape d) correspond à la réaction conduisant à l'établissement de la liaison peptidique.

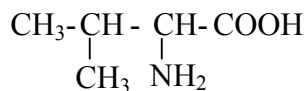
2-2-Le nom du dipeptide que l'on cherche ainsi à préparer est : Val-Ala. Il possède deux centres de chiralité (2 atomes de carbones asymétriques).

EXERCICE 3

1-1-Déterminons la formule brute de A qui a pour formule $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$: $\text{M} = 113 \text{g/mol}$

$$14n+47 = 117 \Leftrightarrow n = \frac{117-47}{14} = 5 \text{ d'où : } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$$

1-2-Sa formule semi-développée et son nom :



acide 2-amino-

3-méthylbutanoïque

1-3-Sa configuration est L(acide α -aminé naturel).

2-1-Déterminons la formule brute de C qui a pour formule $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$: $\text{M} = 103 \text{g/mol}$

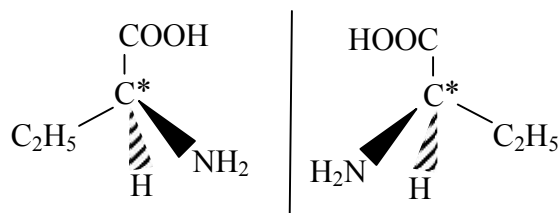
$$14n+47 = 103 \Leftrightarrow n = \frac{103-47}{14} = 4 \text{ d'où : } \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$$

Sa formule semi-développée est : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ et son nom est :

acide 2-aminobutanoïque

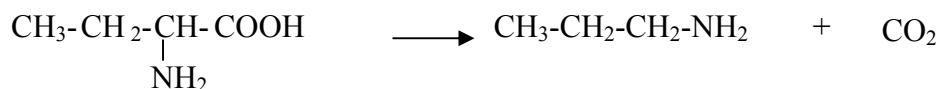
2-2-La molécule C est chirale car possède un atome de carbone asymétrique.

- Représentons en perspective ses deux énantiomères.



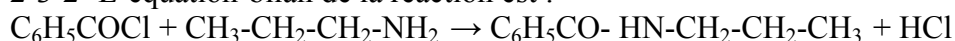
2-3-Par décarboxylation, on élimine une de dioxyde de carbone sur la molécule C : il se forme alors une amine D.

2-3-1-L'équation-bilan de la réaction



Nom du composé D : Propan-1-amine

2-3-2- L'équation-bilan de la réaction est :



-La fonction et le nom du produit de réaction : amide , N-propylbenzamide

CHAPITRE 6 : NOTION DE STEREOCHIMIE.

1-Définitions.

Les isomères sont des composés de même formule brute qui diffèrent par :

- Leur formule semi-développée plane (isomérisation de constitution).
- La disposition de leurs atomes dans l'espace (stéréoisomérisation).

2-Isomérisation de constitution.

Les isomères de constitution sont des composés de même formule brute mais de formules semi-développées planes différentes.

On distingue trois types d'isomérisation de constitution :

2-1-L'isomérisation de position.

Les isomères de position sont des composés de même chaîne carbonée et de même groupe fonctionnel qui ne diffèrent que par la position de ces groupes sur la chaîne.

Exemples : C_3H_8O $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH : \text{Propan} - 1 - ol \\ CH_3 - CH(OH) - CH_3 : \text{Propan} - 2 - ol \end{array} \right.$

C_4H_8 $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 : \text{But} - 1 - ène \\ CH_3 - CH = CH - CH_3 : \text{But} - 2 - ène \end{array} \right.$

Les isomères de positions ont des propriétés chimiques et physiques différentes.

2-2-L'isomérisation de chaîne.

Les isomères de chaîne sont des composés chimiques de mêmes fonctions chimiques qui ne diffèrent que par l'enchaînement des atomes de carbone.

$C_4H_{10}O$ $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH : \text{Butan} - 1 - ol \\ CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - OH : \text{méthylpropanan} - 1 - ol \end{array} \right.$

Les isomères de chaîne ont des propriétés chimiques et physiques différentes en particulier leur température d'ébullition et de fusion.

2-3-L'isomérisation de fonction.

Les isomères de fonction sont des composés chimiques qui diffèrent par la nature du groupe fonctionnel présent dans la molécule. Exemples :

-Ether-oxydes et alcools $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - OH : \text{éthanol} \\ CH_3 - O - CH_3 : \text{diméthoxyde} \end{array} \right.$

-Aldéhydes et cétones C_3H_6O $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CHO : \text{Propanal} \\ CH_3 - CO - CH_3 : \text{acétone} \end{array} \right.$

-Acides carboxyliques et esters $C_3H_6O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - COOH : \text{acide propanoïque} \\ CH_3 - CO - O - CH_3 : \text{éthanoate de méthyle} \end{array} \right.$



Ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

3-Stéréoisomérisation

3-1-Représentation spatiale des molécules.

Pour représenter l'aspect tridimensionnel des molécules, les chimistes disposent de trois outils :

-Le dessin : Ils utilisent ici

* la représentation de Cram ou en perspective dans laquelle un trait plein (—) Représente une liaison dans le plan, Un triangle allongé plein () représente une liaison en avant du plan de la figure, un triangle allongé hachuré () ou trait en pointillé (- - - - -) représente une liaison en arrière du plan

*La représentation en projection de Newman dans laquelle on a la projection éclipsée et la projection décalée.

-Les modèles moléculaires

-Les objets virtuels : Les logiciels de modélisation moléculaires permettent de visualiser, sur un écran, des représentations tridimensionnelles de modèles moléculaires.

3-2-Stéréo-isomérisme de conformation

Les conformations d'une molécule sont les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotation autour de ses liaisons simples.

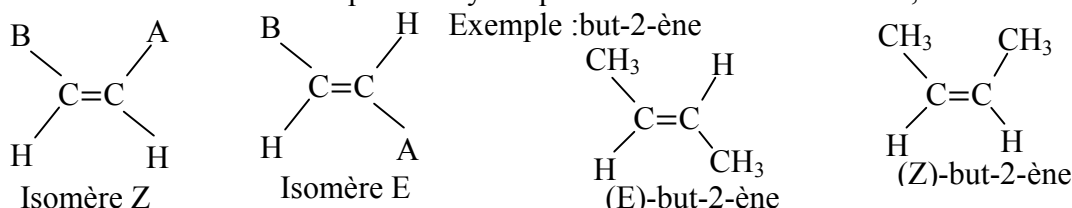
Les conformères ou stéréo-isomères de conformation sont des molécules identiques de conformations différentes. On distingue les conformations éclipsée et décalée chez l'éthane dont la décalée est la plus stable. Dans le benzène, on a les conformations chaise et bateau.

3-3- Stéréo-isomérisme de configuration

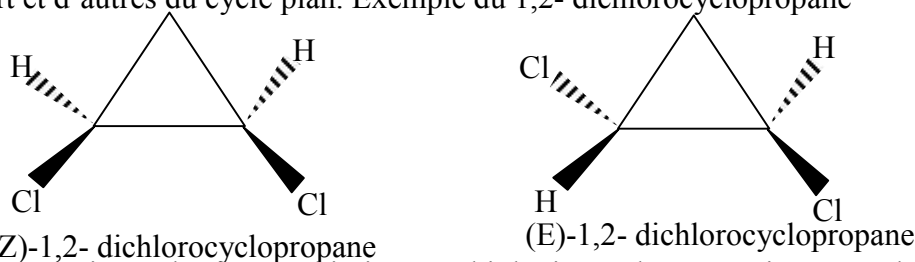
La configuration d'une molécule est la disposition de ses atomes dans l'espace sans tenir compte des différences dues aux rotations.

3-3-1-L'isomérisme Z/E

Elle se rencontre dans les composés éthyléniques de la forme $AHC=CHB$, $A \neq H$ et $B \neq H$.



Elle se rencontre aussi dans les cycloalcanes lorsque les atomes ou groupes d'atomes sont de part et d'autre du cycle plan. Exemple du 1,2- dichlorocyclopropane



Les propriétés physiques, chimiques et biologiques des stéréo-isomères de configuration ou diastéréo-isomères peuvent être très différentes. Les diastéréo-isomères sont des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

3-3-2-L'énantiomérie

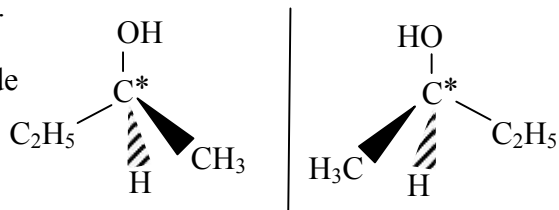
C'est la relation existant entre deux stéréo-isomères de configuration, images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables. Les énantiomères sont des stéréo-isomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.

C'est une stéréo-isomérisme liée à la présence d'un atome de carbone asymétrique dans la molécule. Ces molécules sont chirales. La chiralité est la propriété d'un ou d'une molécule objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir. La propriété physique d'une telle molécule est optiquement active ou douée d'un pouvoir rotatoire.

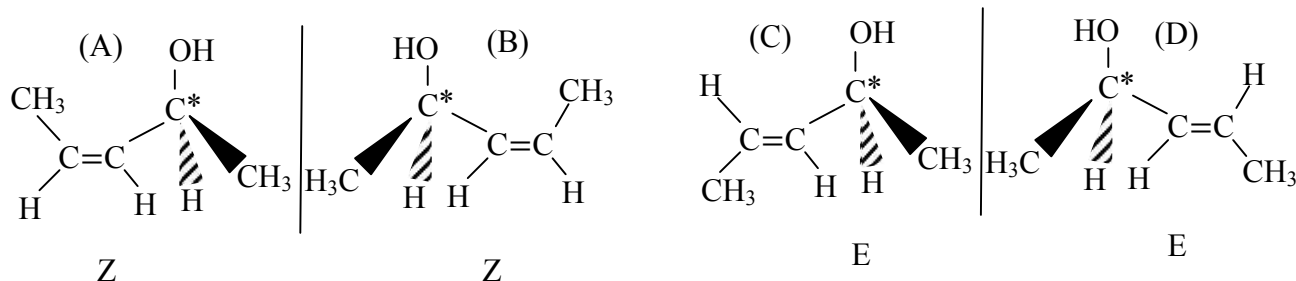
NB : Une molécule ayant un seul atome de carbone asymétrique est chirale alors qu'une molécule ayant plusieurs atomes de carbone asymétriques peut être achirale. Le nombre de configuration d'une molécule est $N = 2^n$ où n est le nombre d'atome de carbone asymétrique et/ou de double liaison conférant l'isomérisme Z/E.

Exemples :

*Le butan-2-ol $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ possède un atome de carbone asymétrique donc peut exister sous $N=2^1=2$ configurations.



*Le pent-3-én-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH=CH-CH}_3$ existe sous $N=2^2=4$ configurations car possède un atome de carbone asymétrique et une double liaison conférant l'isomérisation Z/E donc $n=2$.



A/B et C/D forment deux couples d'énantiomères alors que A/C, A/D, B/C et B/D forment des couples de dia stéréo-isomères.

EXERCICES DU CHAPITRE 6

EXERCICE 1

Un alcool commercial est un mélange de deux isomères de formule brute : $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, essentiellement l'alcool isoamylique A de formule : $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

et en faible quantité, l'alcool B de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$

- 1-Nommer chacune de ces molécules.
- 2-Quel type d'isomérisation existe entre ces deux molécules ?
- 3-Définir : carbone asymétrique.
- 4-De ces deux molécules, laquelle est chirale ? Justifier votre réponse.
- 5-Quel type d'isomérisation présente la molécule chirale ? Donner la propriété physique liée à sa chiralité. Représenter ses énantiomères.
- 6-L'alcool A est obtenu de façon minoritaire par hydratation d'un alcène D. Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène D.
- 7-L'alcène D présente-t-il l'isomérisation de configuration ? Justifier votre réponse.
- 8-L'alcool B' est le produit majoritaire de l'hydratation de l'alcène D. Oxydé par une solution acidifiée de permanganate de potassium en milieu acide, il conduit à un composé C qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et qui n'a aucune action sur la liqueur de Fehling.
- 8-1-Donner la formule semi-développée et le nom du composé B'
- 8-2-Donner la formule semi-développée, le nom et la fonction chimique du composé C.
- 8-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B'.
- 8-4-L'acide éthanoïque réagit avec l'alcool isoamylique pour donner un composé E et une molécule d'eau. 2-8-4-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le composé E. L'ester produit dégage une odeur de banane.
- 8-4-2-On mélange 16 g d'acide éthanoïque pur, 8g d'alcool isoamylique et 0,5 ml d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux environ une heure.
- A-Pourquoi chauffe-t-on ?
- B-Pourquoi utilise-t-on de l'acide sulfurique ?
- C- Les réactifs sont-ils mis dans les proportions stœchiométriques ?
- D-Pourquoi utilise-t-on un réactif en excès ?

E- On obtient 7 g d'ester. Calculer le rendement de la transformation.

8-5-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec le chlorure de thionyle(SOCl_2) et nommer le produit F formé.

8-6-Ce composé F réagit avec le diéthylamine. Ecrire l'équation-bilan de la réaction, nommer le produit principal de la réaction et donner sa fonction chimique.

8-7-L'oxydation de l'alcool B en absence d'air par le cuivre incandescent conduit à un composé G qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B et nommer le composé G après avoir donné sa fonction chimique

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de la réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le composé G

EXERCICE 2

On prépare le butanoate de pentyle, de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, par réaction d'un acide carboxylique A sur un alcool B, à une température constante de 50°C .

1 - Ecrire la formule semi-développée du butanoate de pentyle.

2 - Donner la formule et le nom de chacun des réactifs A et B.

-Quelle est la classe de l'alcool B ?

3 - Le butanoate de pentyle est obtenu par réaction du composé A sur B

3.1- Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

3.2 - Donner le rendement de cette réaction à l'équilibre lorsqu'on a réalisé un mélange équimolaire de A et B

3.3-Donner les noms et les formules semi développées de deux autres dérivés de l'acide A permettant d'obtenir le butanoate de pentyle avec un bon rendement.

-Quelle est le rendement de la réaction de ces dérivés d'acide sur l'alcool B.

3.4- L'alcool B peut être préparé par hydratation du pent-1-ène. On obtient alors deux alcools B et B'.

3.4.1- Donner la formule semi-développée et le nom de B'. Préciser sa classe.

3.4.2- Quel est le produit majoritaire entre les alcools B et B' ? Justifier.

3.4.3- L'une des molécules d'alcool possède un carbone asymétrique.

a) Définir : carbone asymétrique.

b) Identifier cette molécule

c) Comment qualifie-t-on ce type de molécule ?

d) Représenter ses deux énantiomères.

3-4-4- Donner le nom de l'isomère de position du pent-1-ène et les noms et les formules de ses stéréo-isomères de configuration.

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1

1-Nommons chacune des molécules : A : 3-méthylbutan-1-ol , B : 2-méthylbutan-1-ol

2-L'isomérisation de position (on accepte aussi de constitution)

3-Définition : carbone asymétrique : Atome de carbone tétragonal lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

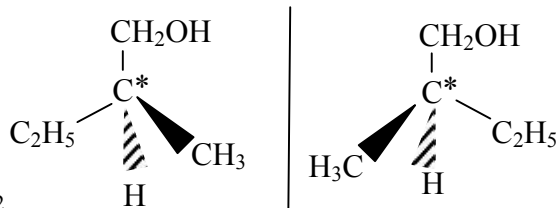
4-La molécule chirale est B, car possède un atome de carbone asymétrique.

5-La molécule chirale présente l'énantiomérie. La propriété physique liée à sa chiralité : elle est optiquement active ou douée d'un pouvoir rotatoire.

Représentation de ses énantiomères.

6- La formule semi-développée et le nom de l'alcène D.

3-méthylbut-1-ène $\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH}_2$

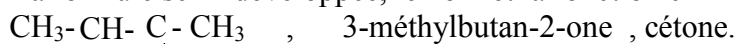


7- L'alcène D ne présente pas l'isomérisation de configuration parce que l'un des carbones éthyléniques (de la double liaison) portent des atomes identiques d'hydrogène.

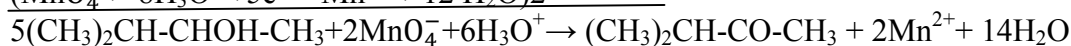
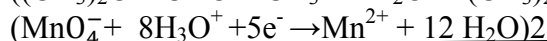
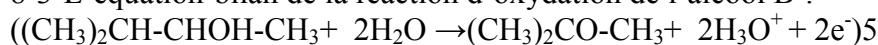
8-1- La formule semi-développée et le nom du composé B' :



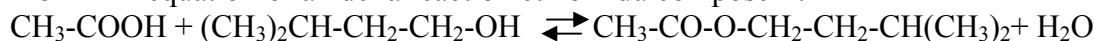
8-2- La formule semi-développée, le nom et la fonction chimique du composé C :



8-3- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B'.



2-8-4-1- L'équation-bilan de la réaction et nom du composé E.



.n₁

n₂

n₃

Éthanoate de 3-méthylbutyle

A-On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction.

B- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

C- Vérifions si les réactifs sont-ils mis dans les proportions stœchiométriques.

$.n_1 = \frac{m_1}{M_1} \text{AN} \quad n_1 = \frac{16}{60} = 0,27 \text{ mol} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} \text{AN} \quad n_2 = \frac{8}{88} = 0,09 \text{ mol}$

.n₁ > n₂ donc les réactifs ne sont pas mis dans les proportions stœchiométriques

D-On utilise un réactif en excès pour améliorer ou augmenter ou accroître le rendement de la réaction

E-On obtient 7 g d'ester. Calcul du rendement η de la transformation.

$.n_2 \cdot \eta = n_3 \leftrightarrow n_2 \cdot \eta = \frac{m_3}{M_3} \leftrightarrow \eta = \frac{m_3}{n_2 \cdot M_3} \text{AN} : \eta = \frac{7}{0,09 \times 130} = 0,59$

8-5- L'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec le chlorure de thionyle (SOCl₂) et nom du produit F formé.



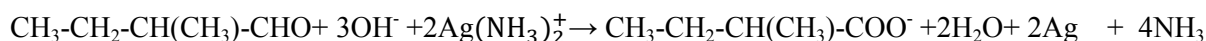
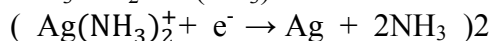
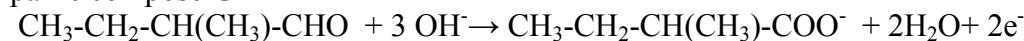
8-6- L'équation-bilan de la réaction, nom du produit principal de la réaction et sa fonction chimique. $\text{CH}_3\text{-COCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$

N,N-diéthyléthanamide : amide

8-7- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B et nom du composé G et sa fonction chimique : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO} + \text{H}_2$

G : 2-méthylbutanal : aldéhyde

- L'équation-bilan de la réaction de la réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le composé G



EXERCICE 2

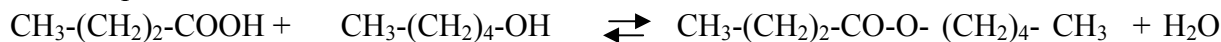
1 - La formule semi-développée du butanoate de pentyle :



2 - La formule et le nom de chacun des réactifs **A** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide butanoïque

B : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$: pentan-1-ol, **B** est un alcool primaire

3.1- L'équation bilan de cette réaction.



3.2 - Le rendement de cette réaction est 0,66

3.3-Les formules semi-développées et les noms de deux autres dérivés de l'acide **A** permettant d'obtenir le butanoate de pentyle avec un bon rendement.

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COCl}$: Chlorure de butanoyle

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CO-CO-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$: Anhydride butanoïque

-Le rendement de la réaction de ces dérivés d'acide sur l'alcool **B** est 100%.

3.4.1- La formule semi-développée, le nom et la classe de **B'**

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$: pentan-2-ol : alcool secondaire

3.4.2- l'alcool **B'** est le produit majoritaire car il obéit à la règle de Markovnikov.

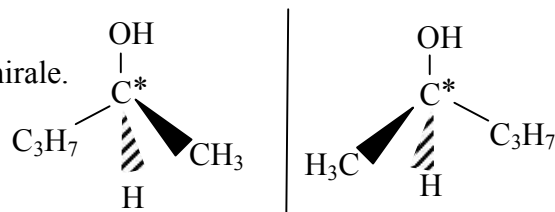
3.4.3- L'une des molécules d'alcool possède un carbone asymétrique.

a) Carbone asymétrique : atome de carbone tétragonal lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

b) Cette molécule est le pentan-2-ol

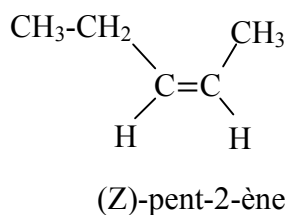
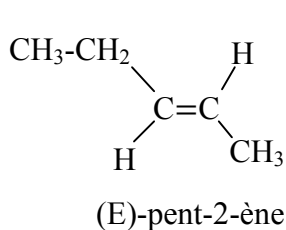
c) Ce type de molécule est qualifiée de molécule chirale.

d) Représentation de ses deux énantiomères.



3-4-4- Le nom de l'isomère de position du pent-1-ène : pent-2-ène

Les noms et les formules de ses stéréo-isomères de configuration.



THEME 3 : LES ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

CHAPITRE 7 : GENERALITES SUR LES ACIDES ET LES BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

1-Les solutions aqueuses.

Une solution est un mélange homogène formé d'un solvant et d'un soluté.

Le soluté est le corps dissous. Le solvant est le corps qui dissout les autres. Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

1-1-Concentration molaire d'une solution.

C'est la quantité de matière de soluté dissout dans un litre de solution.

$C = \frac{n}{V}$ Or $n = \frac{m}{M}$ ou $n = \frac{V'}{V_0}$ Donc : $C = \frac{m}{M.V} = \frac{V'}{V.V_0}$ avec m =masse du soluté en g, V' = volume du soluté en litre s'il est gazeux ; V = volume du solvant en litre; M = masse molaire du soluté en g/mol, V_0 = volume molaire. n = quantité de matière du soluté.

Elle se calcule aussi à partir des données figurant sur l'étiquette du flacon contenant la solution.

Soient ρ =masse volumique de la solution en g/L, V = volume de la solution en litre, t = titre massique de la solution ou pourcentage massique ou masse en g de soluté contenue dans 100g de solution. d = densité par rapport à l'eau de la solution, m = masse de solution en g, m' =masse du soluté en g, M = masse molaire de soluté en g/mol, ρ_e = masse volumique de l'eau=1000g/L..

La masse de solution contenue dans un volume V de solution est $m = \rho.V$ Or $\rho = d.\rho_e$ donc :

$m = d.\rho_e.V$ La masse de soluté $m' = \frac{m.t}{100} = \frac{d.\rho_e.V.t}{100}$ La concentration molaire de la solution est

$$C = \frac{m'}{M.V} = \frac{d.\rho_e.V.t}{100.M.V} \leftrightarrow C = \frac{d.\rho_e.t}{100.M}$$

Exemple : Une solution commerciale d'acide sulfurique H_2SO_4 a un titre massique de 60 % et une densité $d=1,5$. Calculer sa concentration molaire.

Solution : $C = \frac{d.\rho_e.t}{100.M}$ $d=1,5$; $\rho_e=1000g/l$, $t=60$; $M_{H_2SO_4} = 98g/mol$ AN : $C = \frac{1,5 \times 1000 \times 60}{100 \times 98}$

$C = 9,18 \text{ mol/L}$.

1-2-Concentration massique d'une solution.

C'est la masse en gramme de soluté dissous dans un litre de solvant. $C_m = \frac{m}{V}$ Où m = masse du soluté en g, V = volume du solvant en litre. C_m en g/l. La concentration molaire C et la concentration massique C_m d'une solution sont liées par la relation : $C = \frac{C_m}{M}$

Une espèce chimique X est minoritaire devant une autre Y si on a la relation : $\frac{[X]}{[Y]} < 10^{-2}$

Une espèce chimique X est ultraminoritaire devant une autre Y si on a la relation : $\frac{[X]}{[Y]} < 10^{-4}$

Dans les deux cas, la concentration $[X]$ est négligeable devant $[Y]$.

2-Equations de conservation.

2-1-Neutralité électrique d'une solution.

Toute solution aqueuse est électriquement car contient autant de charges positives que de charges négatives. Lorsqu'une solution contient les ions M^{m+} , N^{n+} , X^{x-} , Y^{y-} ,

L'équation traduisant son électroneutralité :

$$m[M^{m+}] + n[N^{n+}] + \dots = x[X^{x-}] + y[Y^{y-}] + \dots$$

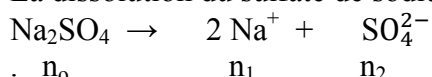
Exemple : L'équation traduisant l'électroneutralité de la solution aqueuse de sulfate de sodium ($2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$) est : $3[\text{Al}^{3+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$

2-2-Conservation de la matière.

C'est l'équation de conservation d'un élément ou d'un groupe d'éléments chimiques au cours d'une réaction chimique. Elle varie selon que la réaction est totale ou limitée.

-Réaction totale.

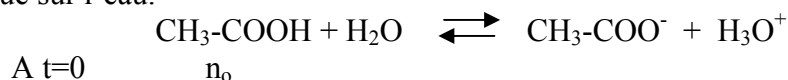
La dissolution du sulfate de sodium dans l'eau a pour équation :



La conservation de matière se traduit par l'équation : $n_0 = \frac{n_1}{2} = n_2 \leftrightarrow C_0 = \frac{[\text{Na}^+]}{2} = [\text{SO}_4^{2-}]$

-Réaction limitée.

Réaction de l'acide acétique sur l'eau.



A un instant t quelconque: $n_0 - n$ n n

L'équation de conservation de la matière s'écrit: $n\text{CH}_3\text{-COOH} = n_0 - n\text{CH}_3\text{-COO}^-$

Où $n\text{CH}_3\text{-COOH}$ est la quantité de matière de l'acide restant.

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}].V = C_0.V - [\text{CH}_3\text{-COO}^-].V \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{-COOH}] = C_0 - [\text{CH}_3\text{-COO}^-]$$

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-COOH}]$$

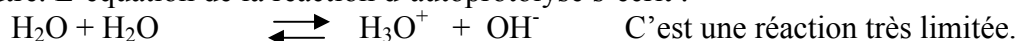
3-La molécule d'eau.

Elle a la forme d'un V renversé. L'angle valenciel HOH est $104,5^\circ$. La distance (O-H) est 96 Pm. La molécule d'eau est polaire et la liaison O-H est polarisée à cause de la forte différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène. La molécule d'eau est un dipôle électrique permanent. Entre molécules d'eau existent des liaisons hydrogène (Interaction de type dipôle-dipôle). L'eau est un solvant ionisant pour les composés moléculaires et dissociant pour les composés ioniques.

3-Autoprotolyse et produit ionique de l'eau.

3-1-Autoprotolyse de l'eau

C'est la réaction au cours de laquelle il y a transfert d'un proton H^+ d'une molécule d'eau à l'autre. L'équation de la réaction d'autoprotolyse s'écrit :



3-2-Le produit ionique de l'eau.

La constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau ou produit ionique de l'eau noté K_e est le produit des concentrations des ions hydronium et hydroxyde. $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$

A 25°C , $K_e = 10^{-14}$, K_e augmente avec la température car l'élévation de la température entraîne une augmentation de la fréquence des chocs efficaces.

NB : Pour $T(^{\circ}\text{C}) > 25^\circ\text{C}$, $K_e > 10^{-14}$, Pour $T(^{\circ}\text{C}) < 25^\circ\text{C}$, $K_e < 10^{-14}$.

Exercice d'application.

Calculer à 25°C , le pourcentage α de molécules d'eau dissociées dans une eau pure et en déduire le pourcentage α' de molécules d'eau ionisées. $p^H = 7$.

Solutions : $\alpha = \frac{n\text{H}_3\text{O}^+}{n\text{H}_2\text{O}} \times 100$ Or $n\text{H}_3\text{O}^+ = [\text{H}_3\text{O}^+].V$ et $n\text{H}_2\text{O} = \frac{m}{M}$ $\alpha = \frac{M.[\text{H}_3\text{O}^+].100}{m}$ et

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^H} \text{ et } m = \rho.V \quad \alpha = \frac{M.10^{-p^H}.100.V}{\rho.V} \quad \text{donc : } \alpha = \frac{M.10^{-p^H}.100}{\rho}$$

$$\text{AN } \alpha = \frac{18 \times 10^{-7} \times 100}{1000} \leftrightarrow \alpha = 1,8 \times 10^{-7} \%.$$

$$\alpha' = 2.\alpha \leftrightarrow \alpha' = 2 \times 1,8 \times 10^{-7} = 3,6 \times 10^{-7} \%.$$

4-Définition et mesure du p^H .

4-1-Définition.

C'est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions hydronium exprimée en mole par litre. $p^H = -\log[H_3O^+]$

$$\text{Or } [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{K_e}{[OH^-]}\right) = -\log K_e + \log[OH^-] = p^{K_e} + \log[OH^-]$$

A 25°C, $p^{K_e} = 14$, $p^H = 14 + \log[OH^-]$

$$p^{K_e} = -\log K_e \text{ et } p^{OH} = -\log[OH^-]$$

La limite de validité de la relation $p^H = -\log[H_3O^+]$: $10^{-6} \text{ mol/l} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$

4-2-Mesure du p^H des solutions aqueuses

Elle se fait grâce :

- au p^H -mètre de façon précise mais lente,
- au papier p^H de façon rapide mais moins précise
- aux indicateurs colorés de façon rapide mais moins précise.

Avant d'utiliser un p^H -mètre il faut l'étalonner, car il se dérègle facilement à l'arrêt.

Etalonner un p^H -mètre, c'est le préparer à faire des mesures précises de p^H grâce à une solution tampon ou alors **c'est le régler de manière à ce qu'il affiche la valeur du p^H de la solution tampon.**

Les étapes de l'étalonnage d'un p^H -mètre sont :

-le réglage de température : utiliser le bouton température pour entrer la valeur de la température de la solution à analyser (température ambiante)

-le réglage de standardisation ou étalonnage : L'appareil étant position p^H , plonger les électrodes dans une solution tampon et agir sur le bouton standardisation de manière à ce qu'il affiche la valeur du p^H de la solution tampon. (le p^H de la solution tampon doit être acide si la solution à analyser est acide, basique dans le cas contraire)

Mesure : Avant chaque mesure, les électrodes doivent être rincées à l'eau distillée et séchées au papier-filtre (papier Joseph) (afin d'éviter la cristallisation de substance sur le verre fritté. L'extrémité de la sonde doit être protégée par un capuchon contenant de l'eau distillée). Entre deux séries de mesures, le commutateur doit être remis à zéro.

Les indicateurs colorés sont des substances dont la couleur dépend du p^H du milieu.

Zone de virage : Intervalle de p^H où se produit le changement de couleur de l'indicateur coloré.

Teinte sensible : Couleur de l'indicateur coloré dans sa zone de virage.

5- p^H des solutions aqueuses.

5-1-Solution neutre.

C'est une solution qui contient autant d'ions hydroxyde que d'ions hydronium.

$$p^H = -\log[H_3O^+] \text{ or } K_e = [H_3O^+].[OH^-] \text{ à } p^H \text{ neutre : } [H_3O^+] = [OH^-]$$

$$K_e = [H_3O^+]^2 \leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_e} \leftrightarrow p^{K_e} = -\log K_e \leftrightarrow p^{K_e} = -\log[H_3O^+]^2$$

$$p^{K_e} = -2\log[H_3O^+] \leftrightarrow p^{K_e} = 2 p^H \leftrightarrow p^H = \frac{1}{2} p^{K_e} \leftrightarrow p^H = -\frac{1}{2} \log K_e = p^H \text{ neutre ou de l'eau pure.}$$

5-2-Solutions acides

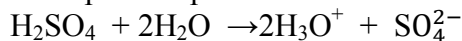
Une solution acide est une solution qui contient plus d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

$$\text{Son } p^H < \frac{1}{2} p^{K_e} \text{ soit } p^H < 7 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

Le p^H d'une solution de monoacide forte de concentration Ca est : $p^H = -\log(Ca)$

Pour une solution polyacide fort(libérant n mole d'ions hydronium par mole d'acide ionisé) de concentration Ca, $p^H = -\log(n.Ca)$

Exemple : Le p^H d'une solution d'acide sulfurique de concentration Ca est : $p^H = -\log(2Ca)$



$$.n \quad n_1 \quad n = \frac{n_1}{2} \leftrightarrow Ca.V = \frac{[H_3O^+].V}{2} \leftrightarrow [H_3O^+] = 2Ca$$

$$\text{Or } p^H = -\log[H_3O^+] , \text{ d'où } p^H = -\log(2Ca)$$

Le SOLEIL

Le p^H d'une solution obtenue par mélange de deux solutions d'acides forts s'obtient par la relation: $p^H = -\log\left(\frac{n_{1H_3O^+} + n_{2H_3O^+}}{V_1 + V_2}\right)$ où $n_{1H_3O^+}$ est la quantité de matière d'ions hydronium apportée par la première solution acide et $n_{2H_3O^+}$ est la quantité de matière d'ions hydronium apportée par la deuxième solution acide.

Exemple : Calculer le p^H de la solution obtenue en mélangeant 200ml d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 10^{-3}$ mol/l et 300 ml d'acide sulfurique de concentration $C_2 = 5 \times 10^{-4}$ mol/l.

Solutions

Acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$: monoacide fort) $\left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-3} \text{ mol/l} \\ V_1 = 0,2 \text{ L} \end{array} \right. \quad n_{1H_3O^+} = C_1 \cdot V_1$

Acide sulfurique ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$: diacide fort) $\left\{ \begin{array}{l} C_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ V_2 = 0,3 \text{ l} \end{array} \right. \quad n_{2H_3O^+} = 2C_2V_2$

$$p^H = -\log\left(\frac{n_{1H_3O^+} + n_{2H_3O^+}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{C_1 \cdot V_1 + 2C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right) \quad \text{AN: } p^H = -\log\left(\frac{10^{-3} \times 0,2 + 2 \times 0,3 \times 5 \times 10^{-4}}{0,2 + 0,3}\right) =$$

3

5-2-Solutions basiques

C'est une solution qui contient plus d'ions hydroxyde que d'ions hydronium. Son $p^H > \frac{1}{2} p^{Ke}$ soit $p^H > 7$ à 25°C.

Pour une solution de monobase forte de concentration C_b , $p^H = p^{Ke} + \log C_b$ soit $p^H = 14 + \log C_b$ à 25°C.

Pour une solution de polybase forte libérant n moles d'ions hydroxyde par mole de base ionisée,

$p^H = p^{Ke} + \log(n \cdot C_b)$ soit $p^H = 14 + \log(n \cdot C_b)$ à 25°C.

Exemple : Le p^H à 25°C d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$ qui est une monobase forte) de concentration C_b s'obtient par la relation $p^H = 14 + \log C_b$.

Le p^H à 25°C d'une solution d'hydroxyde de calcium ($Ca^{2+} + 2OH^-$ qui est une dibase forte) de concentration C_b s'obtient par la relation $p^H = 14 + \log(2C_b)$.

Le p^H à 25°C d'une solution obtenue par mélange de deux solutions de bases fortes s'obtient par la relation: $p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{1OH^-} + n_{2OH^-}}{V_1 + V_2}\right)$ où n_{1OH^-} est la quantité de matière d'ions

hydroxyde apportée par la première solution basique et n_{2OH^-} est la quantité de matière d'ions hydroxyde apportée par la deuxième solution basique.

Exemple : Calculer le p^H de la solution obtenue en mélangeant 200ml d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 10^{-3}$ mol/l et 300 ml d'hydroxyde de calcium de concentration

$C_2 = 5 \times 10^{-4}$ mol/l.

Solutions

hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$) $\left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-3} \text{ mol/l} \\ V_1 = 0,2 \text{ L} \end{array} \right. \quad n_{1OH^-} = C_1 \cdot V_1$

hydroxyde de calcium ($Ca^{2+} + 2OH^-$) $\left\{ \begin{array}{l} C_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ V_2 = 0,3 \text{ l} \end{array} \right. \quad n_{2OH^-} = 2C_2V_2$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{1OH^-} + n_{2OH^-}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = 14 + \log\left(\frac{C_1 \cdot V_1 + 2C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right)$$

$$\text{AN: } p^H = 14 + \log\left(\frac{10^{-3} \times 0,2 + 2 \times 0,3 \times 5 \times 10^{-4}}{0,2 + 0,3}\right) = 11$$

EXERCICES DU CHAPITRE 7

EXERCICE 1

1-Q.C.M.

1-1-Le produit ionique de l'eau à 5°C est :

- a) 10^{-14} b) 25×10^{-14} c) $1,8 \times 10^{-15}$

1-2-Le produit ionique de l'eau à 80°C est :

- a) 10^{-14} b) 25×10^{-14} c) $1,8 \times 10^{-15}$

2-Compléter la phrase suivante : L'eau est un solvantpour les molécules etpour les solides ioniques.

EXERCICE 2

1-Le produit ionique de l'eau à 10°C est $K_e = 0,3 \times 10^{-14}$

1-1-Calculer le p^H de l'eau pure à cette température.

1-2-Une solution aqueuse à cette température a un p^H égal à 7,1. Est-elle acide, basique ou neutre? Justifier votre réponse.

1-3-500 ml d'une solution aqueuse contient 10^{-6} mol d'ions hydroxyde. Calculer son p^H à 10°C.

1-4-Le p^H d'une solution aqueuse est 8,5 à 10°C. En déduire sa concentration en ions hydroxyde.

1-5-Déterminer le pourcentage de molécules d'eau dissociées dans une eau pure à 10°C, puis en déduire le pourcentage de molécules d'eau ionisées dans cette eau pure.

1-6- K_e augmente lorsque la température augmente, une solution à 20°C a un $p^H = 7$. Cette solution est-elle neutre, acide ou basique ? Justifier votre réponse.

2-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).

Déterminer la concentration molaire de la solution commerciale.

3-Quelle précaution faut-il prendre avant d'utiliser un p^H -mètre pour mesurer le p^H d'une solution aqueuse.

4-On dispose d'une solution S répartie dans quatre béchers. Dans le premier, on ajoute 2 gouttes d'hélianthine, dans le deuxième, 2 gouttes de rouge de méthyle, dans le troisième, 2 gouttes de bleu de bromothymol et dans le quatrième, 2 gouttes de vert de bromocrésol. On obtient respectivement les couleurs suivantes : jaune, orange, jaune et vert.

Indicateurs colorés	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 - 4,4
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,5 - 6
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 - 7,6
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,5 - 5,5

En se servant du tableau ci-dessus, déterminer une valeur approchée du p^H de la solution S.

5-On mélange 250 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

5×10^{-3} mol/l à un volume V d'une solution d'acide sulfurique de concentration 10^{-4} mol/l pour obtenir un mélange de $p^H = 2,74$. Calculer V.

6-L'hydroxyde de potassium KOH ou potasse donne avec de l'eau une réaction totale. On mélange 400 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de $p^H = 11,5$ avec 600ml d'une solution d'hydroxyde de calcium de concentration 5×10^{-5} mol/L. Calculer le p^H de la solution obtenue.

EXERCICE 3: solutions aqueuses

Le produit ionique de l'eau à 80°C est $K_e = 2,5 \times 10^{-13}$

1-Calculer le p^H de l'eau pure à cette température.

2-Une solution aqueuse à cette température a un p^H égal à 6,8. Est-elle acide, basique ou neutre ?

3-200 ml d'une solution aqueuse contient 10^{-4} mol d'ions hydroxyde. Calculer son p^H à 80°C .

4- K_e augmente lorsque la température augmente, dans le corps humain à 37°C , le sang a un $p^H=7,4$. Le sang est-il un liquide neutre, acide ou basique ?

EXERCICE 4 : MELANGE DE SOLUTIONS D'ACIDES FORTS.

1-On mélange 200 ml d'une solution A d'acide chlorhydrique de $p^H=2,5$ et 300 ml d'une solution B d'acide chlorhydrique de p^H inconnu. Le mélange a un $p^H=2,8$. En déduire le p^H de la solution inconnue.

2-L'acide iodhydrique HI est, comme l'acide chlorhydrique HCl, un acide fort. On mélange 300 ml d'acide iodhydrique de $p^H=3$ et 700 ml d'acide chlorhydrique de $p^H=4$. Calculer le p^H de la solution obtenue.

EXERCICE 5 : MELANGE DE SOLUTIONS DE BASES FORTES.

1-On dissout 0,8 g d'hydroxyde de sodium dans 500ml d'eau pure. A la solution obtenue, on ajoute 1L d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=12$. Déterminer le p^H de la solution finale.

2-L'hydroxyde de potassium KOH ou potasse donne avec de l'eau une réaction totale. On mélange 400 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de $p^H=11,5$ avec 200ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=8$. Calculer le p^H de la solution obtenue.

Données : Masses molaires en g/mol : Na : 23 ; O : 16 ; H : 1

EXERCICE 6 : AUTRES MELANGES

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donne dans 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 calcium dans 500 ml d'eau pour obtenir une solution A.

1-Ecrire l'équation bilan de mise en solution de composé.

2-Calculer la concentration de la solution d'hydroxyde de calcium A ainsi obtenue. En déduire la concentration en ions hydroxyde et le p^H de cette solution A.

Données : Masses molaires en g/mol : Ca : 40 ; O : 16 ; H : 1

EXERCICE 7

En droguerie, on trouve de la lessive de soude qui est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

1-Une solution commerciale de 1L de soude, de densité $d=1,333$, contient en masse 30% d'hydroxyde de sodium NaOH pur. Calculer sa concentration.

2-Pour des besoins d'une séance de travaux pratiques, on veut préparer 2L d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=12,5$.

2-1-Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser ?

2-2-Comment le mesurer ?

3-On verse 25 ml de solution commerciale dans un litre d'eau. Quel est le p^H de la solution obtenue ?

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1

1-Q.C.M.

1-1-Le produit ionique de l'eau à 5°C est : c) $1,8 \times 10^{-15}$

1-2-Le produit ionique de l'eau à 80°C est : b) 25×10^{-14}

2-Compléter la phrase suivante : L'eau est un solvant **ionisant** pour les molécules et **dissociant** pour les solides ioniques.

EXERCICE 2

1-1-Le p^H de l'eau pure à cette température est : $p^H = -\frac{1}{2} \log K_e$ AN : $p^H = -\frac{1}{2} \log(0,3 \times 10^{-14})$
 $p^H = 7,3$.

1-2-Cette solution aqueuse est acide car son $p^H = 7,1$ est inférieur à $7,3$ (p^H neutre à 10°C .)

1-3- Calcul du p^H $p^H = -\log K_e + \log\left(\frac{n_{OH^-}}{V}\right)$ AN : $p^H = -\log(0,3 \times 10^{-14}) + \log\left(\frac{10^{-6}}{0,5}\right)$
=8,8

1-4- La concentration en ions hydroxyde.

$p^H = -\log K_e + \log([OH^-]) \leftrightarrow [OH^-] = 10^{p^H + \log K_e}$ AN :
 $[OH^-] = 10^{[8,5 + \log(0,3 \times 10^{-14})]} = \mathbf{9,49 \times 10^{-7} \text{ mol/l.}}$

1-5- Le pourcentage α de molécules d'eau dissociées dans une eau pure à 10°C,

$\alpha = \frac{n_{H_3O^+}}{n_{H_2O}} \times 100$ Or $n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V$ et $n_{H_2O} = \frac{m}{M}$ $\alpha = \frac{M \cdot [H_3O^+] \cdot 100}{m}$ et

$[H_3O^+] = 10^{-p^H}$ et $m = \rho \cdot V$ $\alpha = \frac{M \cdot 10^{-p^H} \cdot 100 \cdot V}{\rho \cdot V}$ donc : $\alpha = \frac{M \cdot 10^{-p^H} \cdot 100}{\rho}$

AN $\alpha = \frac{18 \times 10^{-7,3} \times 100}{1000} \leftrightarrow \alpha = \mathbf{9,86 \times 10^{-8} \%}$.

Le pourcentage α' de molécules d'eau ionisées dans cette eau pure.

$\alpha' = 2\alpha$ AN : $\alpha' = 1,97 \times 10^{-7}$

1-6- Pour répondre à cette question, il faut comparer la valeur du p^H de l'eau pure à cette température au p^H de l'eau pure à 25°C

Soient K_{e1} le produit ionique de l'eau à 25°C, K_{e2} le produit ionique de l'eau à 20°C

$p^{H1} = 7$: p^H neutre à 25°C, p^{H2} : p^H neutre à 20°C. $K_{e1} > K_{e2} \leftrightarrow \log K_{e1} > \log K_{e2} \leftrightarrow$

$-\log K_{e1} < -\log K_{e2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \log K_{e1} < -\frac{1}{2} \log K_{e2} \leftrightarrow p^{H1} < p^{H2} \leftrightarrow \mathbf{7 < p^{H2}}$ **Donc cette**

solution est acide.

2- Déterminons la concentration molaire de la solution commerciale. $M_{HCl} = 36,5 \text{ g/mol}$

$C = \frac{d_{p.e.t}}{100.M}$ AN : $C = \frac{1,18 \times 1000 \times 35}{100 \times 36,5} = 11,32 \text{ mol/L.}$

3- La précaution qu'il faut prendre avant d'utiliser un p^H -mètre pour mesurer le p^H d'une solution est de l'étalonner.

4- Les domaines de p^H suivant les expériences :

Premier bécher : $p^H \in [4,4 ; 14]$ car la solution S prend la couleur de la forme basique de l'indicateur coloré.

Deuxième bécher : $p^H \in [4,5 ; 6]$ car la solution S prend la couleur de l'indicateur coloré dans la zone de virage.

Troisième bécher : $p^H \in [1 ; 6]$ car la solution S prend la couleur de la forme acide de l'indicateur coloré.

Quatrième bécher : $p^H \in [3,5 ; 5,5]$ car la solution S prend la couleur de la forme acide de l'indicateur coloré.

Le p^H de la solution S : $p^H \in [4,5 ; 5,5] = [4,4 ; 14] \cap [4,5 ; 6] \cap [1 ; 6] \cap [3,5 ; 5,5]$

donc $p^H \approx \frac{4,5 + 5,5}{2} = 5$

5- Calculons V.

Acide chlorhydrique : $V_1 = 0,25 \text{ L}$, $C_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Acide sulfurique : $C_2 = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = ?$

$p^H = -\log\left(\frac{n_{H_3O^+} + n_{H_3O^+}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{C_1 V_1 + 2C_2 V}{V_1 + V}\right) \leftrightarrow \frac{C_1 V_1 + 2C_2 V}{V_1 + V} = 10^{-p^H} \leftrightarrow$

$C_1 V_1 + 2C_2 V = (V_1 + V) 10^{-p^H} \leftrightarrow V \cdot (2C_2 - 10^{-p^H}) = (10^{-p^H} - C_1) V_1$

$V = \frac{(10^{-p^H} - C_1) V_1}{2C_2 - 10^{-p^H}}$ AN : $V = \frac{(10^{-2,74} - 5 \times 10^{-3}) 0,25}{2 \times 10^{-4} - 10^{-2,74}} = \mathbf{0,49 \text{ L.}}$

6- Calculons le p^H de la solution obtenue.

Hydroxyde de potassium(monobase forte) : $V_1 = 0,4 \text{ L}$, $p^{H1} = 11,5$. Hydroxyde de calcium(dibase forte): $C_2 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $V_2 = 0,6 \text{ L}$.

$p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{OH^-} + n_{OH^-}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = 14 + \log\left(\frac{C_1 V_1 + 2C_2 V_2}{V_1 + V_2}\right)$ or $p^{H1} = 14 + \log C_1$

$\leftrightarrow C_1 = 10^{p^{H1} - 14}$

d'où: $p^H = 14 + \log\left(\frac{V_1 \cdot 10^{pH_1-14} + 2C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right)$ AN: $p^H = 14 + \log\left(\frac{(0,4 \times 10^{11,5-14} + 2 \times 5 \times 10^{-5} \times 0,6)}{0,4+0,6}\right) = 11,1$

EXERCICE 3: solutions aqueuses

Le produit ionique de l'eau à 80°C est $K_e = 2,5 \times 10^{-13}$

1-Calculons le p^H de l'eau pure à cette température.

$p^H = -\frac{1}{2} \log K_e$ AN: $p^H = -\frac{1}{2} \log(2,5 \times 10^{-13}) \leftrightarrow p^H = 6,3$.

2-Une solution aqueuse à 80°C de p^H égal à 6,8 est basique car son p^H est supérieur au p^H neutre à cette température(6,3)

3-Calculons son p^H à 80°C.

$p^H = -\log K_e + \log\left(\frac{n_{OH^-}}{V}\right)$ AN: $p^H = -\log(2,5 \times 10^{-13}) + \log\left(\frac{10^{-4}}{0,2}\right) = 9,3$

4-Pour répondre à cette question, il faut comparer la valeur du p^H de l'eau pure à cette température au p^H de l'eau pure à 25°C.

Soient K_{e1} le produit ionique de l'eau à 25°C, K_{e2} le produit ionique de l'eau à 37°C

p^{H1} : p^H neutre à 25°C, p^{H2} : p^H neutre à 37°C. $K_{e1} < K_{e2} \leftrightarrow \log K_{e1} < \log K_{e2}$

$\leftrightarrow -\log K_{e1} > -\log K_{e2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \log K_{e1} > -\frac{1}{2} \log K_{e2} \leftrightarrow p^{H1} > p^{H2} \leftrightarrow 7 > p^{H2}$ et $7,4 > 7$

donc $7,4 > p^{H2}$. Donc le sang est un liquide basique.

EXERCICE 4 : MELANGE DE SOLUTIONS D'ACIDES FORTS.

1- Déterminons le p^H de la solution B :

Solution A :acide chlorhydrique(monoacide fort) : $p^{H1}=2,5$ $V_1=200$ ml, $C_1=[H_3O^+]_1=10^{-p^{H1}}$

Solution B :acide chlorhydrique : $p^{H2}=?$, $V_2=300$ ml , $C_2=[H_3O^+]_2=10^{-p^{H2}}$

Mélange = Solution A + Solution B : $p^H=2,8$, $V=V_1+V_2=500$ ml

$p^H = -\log\left(\frac{n_{H_3O^+} + n_{H_3O^+}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{V_1 \cdot 10^{-p^{H1}} + V_2 \cdot 10^{-p^{H2}}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow$

$V_1 \cdot 10^{-p^{H1}} + V_2 \cdot 10^{-p^{H2}} = (V_1 + V_2) 10^{-p^H} \leftrightarrow p^{H2} = -\log\left(\frac{(V_1 + V_2) 10^{-p^H} - V_1 \cdot 10^{-p^{H1}}}{V_2}\right)$

AN: $p^{H2} = -\log\left(\frac{(0,2+0,3)10^{-2,8} - 0,2 \times 10^{-2,5}}{0,3}\right) = 3,3$

2- Calculons le p^H de la solution obtenue.

Acide iodhydrique: $p^{H1}=3$, $V_1=300$ ml, $C_1=[H_3O^+]_1=10^{-p^{H1}}$

Acide chlorhydrique : $p^{H2}=4$, $V_2=700$ ml , $C_2=[H_3O^+]_2=10^{-p^{H2}}$

Mélange = Acide iodhydrique + Acide chlorhydrique : $p^H=?$ $V=V_1+V_2=1000$ ml

$p^H = -\log\left(\frac{n_{H_3O^+} + n_{H_3O^+}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{V_1 \cdot 10^{-p^{H1}} + V_2 \cdot 10^{-p^{H2}}}{V_1 + V_2}\right)$

AN : $p^H = -\log\left(\frac{0,3 \times 10^{-3} + 0,7 \times 10^{-4}}{0,3+0,7}\right) = 3,4$

EXERCICE 5 : MELANGE DE SOLUTIONS DE BASES FORTES.

1- Déterminons le p^H de la solution finale. $M_{NaOH} = 40$ g/mol

$p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{OH^-} + n_{OH^-}}{V_1 + V_2}\right)$ Or $n_1 OH^- = \frac{m}{M}$ et $n_2 OH^- = C_2 \cdot V_2 = V_2 \cdot 10^{p^{H2}-14}$

$p^H = 14 + \log\left(\frac{\frac{m}{M} + V_2 \cdot 10^{p^{H2}-14}}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = 14 + \log\left(\frac{\frac{0,8}{40} + 1 \times 10^{12-14}}{0,5+1}\right) = 12,3$

2-. Calculons le p^H de la solution obtenue.

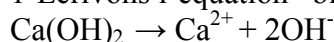
$p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{OH^-} + n_{OH^-}}{V_1 + V_2}\right)$ Or $n_1 OH^- = C_1 \cdot V_1 = V_1 \cdot 10^{p^{H1}-14}$ et $n_2 OH^- = C_2 \cdot V_2 =$

$V_2 \cdot 10^{p^{H2}-14}$

$p^H = 14 + \log\left(\frac{V_1 \cdot 10^{p^{H1}-14} + V_2 \cdot 10^{p^{H2}-14}}{V_1 + V_2}\right)$ AN: $p^H = 14 + \log\left(\frac{0,4 \times 10^{11,5-14} + 0,2 \times 10^{8-14}}{0,4+0,2}\right) = 11,3$

EXERCICE 6 : AUTRES MELANGES

1-Ecrivons l'équation –bilan de mise en solution de composé.



2-Calculons la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium . $M_{\text{Ca(OH)}_2} = 74 \text{ g/mol}$

$$C = \frac{m}{M.V} \quad \text{AN : } C = \frac{0,5}{74 \times 0,5} = 1,35 \times 10^{-2} \text{ mol /l.}$$

La concentration en ions hydroxyde de la solution :

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} \leftrightarrow C.V = \frac{[\text{OH}^-].V}{2} \leftrightarrow$$

$$[\text{OH}^-] = 2C \quad \text{AN : } [\text{OH}^-] = 2 \times 1,35 \times 10^{-2} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol /l}$$

$$\text{Le } p^H \text{ de cette solution A : } p^H = 14 + \log[\text{OH}^-] \quad \text{AN : } p^H = 14 + \log(2,7 \times 10^{-2}) = 12,4$$

EXERCICE 7

1- Calculons sa concentration.

$$C = \frac{d.p.e.t}{100.M} \quad d=1,333 ; \rho_e=1000\text{g/l, } t=30\% ; M_{\text{NaOH}} = 40\text{g/mol} \quad \text{AN : } C = \frac{1,333 \times 1000 \times 30}{100 \times 40}$$

$$C = 10 \text{ mol/L.}$$

2-1-Le volume de la solution commerciale à utiliser.

Soient C = concentration de la solution commerciale et V= volume de la solution commerciale

C'= concentration de la solution à préparer et V'= volume de la solution à préparer.

Selon la conservation : $C.V = C'.V'$ or $C' = [\text{OH}^-] = 10^{pH-14} \leftrightarrow C.V = V'.10^{pH-14} \leftrightarrow$

$$V = \frac{V'.10^{pH-14}}{C} \quad \text{AN: } V = \frac{2 \times 10^{12,5-14}}{10} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,3 \text{ ml}$$

2-2-On mesure ce volume avec la pipette graduée de 10 ml.

3- Calcul du p^H de la solution obtenue .

Soient V = volume de la solution commerciale et Ve = volume d'eau. Le volume de la solution obtenue est : $V + V_e$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{n_{\text{OH}^-}}{V + V_e}\right) \quad \text{Or } n_{\text{OH}^-} = C.V \text{ donc } p^H = 14 + \log\left(\frac{C.V}{V + V_e}\right) \quad \text{AN : } p^H = 14 + \log\left(\frac{10 \times 0,025}{0,025 + 1}\right) =$$

$$13,4$$

CHAPITRE 8 : FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE. NOTION DE COUPLE ACIDE /BASE

1-Notion d'acide fort.

Un acide fort est un acide qui s'ionise totalement en solution aqueuse.

2-Notion de base forte

Une base forte est une base dont la réaction avec l'eau est totale.

NB : Pour les relations donnant les expressions de leur p^H et les exemples voir chapitre précédent.

3-Etude d'un acide faible : l'acide éthanóïque.

3-1-Etude qualitative

On prélève quatre gouttes d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène qu'on dépose sur un morceau de papier p^H , puis on prélève quatre gouttes d'une solution aqueuse d'acide acétique de même concentration qu'on dépose sur un autre morceau de papier p^H . On constate l'apparition d'une couleur rouge vive dans le premier cas et d'une couleur rouge terne dans le second cas.

La différence d'intensité de couleur s'explique par le fait qu'il y a plus d'ions hydronium dans la solution d'acide chlorhydrique que dans la solution d'acide acétique.

La quantité d'ions hydronium provenant du chlorure d'hydrogène est plus importante car c'est un acide fort et son ionisation est totale en solution aqueuse contrairement à l'acide acétique dont la solution contient moins d'ions hydronium montrant ainsi que son ionisation était partielle donc c'est un acide faible.

3-2- Etude quantitative

Le p^H à 25 °C d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C=10^{-2}$ mol/L est 2 alors que le p^H à 25°C d'une solution d'acide acétique de même concentration est 3,4.

Dans la solution d'acide chlorhydrique : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}$ mol/l = C \leftrightarrow n $H_3O^+ = n$ HCl : ionisation totale d'équation : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Dans la solution d'acide acétique : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 3,98 \times 10^{-4}$ mol/l < C
 \leftrightarrow n $H_3O^+ < n$ CH_3-COOH : ionisation partielle

La réaction de l'acide acétique avec l'eau n'est pas totale(ou partielle) et on dit qu'elle est une réaction limitée ou réversible d'équation bilan : $CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$

NB : Lorsque la réaction est totale, il y a une seule flèche aller ; lorsqu'elle est partielle, on utilise deux demi-flèche : une aller et l'autre retour.

Calcul des concentrations des différentes espèces présentes dans la solution d'acide éthanóïque de concentration $C=10^{-2}$ mol/L et de $p^H=3,4$ à 25°C.

-Equation-bilan de la réaction : $CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$

-Espèces chimiques en solution : CH_3-COOH , H_2O , CH_3-COO^- , OH^- , H_3O^+

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ AN : $[H_3O^+] = 10^{-3,4} = 3,98 \times 10^{-4}$ mol/L.

$[OH^-] = 10^{pH-14}$ AN : $[OH^-] = 10^{3,4-14} = 2,51 \times 10^{-11}$ mol/L.

Equation d'électroneutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3-COO^-] \leftrightarrow [CH_3-COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

Or $\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{2,51 \times 10^{-11}}{3,98 \times 10^{-4}} = 6,3 \times 10^{-8} < 10^{-4} \leftrightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc les ions OH^- sont

ultramajoritaires devant les ions H_3O^+ d'où : $[CH_3-COO^-] \approx [H_3O^+] \leftrightarrow$

$[CH_3-COO^-] = 3,98 \times 10^{-4}$ mol/L

Equation de conservation de la matière : $n_0 CH_3-COOH = n_s CH_3-COOH + n_s CH_3-COO^-$,

Où $n_0 CH_3-COOH = C.V$ = quantité de matière initiale de l'acide acétique

$n_s \text{ CH}_3\text{-COOH} = [\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot V$ = quantité de matière de l'acide acétique en solution n'ayant pas réagi avec l'eau ou restante

$n_s \text{ CH}_3\text{-COO}^- = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot V$ = quantité de matière de l'ion acétate formé en solution

donc : $C \cdot V = [\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot V + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot V \leftrightarrow C = [\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{-COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \leftrightarrow \text{AN} : [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 10^{-2} - 3,98 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Le coefficient d'ionisation α est le rapport de la quantité de matière de l'espèce ionisée par la quantité de matière de l'espèce initiale. $\alpha = \frac{n_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}}{n_0} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{C} \text{ AN}$

$$\alpha = \frac{3,98 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 3,98 \times 10^{-2} = 3,98\%$$

NB : Sachant que : $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$ alors $\alpha = \frac{10^{-pH}}{C}$ dans une solution d'acide faible de concentration C et de p^H .

Seul 4% de molécules d'acide acétique se sont ionisées donc l'acide acétique est un acide faible.

Un acide faible est tout acide dont la réaction avec l'eau est partielle.

Dans cette solution :

- L'espèce majoritaire est : $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- Les espèces minoritaires sont : $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, H_3O^+
- L'espèce ultraminoritaire est : OH^-

Pour montrer qu'un acide en solution est faible, on peut au choix:

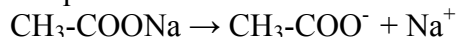
- Calculer la concentration en ions hydronium ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$) et la comparer à la concentration (C) initiale de la solution : si $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$ alors l'acide est faible.
- Calculer $-\log C$ et comparer sa valeur à celle du p^H . Si $p^H > -\log C$ alors l'acide est faible.

3-Etude d'une base faible : l'ion éthanolate.

Une base faible est une base dont la réaction avec l'eau est partielle.

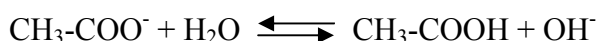
A 25°C , une solution d'acétate de sodium de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un $p^H = 8$ alors qu'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration a un $p^H = 12$.

L'équation -bilan de la réaction de mise en solution de l'acétate de sodium est :



Calcul de la concentration des différents ions présents dans la solution d'acétate de sodium de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $p^H = 8$.

L'équation de la réaction de l'ion acétate avec l'eau est :



-Espèces chimiques en solution : $\text{CH}_3\text{-COOH}$, H_2O , $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, OH^- , H_3O^+ , Na^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} \text{ AN} : [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH-14} \text{ AN} : [\text{OH}^-] = 10^{8-14} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V} = \frac{C \cdot V}{V} = C = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \leftrightarrow$

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \text{ or } \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Na}^+]} = \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = 10^{-2} \text{ et } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Na}^+]} = \frac{10^{-8}}{10^{-2}} = 10^{-6}$$

Donc les ions H_3O^+ et OH^- sont minoritaires devant les ions Na^+ d'où $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \approx [\text{Na}^+]$
 $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 \text{ CH}_3\text{-COO}^- = n_s \text{ CH}_3\text{-COOH} + n_s \text{ CH}_3\text{-COO}^- \leftrightarrow C \cdot V = [\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot V + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot V \leftrightarrow$$

$$C = [\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \text{ or } [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = [\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \\ [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \end{array} \right. \text{ Sachant que } [\text{Na}^+] = C$$

$$0 = [\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{-COOH}] \approx [\text{OH}^-] \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{-COOH}] \approx 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Dans cette solution :

- Les espèces majoritaires sont : $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, Na^+
- Les espèces minoritaires sont : $\text{CH}_3\text{-COOH}$, OH^-
- L'espèce ultraminoritaire est : H_3O^+

Le coefficient d'ionisation $\alpha = \frac{n_{\text{CH}_3\text{-COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}} = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} = 10^{-4} = 10^{-2} \%$

Seul $10^{-2} \%$ d'ions acétate ont réagi, la réaction de l'ion acétate avec l'eau est partielle : l'ion acétate est une base faible.

Le coefficient d'ionisation d'une base faible de concentration C et de p^H est : $\alpha = \frac{10^{p^H-14}}{C}$

Pour montrer qu'une base en solution est faible, on peut au choix :

- Calculer la concentration en ions hydroxyde ($[\text{OH}^-] = 10^{p^H-14}$) et la comparer à la concentration (C) initiale de la solution : si $[\text{OH}^-] < C$ alors la base est faible.
- Calculer $14 + \log C$ et comparer sa valeur à celle du p^H . Si $p^H < 14 + \log C$ alors la base est faible.

NB : La dilution favorise l'ionisation d'un acide ou d'une base faible.

3-Etude de l'équilibre d'ionisation : Notion de couple acide/base

3-1-Equilibre chimique

C'est la limite commune à deux réactions inverses qui se limitent mutuellement.

Un système est en équilibre si lorsque les concentrations molaires des espèces chimiques qui le constituent restent constantes au cours du temps. Tout système chimique en équilibre est dynamique.

3-2-Notion de couple acide/base

Un couple acide/base est un ensemble formé de deux espèces chimiques conjuguées dont l'une est la base et l'autre l'acide.

C'est aussi un ensemble formé de deux espèces chimiques qui s'échangent un proton selon le schéma : Acide \rightleftharpoons base + H^+ Soit plus précisément : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ ou



Exemples de couples acide/base :

- Les couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ de demi-équation acido-basique: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
- et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ de demi-équation acido-basique: $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

L'eau est amphotère ou un ampholyte car appartient à deux couples acide/base en étant la forme acide de l'un et la forme basique de l'autre.

- Le couple $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-COO}^-$

- Un couple d'acide fort : HCl / Cl^- : la base conjuguée d'un acide fort est une espèce chimique indifférente dans l'eau.

- Un couple de base forte : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, l'acide conjugué d'une base forte est une espèce chimique indifférente dans l'eau.

4-Constante d'acidité

4-1-Définition

La constante d'acidité K_A d'un couple acide/base est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau.

Acide + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ base + H_3O^+ La constante d'équilibre associée à cette équation est :

$$K_A = \frac{[\text{base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} \quad K_A \text{ est un nombre sans dimension qui ne dépend que de la température.}$$

Le pK_A est l'opposée du logarithme décimal de K_A : $pK_A = -\log pK_A$.

$$\text{Relation entre } p^H \text{ et } p^{KA} : p^{KA} = -\log \frac{[\text{base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} =$$

$$p^H - \log \frac{[base]}{[acide]} \leftrightarrow p^H = p^{KA} + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

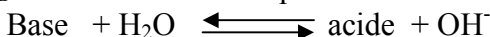
Relation entre p^{KA} , p^H et Ca (Solution d'acide faible). Sachant que $[base] = [H_3O^+]$ et que $[acide] \approx Ca$, alors $K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca} \leftrightarrow -\log K_A = -\log [H_3O^+]^2 + \log Ca \leftrightarrow$

$$-\log K_A = -2\log [H_3O^+] + \log Ca \leftrightarrow pK_A = 2 p^H + \log Ca \leftrightarrow p^H = \frac{1}{2}(pK_A - \log Ca)$$

Exemples de K_A de couples : NH_4^+/NH_3 $K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

$$H_3O^+/H_2O : K_A = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$$

Remarque : La constante de basicité K_B est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'une base sur l'eau.



$$K_B = \frac{[acide][OH^-]}{[base]}, \quad pK_B = -\log pK_B, \quad K_A \cdot K_B = K_e$$

Exemple de l'ammoniac : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

4-2-Classification des couples acide/base

Un acide est d'autant plus fort que le K_A du couple acide/base auquel il appartient est grand et le p^{KA} petit.

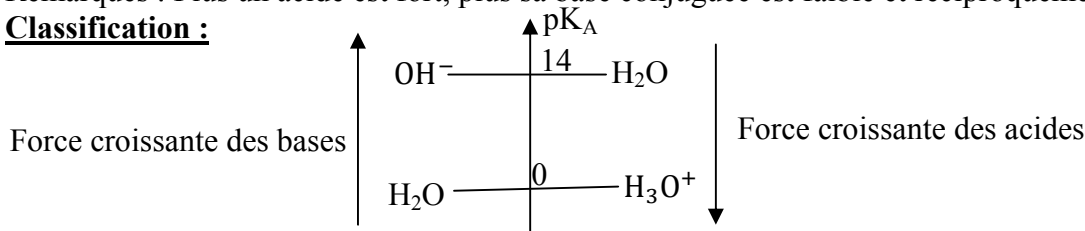
NB : Pour plusieurs solutions acides de mêmes concentrations, celle de l'acide le plus fort aura le plus petit p^H .

Une base est d'autant plus forte que le K_A du couple acide/base auquel il appartient est petit et le p^{KA} grand.

NB : Pour plusieurs solutions basiques de mêmes concentrations, celle de la base la plus forte aura le plus grand p^H .

Remarques : Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible et réciproquement.

Classification :



NB : Pour comparer des acides faibles ou des bases faibles, il suffit de comparer les p^H de solutions de même concentrations de ces acides ou bases : l'acide le plus fort est celui qui donne la solution de p^H le plus faible alors que la base la plus forte est celle qui donne la solution de p^H le plus élevé.

Exercice d'application : Parmi les couples acido-basiques suivants, identifier l'acide le plus fort et la base la plus forte. NH_4^+/NH_3 : $K_A = 6,3 \times 10^{-10}$, $HCOOH/HCOO^-$: $pK_A = 3,75$, $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$: $pK_A = 10,72$

Solution : Pour le couple NH_4^+/NH_3 , $pK_A = -\log pK_A = -\log(6,3 \times 10^{-10}) = 9,2$

L'acide le plus fort est : $HCOOH$ car appartient au couple de plus petit p^{KA}

La base la plus forte est : CH_3NH_2 car appartient au couple de plus grand p^{KA}

4-3-Domaine de prédominance des formes acide/base

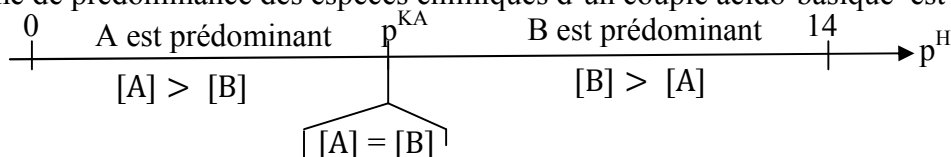
Pour un couple A/B, $p^H = p^{KA} + \log \frac{[B]}{[A]}$

-Premier domaine : $p^H = p^{KA} \leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} = 0 \leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \leftrightarrow [A] = [B]$

-Deuxième domaine : $p^H < p^{KA} \leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} < 0 \leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \leftrightarrow [B] < [A]$: La forme acide du couple est prédominante devant la forme basique.

-Troisième domaine : $p^H > p^{KA} \leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} > 0 \leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \leftrightarrow [B] > [A]$: La forme basique du couple est prédominante devant la forme acide.

Le diagramme de prédominance des espèces chimiques d'un couple acido-basique est le suivant :



Exercice d'application : Déterminer l'espèce majoritaire dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque de $p^H=3$ sachant que le p^{KA} du couple CH_3-COOH/CH_3-COO^- est 4,75

Solution : CH_3-COOH est l'espèce majoritaire car $p^H < p^{KA}$

Applications : Les indicateurs colorés sont des acides ou des bases faibles dont les formes acides et bases conjuguées ont des teintes différentes.

-Pour $p^H < p^{Kai-1}$, l'indicateur a sa teinte acide

-Pour $p^H > p^{Kai+1}$, l'indicateur a sa teinte basique.

- Pour $p^{Kai-1} < p^H < p^{Kai+1}$, les deux formes du couple ont des concentrations de même ordre de grandeur. L'indicateur prend une teinte intermédiaire appelée teinte sensible. Cet intervalle est appelé zone de virage.

5-Détermination graphique du p^{KA} d'un couple acide/base.

On effectue plusieurs mélanges d'une solution d'acide faible A de concentration C_a et de volume V_a avec une solution de sa base conjuguée B de concentration C_b et de volume V_b . On mesure à chaque fois le p^H du mélange au p^H -mètre.

Concentrations de chacune des espèces dans le mélange.

$$[A] = \frac{n_A}{V_a + V_b} \text{ or } n_A = C_a \cdot V_a \leftrightarrow [A] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \quad [B] = \frac{n_B}{V_a + V_b} \text{ or } n_B = C_b \cdot V_b \leftrightarrow [B] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

NB : Lors du mélange de solutions d'acide faible et de sa base conjuguée, aucune réaction modifiant notablement les concentrations des réactifs majoritaires ne se produit. Ce résultat reste valable tant que les quantités d'acide et de base conjuguées qu'on a mélangées restent dans un rapport de 1 à 10.

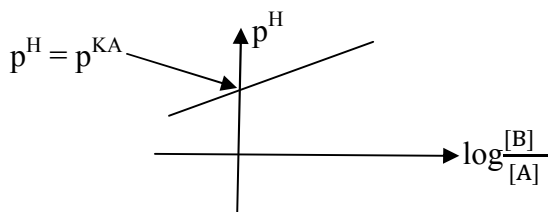
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}}{\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a} \quad \text{Or si } C_a = C_b \text{ alors } \frac{[B]}{[A]} = \frac{V_b}{V_a} \quad \text{Puisque } p^H = p^{KA} + \log \frac{[B]}{[A]} \text{ Donc :}$$

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{V_b}{V_a} \quad \text{On trace le graphe } p^H = f[\log \frac{[B]}{[A]}] \text{ qui en réalité est le graphe } p^H = f[\log \frac{V_b}{V_a}]$$

Le p^H est une fonction affine de $\log \frac{[B]}{[A]}$. Le graphe obtenu est une droite de pente

$$a = \frac{\Delta[p^H]}{\Delta[\log \frac{V_b}{V_a}]} = 1 \quad \text{dont l'ordonnée à l'origine} (p^H = p^{KA}) \text{ est la valeur du } p^{KA} \text{ du couple}$$

étudié.



EXERCICES DU CHAPITRE 8

EXERCICE1 : Q.C.M.

1-Pour un acide carboxylique, le couple acide/base s'écrit :

a) $RCOO^-/RCOOH$ b) $RCOOH_2^+/RCOO^-$ c) $RCOOH/RCOO^-$

2-A 60°C, la valeur du produit ionique de l'eau K_e est:

a) $1,8 \times 10^{-15}$ b) $9,6 \times 10^{-14}$ c) 1×10^{-14}

3-Un ampholyte est :

a) Une base

b) Une base à la fois faible et forte

- c) Un acide à la fois faible et fort
d) Une espèce à la fois acide et basique
- 4- Si, dans une solution aqueuse, on a autant de forme acide que de forme basique d'un couple acide-base, alors le p^H est :
- a) égal à 0
b) égal à 7
c) indéterminé
d) égal au p^{KA} du couple acide-base
- 5- On introduit 10^{-3} mol d'une espèce A dans un litre d'eau pure. On mesure le p^H égal à 4. Indiquer sans calcul, si A est :
- a) Un acide fort
b) Un acide faible
c) Une base forte
d) Une base faible
e) La situation décrite est impossible
- 6- On introduit 10^{-3} mol d'une espèce A dans un litre d'eau pure. On mesure le p^H égal à 11. Indiquer sans calcul, si A est :
- a) Un acide fort
b) Un acide faible
c) Une base forte
d) Une base faible
e) La situation décrite est impossible
- 7- On introduit 10^{-3} mol d'une espèce A dans un litre d'eau pure. On mesure le p^H égal à 9. Indiquer sans calcul, si A est :
- a) Un acide fort
b) Un acide faible
c) Une base forte
d) Une base faible
e) La situation décrite est impossible
- 8- On introduit 10^{-3} mol d'une espèce A dans un litre d'eau pure. On mesure le p^H égal à 3. Indiquer sans calcul, si A est :
- a) Un acide fort
b) Un acide faible
c) Une base forte
d) Une base faible
e) La situation décrite est impossible
- 9- On introduit 10^{-3} mol d'une espèce A dans un litre d'eau pure. On mesure le p^H égal à 2. Indiquer sans calcul, si A est :
- a) Un acide fort
b) Un acide faible
c) Une base forte
d) Une base faible
e) La situation décrite est impossible
- 10- Le p^{KA} d'un couple acide-base dépend :
- a) du p^H
b) de la concentration de l'acide
c) de la concentration de la base
d) du volume de la solution
e) de la température
f) de la concentration de la base

g) de la possible présence d'autres couples acide-base dans la même solution

11-Le p^H à 25°C d'une solution de monobase forte de concentration C s'obtient par la relation :

a) $p^H = 14 - \log C$

b) $p^H = -\log C$

c) $p^H = 14 + \log C$

d) $p^H = \log C$

12-Le p^H à 25°C d'une solution de monoacide fort de concentration C s'obtient par la relation :

a) $p^H = 14 - \log C$

b) $p^H = -\log C$

c) $p^H = 14 + \log C$

d) $p^H = \log C$

13-A 70°C, $p^{Ke}=12,8$; une solution de $p^H=6,9$ est :

a)acide b) neutre c)basique

EXERCICE 2

1-Définir :1-1-Acide faible 1-2-Base forte 1-3-le K_A d'un couple acido-basique

1-4-couple acide/base.

2-On mesure le p^H de 100 ml d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque à 10^{-2} mol/L et on trouve 2,9 à 25°C.

2-1- L'acide méthanoïque est un acide fort ou faible ? Justifier votre réponse.

2-2-Ecrire l'équation d'ionisation de l'acide méthanoïque.

2-3-Ecrire la formule du couple acido-basique auquel appartient l'acide méthanoïque.

2-4-Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

-Classer ces espèces chimiques en espèce majoritaire, minoritaire et ultraminoritaire.

2-5-Calculer le p^{KA} du couple auquel appartient l'acide méthanoïque.

2-6-Sur une échelle graduée en p^H , établir les domaines de prédominance des formes acide et base de ce couple acido-basique

2-7-Calculer le coefficient d'ionisation α_1 de l'acide méthanoïque

2-8-A la solution précédente, on ajoute 900 ml d'eau distillée, on homogénéise et on mesure à nouveau le p^H , on trouve 3,4. Calculer le coefficient d'ionisation α_2 de l'acide méthanoïque dans

la solution diluée.

2-9-Comparer α_1 et α_2 , puis en déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque.

3-On mesure le p^H de 50ml d'une solution d'éthylamine à 10^{-2} mol/L : on trouve $p^H = 11,3$.

3-1-L'éthylamine est une base forte ou faible ? Justifier votre réponse.

3-2- Ecrire l'équation d'ionisation de l'éthylamine en solution aqueuse

3-3- Ecrire la formule du couple acido-basique auquel appartient l'éthylamine

3-4- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution

-Classer ces espèces chimiques en espèce majoritaire, minoritaire et ultraminoritaire.

3-5- Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à l'équation d'ionisation de l'éthylamine. En déduire le p^{KA} du couple auquel appartient l'éthylamine.

3-6- Calculer le coefficient d'ionisation α_1 de l'éthylamine

3-7-On ajoute 450 ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le p^H : on trouve 10,8.

Calculer le coefficient d'ionisation α_2 de l'éthylamine dans la solution diluée. En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'éthylamine.

EXERCICE 3

1-COMPARAISON DE BASES

On considère trois solutions aqueuses obtenues par dissolution des bases B_1, B_2 et B_3 , toutes trois à 10^{-2} mol/L. La constante d'acidité du couple A_1/B_1 vaut 2×10^{-10} et celle du couple A_2/B_2 est $2,5 \times 10^{-11}$, le p^{KA} du couple A_3/B_3 vaut 9,2

1-1-Calculer le p^{KA} des couples A_1/B_1 et A_2/B_2

1-2-Déterminer la base la plus forte et la base la plus faible

1-3-La mesure du p^H des trois solutions a donné les valeurs suivantes : 11,8 ; 10,9 et 11,3. Attribuer à chaque solution son p^H .

2-COMPARAISON D'ACIDE

On considère trois solutions aqueuses obtenues par dissolution des acides A_1, A_2 et A_3 toutes trois à 10^{-3} mol/L. La mesure, dans un ordre quelconque, du p^H de ces trois solutions a donné les valeurs : 3 ; 3,6 et 6,1. La constante d'acidité du couple de A_1 vaut $6,3 \times 10^{-5}$ alors que le p^{KA} du couple de A_3 vaut 9,2.

2-1-Que peut-on dire de l'acide A_2 ? Justifier ?

2-2-Classer ces acides par ordre d'acidité croissante.

2-3-Attribuer à chaque solution son p^H

3-SOLUTION DE BASE

Une solution de diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$ a un p^H égal à 11,5 à 25°C. Sachant que le couple $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$ a un p^{KA} égal à 11, déterminer :

3-1-La concentration de toutes les espèces présentes en solution

3-2-La concentration initiale C de la solution

3-Le p^H d'une solution d'éthanoate de sodium de volume 1 L et de concentration 10^{-2} mol/L est 8,4 à 25°C.

3-1-Ecrire l'équation de mise en solution de l'éthanoate de sodium (CH_3COONa)

3-2-Montrer que l'ion éthanoate est une base faible

3-3-Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau

3-4-Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution

3-5-On ajoute à la solution précédente 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à 5 mol/L. Le p^H de la solution ainsi obtenue est 4,8.

Calculer les nouvelles concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution

4-IDENTIFICATION DE SOLUTIONS

1-Cinq béchers contiennent un même volume V de solutions différentes mais de même concentration molaire égale à 10^{-2} mol/L. Pour identifier chaque solution, on mesure le p^H en numérotant le bécher correspondant :

N° de bécher	1	2	3	4	5
p^H	12	5,6	10,6	7	11,3

Chaque solution a été préparée par dissolution de dans l'eau de l'un des cinq produits suivants :

-Chlorure de sodium

-Chlorure d'ammonium

-Méthylamine

-Hydroxyde de sodium

-Ammoniac

$K_A = 6,3 \times 10^{-10}$ pour le couple NH_4^+/NH_3

$K_A = 2,6 \times 10^{-11}$ pour le couple ion méthylammonium/méthylamine

Identifier la solution se trouvant dans chaque bécher en justifiant avec un minimum de calculs.

2-Classement de solutions selon leur p^H

On dispose des solutions suivantes ayant toutes la même concentration $C = 0,1$ mol/L.

A : Solution d'acide benzoïque C_6H_5-COOH

B : Solution d'acide chlorhydrique

C : Solution d'ammoniac

D : Solution de benzoate de sodium

E : Solution de chlorure d'ammonium

F : Solution de chlorure de sodium

G : Solution d'hydroxyde de sodium

Classer ces solutions par ordre de p^H croissant. Justifier ce classement.

Données : p^{KA} des couples acido-basiques : $C_6H_5-COOH/C_6H_5-COO^-$: 4,2

; NH_4^+/NH_3 : 9,2

3-Solutions acides et basiques

On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous ; les solutions sont de même concentration molaire

Numéro du bécher	1	2	3	4	5
Nom du composé	Acide nitrique	chlorure de méthylammonium	éthanoate de sodium	hydroxyde de sodium	acide éthanoïque

3-1-Ecrire les équations des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.

3-2-Classer, par ordre de p^H croissant, les cinq solutions. Justifier le classement sans calcul.

Données : p^{KA} des couples acido-basiques : CH_3-COOH/CH_3-COO^- : 4,8

$CH_3-NH_3^+/CH_3-NH_2$: 10,8

4-Identification de solutions d'après leur p^H .

Cinq béchers contiennent un même volume V de solutions différentes, mais de même concentration molaire égale à $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L. pour identifier chaque solution, on mesure le p^H en numérotant le bécher correspondant :

N° du bécher	1	2	3	4	5
p^H	5,6	7,0	10,6	11,3	12

Chaque solution a été préparée par dissolution dans l'eau pure de l'un des cinq produits suivants :

- Chlorure de sodium
- Chlorure d'ammonium
- Méthylamine CH_3-NH_2
- Hydroxyde de sodium
- Ammoniac

4-1-Identifier, en justifiant avec un minimum de calculs, la solution se trouvant dans chaque bécher. Pour cela, on écrira l'équation de la réaction chimique qui se produit avec l'eau au cours de la préparation de la solution.

4-2-On mélange le contenu des deux béchers contenant, l'un la solution de chlorure d'ammonium, l'autre la solution d'ammoniac. Le p^H final est 9,2. Retrouver à partir de ce résultat la valeur de la constante d'acidité K_A du couple ion ammonium/ ammoniac

Données : $K_A = 6,3 \times 10^{-10}$ pour le couple : NH_4^+/NH_3

$K_A = 2,6 \times 10^{-11}$ pour le couple : ion méthylammonium/ méthylamine

5-On dispose des acides suivants : $A_1 : CH_2Cl-COOH$ $A_2 : CHCl_2-COOH$ $A_3 : CCl_3-COOH$ dont les constantes d'acidité sont respectivement $K_{A1} = 1,3 \times 10^{-5}$; $K_{A2} = 5 \times 10^{-5}$;

$K_{A3} = 2 \times 10^{-1}$

5-1-Classer ces composés par ordre croissant de leur acidité.

5-2-Quelle est l'influence des atomes de chlore sur l'acidité de ces composés.

Le SOLEIL

6-On dispose de cinq tubes à essai numérotés de 1 à 5 et qui contiennent les solutions aqueuses réparties comme suit :

N° du tube	1	2	3	4	5
Solution	acide éthanóïque	éthanoate de sodium	d'acide chlorhydrique	Hydroxyde de potassium	Chlorure de potassium

Toutes les solutions aqueuses ont la même concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol/L. La mesure des différents p^H à $25^\circ C$ donne les valeurs rassemblées dans le tableau ci-dessous :

p^H	2	3,4	7	8,8	12
Solution N°					

6-1-Compléter le tableau en y inscrivant dans chaque case le numéro du tube correspondant à chaque valeur de p^H . Justifier.

6-2-On mélange 20 ml de la d'acide éthanóïque à 20 ml de la solution d'éthanoate de sodium. On obtient alors une solution de $p^H = 4,8$.

6-2-1-Calculer les concentrations des ions éthanoate et des molécules d'acide éthanóïque en solution. Conclure.

6-2-2-Calculer le p^{KA} du couple acide éthanóïque/ ion éthanoate

EXERCICE 4

On dispose des deux solutions suivantes :

-Une solution A d'acide éthanóïque de concentration $C_A = 0,1$ mol/L

-Une solution B d'éthanoate de sodium de concentration $C_B = 0,1$ mol/L.

On mélange un volume V_A (ml) de la solution A avec un volume V_B (ml) de la solution B, puis on mesure le p^H de la solution obtenue. L'opération est effectuée plusieurs fois et les résultats notés dans le tableau ci-dessous :

V_B (ml)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
V_A (ml)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
p^H	3,8	4,15	4,4	4,6	4,75	4,9	5,1	5,35	5,7
$\log(V_B/V_A)$									

1-Citer trois matériels de laboratoire indispensables à la réalisation de cette expérience

2-On admettra que dans le mélange, les quantités d'acide et de base conjuguées sont pratiquement égales à celles qui ont été introduites.

2-1-Etablir la relation entre les rapports $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ et V_B/V_A .

2-2-Compléter le tableau en calculant $\log(V_B/V_A)$

2-3-Sur la feuille de papier millimétré, représenter graphiquement

$p^H = f([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$

Echelle : 2,5cm \rightarrow 1 unité de $\log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$ et 2,5cm \rightarrow 1 unité de p^H

2-4-A partir du tracé, montrer que le p^H peut se mettre sous la forme :

$p^H = b + a \log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$

Déterminer les constants a et b.

2-5-En déduire le p^{KA} du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

EXERCICE 5

1-On désire préparer 500 ml d'une solution S_1 de chlorure d'ammonium $NH_4^+ + Cl^-$ de concentration 0,1 mol/L, à partir de cristaux de chlorure d'ammonium solide. Décrire le mode opératoire de la préparation de cette solution en mettant en exergue le matériel utilisé.

2-A partir de la solution S_1 , On prépare 250 ml d'une solution S_2 de concentration 0,01 mol/L. Décrire le mode opératoire de la préparation de cette solution en mettant en exergue le matériel utilisé.

3-On mesure le p^H de la solution S_2 à l'aide d'un p^H -mètre et l'on trouve 5,6.

3-1-Quelle précaution faut-il prendre avant d'utiliser le p^H -mètre ? Pourquoi ?

3-2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau

3-3-Montrer que l'ion ammonium est un acide faible ;

3-4-Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau. Identifier le couple acide/base mis en jeu.

3-5-Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution. Les classer en espèces majoritaire, minoritaire et ultraminoritaire.

3-6-Calculer le coefficient d'ionisation α de l'ion ammonium.

EXERCICE 6

Soit une solution aqueuse d'ammoniac S_1 de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ et de $p^H = 11,1$.

1-Montrer que l'ammoniac est une base faible.

2-Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.

3-On veut préparer une solution S_2 , de volume $V_2 = 100 \text{ ml}$ et concentration $C_2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, à partir de la solution S_1 précédente.

3-1-Calculer le volume V_1 de la solution S_1 qu'il faut prélever.

3-2-Donner le mode opératoire de la préparation de la solution S_2 .

4-Le p^H de la solution S_2 est de 10,8.

4-1-Calculer le pourcentage de molécules d'ammoniac ayant réagi avec l'eau, aussi bien pour la solution S_1 que pour la solution S_2 .

4-2-En déduire l'effet de la dilution sur la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

EXERCICE 7

1-Une solution d'acide chlorhydrique de $p^H = 2,9$ est obtenue par dissolution d'un volume de chlorure d'hydrogène par litre de solution.

1-1-Ecrire l'équation-bilan de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.

1-2-Déterminer le nombre de moles n_0 d'ions H_3O^+ contenus dans un 1L de solution.

-Calculer le volume V de gaz dissous, dans le cas où le volume molaire $V_m = 23,8 \text{ L.mol}^{-1}$

2-On a dissout 0,1 mole d'acide éthanóïque par litre de solution, pour préparer 1L de solution de $p^H = 2,9$ et de concentration C_1 .

2-1-Déterminer le nombre n_1 de moles d'ions H_3O^+ contenus dans le litre de solution.

-Le comparer au nombre de moles d'acide éthanóïque introduit. Conclure.

2-2-Ecrire l'équation-bilan traduisant la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.

3-On dilue la solution d'acide éthanóïque précédente pour obtenir 100 ml de solution de concentration $C_2 = \frac{C_1}{10} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

On dispose du matériel et des produits suivants :

-Pipeteur -Pipettes de 10 ml et 25 ml -Fioles jaugées de 100ml et 250 ml -Solution $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

-Eau distillée

3-1-Faire le schéma d'une fiole jaugée et indiquer les manipulations à réaliser pour préparer la solution de concentration C_2 .

3-2-La solution obtenue après dilution à un p^H de 3,4.

-Déterminer le nombre de moles n_2 de moles d'ions H_3O^+ présents dans 100 ml de cette solution.

-Le comparer au nombre de moles d'ions H_3O^+ présents dans le volume de solution d'acide éthanóïque de concentration C_1 que l'on a prélevée.

-En déduire l'effet de la dilution sur la solution d'acide éthanóïque

3-3-Si on avait effectué la même dilution sur la solution d'acide chlorhydrique de $p^H = 2,9$. Quel serait le p^H de la solution diluée obtenue ?

-Justifier la valeur du p^H .

CORRECTIONS DES EXERCICES

EXERCICE 1 : Q.C.M.

1-c 2-b 3-d 4-d 5-b 6-c 7-d 8-a 9-e 10-e 11-c 12- b 13-c

EXERCICE 2

1-Définition : 1-1-Acide faible : acide dont la réaction avec l'eau est partielle.

1-2-Base forte : base qui s'ionise totalement en solution aqueuse

1-3-le K_A d'un couple acido-basique : c'est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.

1-4-couple acide/base : ensemble formé de deux espèces chimiques qui s'échangent un proton.

2-1- L'acide méthanoïque est un acide faible car

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L} < C = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-2-L'équation d'ionisation de l'acide méthanoïque. $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

2-3- Le couple acido-basique auquel appartient l'acide méthanoïque : $HCOOH/HCOO^-$

2-4-Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

Recensement des espèces : $HCOOH$, $HCOO^-$, H_3O^+ , OH^-

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; [OH^-] = 10^{pH-14} = 7,94 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité: $[H_3O^+] = [OH^-] + [HCOO^-] \leftrightarrow [HCOO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

$[HCOO^-] \approx [H_3O^+]$ car les ions OH^- sont ultraminoritaires devant les ions H_3O^+ .

$$[HCOO^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière :

$$C = [HCOO^-] + [HCOOH] \leftrightarrow [HCOOH] = C - [HCOO^-] \text{ AN : } [HCOOH] = 10^{-2} - 1,26 \times 10^{-3}$$

$$[HCOOH] = 8,74 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

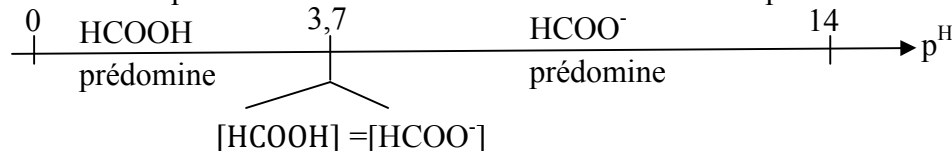
-Classons ces espèces chimiques en espèce

Majoritaire : $HCOOH$ minoritaire : $HCOO^-$ et H_3O^+ et ultraminoritaire : OH^-

2-5-Calculons le p^{KA} du couple auquel appartient l'acide méthanoïque.

$$p^{KA} = p^H - \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \text{ AN: } p^{KA} = 2,9 - \log \frac{[1,26 \times 10^{-3}]}{[8,74 \times 10^{-3}]} = 3,7$$

2-6- Les domaines de prédominance des formes acide et base du couple $HCOOH/HCOO^-$



2-7-Calcul du coefficient d'ionisation α_1 de l'acide méthanoïque

$$\alpha_1 = \frac{[HCOO^-]}{C} \text{ AN : } \alpha_1 = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,126$$

2-8- Calcul du coefficient d'ionisation α_2 de l'acide méthanoïque dans

la solution diluée. La solution diluée a pour concentration $C' = \frac{C \cdot V}{V + V_e}$ où V_e est le

$$\text{volume d'eau. } \alpha_2 = \frac{10^{-pH_2}}{C'} = \frac{(V + V_e) \cdot 10^{-pH_2}}{C \cdot V} \text{ AN : } \alpha_2 = \frac{(0,1 + 0,9) \times 10^{-3,4}}{10^{-2} \times 0,1} \alpha_2 = 0,398$$

2-9-Comparons : $\alpha_1 < \alpha_2$: la dilution a favorisé l'ionisation de l'acide méthanoïque en déplaçant l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque vers la formation de l'ion méthanoate

3-1-L'éthylamine est une base faible car : $[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{-12} \text{ mol/L} < C = 10^{-2} \text{ mol/L}$

3-2- L'équation d'ionisation de l'éthylamine : $C_2H_5-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5-NH_3^+ + OH^-$

3-3-La formule du couple acido-basique : $C_2H_5-NH_3^+ / C_2H_5-NH_2$

3-4- Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

Recensement des espèces : H_3O^+ , $C_2H_5-NH_3^+$, OH^- , $C_2H_5-NH_2$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol/L} [OH^-] = 10^{pH-14} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité: $[H_3O^+] + [C_2H_5-NH_3^+] = [OH^-] \leftrightarrow [C_2H_5-NH_3^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$

$\leftrightarrow [C_2H_5-NH_3^+] \approx [OH^-]$ car les ions H_3O^+ sont ultraminoritaires devant les ions OH^-

$\leftrightarrow [C_2H_5-NH_3^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Equation de conservation de la matière : $C = [C_2H_5-NH_3^+] + [C_2H_5-NH_2] \leftrightarrow$

$[C_2H_5-NH_2] = C - [C_2H_5-NH_3^+] \text{ AN : } [C_2H_5-NH_2] = 10^{-2} - 2 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

-Classons ces espèces chimiques en espèce

Majoritaire : $C_2H_5-NH_2$; minoritaire : $C_2H_5-NH_3^+$ et OH^- ; ultraminoritaire : H_3O^+

3-5- Calcul de la constante d'équilibre de la réaction associée à l'équation d'ionisation de

l'éthylamine. $K_B = \frac{[C_2H_5-NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5-NH_2]}$ AN $K_B = \frac{2 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}} = 5 \times 10^{-4}$

le p^{KA} du couple auquel appartient l'éthylamine. $K_A = \frac{K_e}{K_B} \leftrightarrow p^{KA} = -\log K_A \leftrightarrow p^{KA} = -\log \frac{K_e}{K_B}$
 $p^{KA} = -\log K_e + \log K_B \leftrightarrow p^{KA} = 14 + \log K_B$ AN : $p^{KA} = 14 + \log(5 \times 10^{-4}) = 10,7$

3-6- Calcul du coefficient d'ionisation α_1 de l'éthylamine

$\alpha_1 = \frac{10^{pH-14}}{C}$ AN : $\alpha_1 = \frac{10^{11,3-14}}{10^{-2}}$ **$\alpha_1 = 0,2$**

3-7- Calcul du coefficient d'ionisation α_2 de l'éthylamine dans la solution diluée.

La solution diluée a pour concentration $C' = \frac{C \cdot V}{V + V_e}$ où V_e est le volume d'eau.

$\alpha_2 = \frac{10^{pH_2-14}}{C'} = \frac{(V + V_e) \cdot 10^{pH_2-14}}{C \cdot V}$ AN : $\alpha_2 = \frac{(0,05 + 0,45) \times 10^{10,8-14}}{10^{-2} \times 0,05} = \mathbf{0,63}$

La dilution favorise l'ionisation de l'éthylamine par déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation l'ion éthylammonium.

EXERCICE 3

1-COMPARAISON DE BASES

1-1-Calcul du p^{KA} des couples :

$A_1/B_1 : p^{KA1} = -\log(K_{A1}) = -\log(2 \times 10^{-10}) = 9,7$ $A_2/B_2 : p^{KA2} = -\log(K_{A2}) = -\log(2,5 \times 10^{-11}) = 10,6$

1-2-La base la plus forte est B_2 et la base la plus faible est B_3

1-3- Attribuons à chaque solution son p^H : $B_1 : p^H = 11,3$ $B_2 : p^H = 11,8$ $B_3 : p^H = 10,9$

NB : La base la plus forte appartient au couple de plus grand p^{KA} et sa solution a le plus grand p^H .

2-COMPARAISON D'ACIDE

2-1- L'acide A_2 est un acide fort car les valeurs des p^{KA} des couples des acides A_1 et A_3 montrent qu'ils sont des acides faibles, or le $p^H = -\log C = 3$ montre la présence d'un acide fort qui ne peut être que l'acide A_2

2-2-Classons ces acides par ordre d'acidité croissante : $A_3 ; A_1 ; A_2$

2-3-Attribuons à chaque solution son p^H : $A_1 : p^H = 3,6$ $A_2 : p^H = 3$; $p^H = 6,1$

3-SOLUTION DE BASE

3-1-Une solution de diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$ a un p^H égal à 11,5 à 25°C. Sachant que le couple $(C_2H_5)_2NH_2^+ / (C_2H_5)_2NH$ a un p^{KA} égal à 11, déterminer :

3-1-1-La concentration de toutes les espèces présentes en solution

Recensement des espèces : H_3O^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$, OH^- , $(C_2H_5)_2NH$

$[H_3O^+] = 10^{-11,5} = 3,16 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ $[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{11,5-14} = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Equation d'électroneutralité : $[H_3O^+] + [(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] \leftrightarrow$

$[(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \leftrightarrow [(C_2H_5)_2NH_2^+] \approx [OH^-]$ car les ions H_3O^+ sont ultraminoritaires devant les ions $OH^- \leftrightarrow [(C_2H_5)_2NH_2^+] = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$p^H = p^{KA} + \log \frac{[(C_2H_5)_2NH]}{[(C_2H_5)_2NH_2^+]} \leftrightarrow [(C_2H_5)_2NH] = [(C_2H_5)_2NH_2^+] 10^{pH-p^{KA}}$ AN:

$[(C_2H_5)_2NH] = 3,16 \times 10^{-3} \times 10^{11,5-11} = 10^{-2} \text{ mol/L}$

3-1-2-La concentration initiale C de la solution

Equation de conservation de la matière : $C = [(C_2H_5)_2NH_2^+] + [(C_2H_5)_2NH] \leftrightarrow AN$:

$$C = 3,16 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-2} \quad C = 1,32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3-2-Le p^H d'une solution d'éthanoate de sodium de volume 1 L et de concentration 10^{-2} mol/L est 8,4 à 25°C.

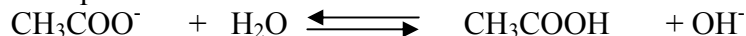
3-2-1-L'équation de mise en solution de l'éthanoate de sodium (CH_3COONa) est :



3-2-2-Montrons que l'ion éthanoate est une base faible

$$14 + \log C = 10 + \log(10^{-2}) = 12 > p^H = 11,5 \quad \text{donc l'ion éthanoate est une base faible}$$

3-2-3-L'équation-bilan de sa réaction avec l'eau :



3-2-4-Calcul des concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution

Recensement des espèces : H_3O^+ , Na^+ , CH_3COO^- , OH^- , CH_3COOH

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} \quad AN : [H_3O^+] = 10^{-8,4} = 3,98 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H-14} \quad AN : [OH^-] = 10^{8,4-14} = 2,51 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V} = \frac{C \cdot V}{V} = C = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \leftrightarrow$

$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-]$ or les ions H_3O^+ et OH^- sont minoritaires devant les ions Na^+ d'où $[CH_3COO^-] \approx [Na^+]$

$$[CH_3COO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 CH_3COO^- = n_s CH_3COOH + n_s CH_3COO^- \leftrightarrow C \cdot V = [CH_3COOH] \cdot V + [CH_3COO^-] \cdot V \leftrightarrow$$

$$C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad \text{or} \quad [CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \\ [CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] \end{array} \right.$$

$$0 = [CH_3COOH] + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[CH_3COOH] = [OH^-] - [H_3O^+] \leftrightarrow [CH_3COOH] \approx [OH^-] \leftrightarrow [CH_3COOH] \approx 2,51 \times 10^{-6}$$

$$\text{mol/L}$$

3-2-5-On ajoute à la solution précédente 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à 5 mol/L.

Le p^H de la solution ainsi obtenue est 4,8.

Calcul des nouvelles concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution

Recensement des espèces : H_3O^+ , Na^+ , CH_3COO^- , OH^- , Cl^- , CH_3COOH

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} \quad AN : [H_3O^+] = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H-14} \quad AN : [OH^-] = 10^{4,8-14} = 6,31 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{10^{-2} \times 1}{0,001 + 1} = 9,99 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V_a + V_b} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} = \frac{5 \times 0,001}{0,001 + 1} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$

$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] - [Cl^-]$ or les ions OH^- sont minoritaires

$$\leftrightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [Cl^-] \quad AN :$$

$$[CH_3COO^-] = 1,58 \times 10^{-5} + 9,99 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 CH_3COO^- = n_s CH_3COOH + n_s CH_3COO^- \leftrightarrow$$

$$C_b \cdot V_b = [CH_3COOH] \cdot (V_a + V_b) + [CH_3COO^-] \cdot (V_a + V_b) \leftrightarrow$$

$$[CH_3COOH] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} - [CH_3COO^-] \quad AN : [CH_3COOH] = \frac{10^{-2} \times 1}{0,001 + 1} - 5 \times 10^{-3}$$

$$[CH_3COOH] = 4,98 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4-IDENTIFICATION DE SOLUTIONS

Identifions la solution se trouvant dans chaque bécher en justifiant avec un minimum de calculs.

Le bécher N°4 contient la solution de chlorure de sodium qui est une solution neutre de $p^H=7$

Le bécher N°1 contient la solution d'hydroxyde de sodium de sodium qui est une solution de base forte car $p^H=14+\log C = 14+\log 10^{-2}=12$

Le bécher N°5 contient la solution de méthylamine qui est une solution de base faible car $p^H \neq 14+\log C$ mais cette base est plus forte que l'ammoniac puisque le p^{KA} (10,6) du couple auquel il appartient est supérieur à celui du couple de l'ammoniac (9,2). Aussi le p^H de cette solution basique de méthylamine est supérieur à celui de la solution basique de l'ammoniac

Le bécher N°3 contient la solution d'ammoniac qui est une solution de base faible.

Le bécher N°2 contient la solution de chlorure d'ammonium qui est une solution acide de $p^H < 7$

2-Classement des solutions selon leur p^H

Classons ces solutions par ordre de p^H croissant. B, A, E, F, D, C, G.

Justifions ce classement.

B est la solution d'acide fort donc aura le plus petit p^H , A est une solution d'acide faible mais acide plus fort que l'ion ammonium car le p^{KA} (4,2) du couple auquel il appartient est inférieur à celui du couple de l'ion ammonium. F est une solution neutre. D est une solution de base, base(ion benzoate) plus faible que l'ammoniac car le p^{KA} (4,2) du couple auquel il appartient est inférieur à celui du couple de l'ammoniac(9,2). G est la solution de base forte et aura le plus grand p^H .

3-Solutions acides et basiques

3-1- Ecrivons les équations des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. Déduisons les solutions acides et basiques.

Bécher N°1 : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$: Solution acide

Bécher N°2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$: Solution acide

Bécher N°3 : $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$: Solution basique

Bécher N°4 : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$: Solution basique

Bécher N°5 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$: Solution acide

3-2-Classons par ordre de p^H croissant, les cinq solutions : Acide nitrique, acide éthanoïque, chlorure de méthylammonium, éthanoate de sodium, hydroxyde de sodium.

Justifier le classement sans calcul (voir exercice précédent)

4-Identification des solutions d'après leur p^H .

4-1-Identifions, en justifiant avec un minimum de calculs, la solution se trouvant dans chaque bécher. Puis écrivons l'équation de la réaction chimique qui se produit avec l'eau au cours de la préparation de la solution.

Bécher N°1 : Chlorure d'ammonium : solution acide car son $p^H < 7$

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Bécher N°2 : Chlorure de sodium : Solution neutre

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Bécher N°3 : Ammoniac : Solution de base ($p^H > 7$) Base la plus faible car le p^{KA} de son couple est le plus petit. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Bécher N°4 : méthylamine : Solution de base faible mais plus forte que l'ammoniac car le p^{KA} de son couple est supérieur à celui du couple de l'ammoniac.

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$

Bécher N°5 : Solution d'hydroxyde de sodium : C'est une base forte car $p^H=14+\log C = 14+\log 10^{-2}=12$

4-2-. Retrouvons la valeur de la constante d'acidité K_A du couple ion ammonium/ ammoniac

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \leftrightarrow p^H = p^{KA} + \log \frac{\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_3}}{\frac{C_3 \cdot V_3}{V_1 + V_3}} \leftrightarrow p^H = p^{KA} + \log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_3 \cdot V_3} \text{ Or } C_1 = C_2 \text{ et } V_1 = V_2$$

$$\leftrightarrow \log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_3 \cdot V_3} = 0 \leftrightarrow p^H = p^{KA} \leftrightarrow K_A = 10^{-p^H} \text{ AN : } K_A = 10^{-9,2} = \mathbf{6,3 \times 10^{-10}}$$

5-1-Classons ces composés par ordre croissant de leur acidité : A_1 ; A_2 ; A_3

5-2-Les atomes de chlore augmentent l'acidité de ces composés.

6-1-Complétons le tableau en y inscrivant dans chaque case le numéro du tube correspondant à chaque valeur de p^H .

p^H	2	3,4	7	8,8	12
N° du tube	3	1	5	2	4

Justification.(voir exercice précédent)

6-2-1-Calculons les concentrations des ions éthanoate et des molécules d'acide éthanoïque en solution.

Acide éthanoïque : $C_a = 10^{-2}$ mol/L $V_a = 20$ ml .Ethanoate de sodium : $C_b = 10^{-2}$ mol/L $V_b = 20$ ml

Recensement des espèces : H_3O^+ , Na^+ , CH_3COO^- , OH^- , Cl^- , CH_3COOH

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} \text{ AN : } [H_3O^+] = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H-14} \text{ AN : } [OH^-] = 10^{4,8-14} = 6,31 \times 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{10^{-2} \times 0,02}{0,02 + 0,02} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3-COO^-]$$

$$[CH_3-COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] \text{ or les ions } OH^- \text{ sont minoritaires devant les ions } Na^+$$

$$\leftrightarrow [CH_3-COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \text{ AN: } [CH_3-COO^-] = 1,58 \times 10^{-5} + 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 CH_3-COO^- + n_0 CH_3-COOH = n_s CH_3-COOH + n_s CH_3-COO^- \leftrightarrow$$

$$C_b \cdot V_b + C_a V_a = [CH_3-COOH] \cdot (V_a + V_b) + [CH_3-COO^-] \cdot (V_a + V_b) \leftrightarrow$$

$$[CH_3-COOH] = \frac{C_b \cdot V_b + C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} - [CH_3-COO^-] \text{ AN:}$$

$$[CH_3-COOH] = \frac{10^{-2} \times 0,02 + 10^{-2} \times 0,02}{0,02 + 0,02} - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Conclusion: Solution tampon.

6-2-2-Calculer le p^{KA} du couple acide éthanoïque/ ion éthanoate

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[CH_3-COO^-]}{[CH_3-COOH]} \leftrightarrow \text{Or } [CH_3-COO^-] = [CH_3-COOH] \text{ et } \log \frac{[CH_3-COO^-]}{[CH_3-COOH]} = 0 \leftrightarrow p^H =$$

$$p^{KA} \leftrightarrow \mathbf{p^{KA} = 4,8}$$

EXERCICE 4

1-Trois matériels de laboratoire indispensable à la réalisation de cette expérience :Le p^H -mètre, le bécher et la pipette jaugée.

2-On admettra que dans le mélange, les quantités d'acide et de base conjuguées sont pratiquement égales à celles qui ont été introduites.

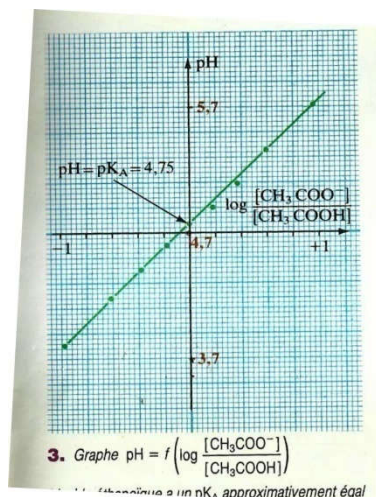
2-1-Etablissons la relation entre les rapports $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ et V_B/V_A .

$$\frac{[CH_3-COO^-]}{[CH_3-COOH]} = \frac{\frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}}{\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A} \text{ or } C_A = C_B \leftrightarrow \frac{[CH_3-COO^-]}{[CH_3-COOH]} = \frac{V_B}{V_A}$$

2-2-Complétons le tableau en calculant $\log(V_B/V_A)$

$V_B(\text{ml})$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$V_A(\text{ml})$	90	80	70	60	50	40	30	20	10
p^H	3,8	4,15	4,4	4,6	4,75	4,9	5,1	5,35	5,7
$\log(V_B/V_A)$	-0,95	-0,60	-0,37	-0,18	0	0,18	0,37	0,60	0,95

2-3- représentation graphique $p^H = f(\log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH]))$



2-4-A partir du tracé, montrons que le p^H peut se mettre sous la forme : $p^H = b + a \log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$

Le graphe obtenu est une droite ne passant pas par l'origine donc peut se mettre sous la forme

$p^H = b + a \log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$.

Déterminons les constantes a et b. $a = \frac{\Delta[pH]}{\Delta[\log \frac{V_B}{V_A}]}$ AN :

$$a = \frac{(5,35)-(4,6)}{(0,6)-(-0,18)} = 0,96 \approx 1$$

Graphiquement pour $\log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH]) = 0$, la valeur du p^H lue sur le graphe est 4,75 donc $b = 4,75$.

2-5-Le p^{KA} du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est 4,75.

EXERCICE 5

1- Décrivons le mode opératoire de la préparation de cette solution en mettant en exergue le matériel utilisé.

- Calculons la masse m de chlorure d'ammonium à dissoudre.

$$m = C.M.V \text{ AN : } m = 0,1 \times 53,5 \times 0,5 = 2,675g$$

-Mode opératoire.

Sur la balance tarée sur laquelle repose le verre de montre, mesurer 2,675g de chlorure d'ammonium préalablement prélevée grâce à la spatule. Introduire cette masse dans la fiole jaugée de volume 500ml remplie à moitié d'eau distillée à l'aide de l'entonnoir à solide.

Rincer le verre de montre et l'entonnoir à solide et veiller à récupérer les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. Fermer la fiole, puis l'agiter jusqu'à la dissolution complète du solide. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Fermer la fiole et homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

2-Décrivons le mode opératoire de la préparation de cette solution en mettant en exergue le matériel utilisé.

-Calculons le volume V_1 de solution mère de concentration C_1 à prélever $C_1V_1 = C_2V_2$

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} \text{ AN : } V_1 = \frac{0,01 \times 250}{0,1} = 25 \text{ mL}$$

-Mode opératoire.

Pipeter le volume 25 mL de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée de 25mL, introduire ce volume dans la fiole jaugée de 250mL à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser.

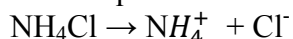
Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.

Laver le matériel et le ranger.

3-On mesure le p^H de la solution S_2 à l'aide d'un p^H -mètre et l'on trouve 5,6.

3-1-L précaution à prendre est d'étalonner le p^H -mètre car il se dérègle facilement à l'arrêt.

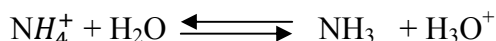
3-2-L'équation-bilan de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau



3-3-Montrons que l'ion ammonium est un acide faible ;

$-\log C = -\log(0,01) = 2 \neq p^H$ de la solution donc l'ion ammonium est un acide faible

3-4-L'équation bilan de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.



Le couple acide/base mis en jeu est $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

3-5-Déterminons les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

Recensement des espèces : H_3O^+ , NH_4^+ , OH^- , Cl^- , NH_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ AN : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,6} = 2,51 \times 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \text{ AN : } [\text{OH}^-] = 10^{5,1-14} = 3,98 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_2} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_2} = C_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ or les ions } \text{OH}^- \text{ et } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ sont minoritaires devant les ions } \text{Cl}^-$$

$$\leftrightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] \text{ AN : } [\text{NH}_4^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_2 \text{NH}_4^+ = n_s \text{NH}_4^+ + n_s \text{NH}_3 \leftrightarrow C_2 V_2 = [\text{NH}_4^+] V_2 + [\text{NH}_3] V_2 \leftrightarrow C_2 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$C_2 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

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

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_3]$$

$$\leftrightarrow [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \text{ AN : } [\text{NH}_3] = 2,51 \times 10^{-6} - 3,98 \times 10^{-9} = \mathbf{2,51 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}$$

Classement en espèces

-majoritaire : Cl^- , NH_4^+

- minoritaire : NH_3 , H_3O^+

-ultraminoritaire : OH^-

3-6-Calculer le coefficient α d'ionisation de l'ion ammonium

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{C_2} \text{ AN : } \alpha = \frac{2,51 \times 10^{-6}}{10^{-2}} = 2,51 \times 10^{-4}$$

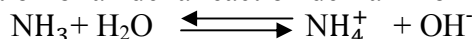
EXERCICE 6

Soit une solution aqueuse d'ammoniac S_1 de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ et de $\text{p}^H = 11,1$.

1-Montrons que l'ammoniac est une base faible.

$$14 + \log C_1 = 10 + \log(1,0 \times 10^{-1}) = 13 > \text{p}^H = 11,1 \text{ donc l'ammoniac est une base faible.}$$

2-L'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.



3-1-Calcul du volume V_1 de la solution S_1 qu'il faut prélever.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \leftrightarrow V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} \text{ AN : } V_1 = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 100}{1,0 \times 10^{-1}} = \mathbf{25 \text{ ml}}$$

3-2-Le mode opératoire de la préparation de la solution S_2 .

Pipeter le volume 25 mL de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée de 25mL, introduire ce volume dans la fiole jaugée de 100mL à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser.

Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.

Laver le matériel et le ranger.

4-1-Calculons le pourcentage de molécules d'ammoniac ayant réagi avec l'eau,

$$\text{- pour la solution } S_1 : \alpha_1 = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C_1} \times 100 \text{ AN : } \alpha_1 = \frac{10^{11,1-14}}{1,0 \times 10^{-1}} \times 100 = 1,26\%$$

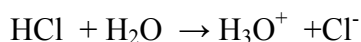
$$\text{- pour la solution } S_2 : \alpha_2 = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C_2} \times 100 \text{ AN : } \alpha_2 = \frac{10^{10,8-14}}{2,5 \times 10^{-2}} \times 100 = 2,52\%$$

4-2-La dilution favorise la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

EXERCICE 7

1- Une solution d'acide chlorhydrique de $\text{p}^H = 2,9$ est obtenue par dissolution d'un volume de chlorure d'hydrogène par litre de solution.

1-1-L'équation-bilan de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.



1-2-Déterminons le nombre de moles n_0 d'ions H_3O^+ contenus dans un 1L de solution.

$$n_0 = [\text{H}_3\text{O}^+].V = V \cdot 10^{-\text{pH}} \text{ AN : } n_0 = 1 \times 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

-Calcul du volume V de gaz dissous, $V_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot V_m$ or $n_0 = n_{\text{HCl}}$ donc

$$V_{\text{HCl}} = n_0 \cdot V_m \text{ AN : } V_{\text{HCl}} = 1,26 \times 10^{-3} \times 23,8 = 3 \times 10^{-2} \text{ L.}$$

2-On a dissous 0,1 mole d'acide éthanoïque par litre de solution, pour préparer 1L de solution de $\text{p}^{\text{H}}=2,9$ et de concentration C_1 .

2-1-Déterminons le nombre n_1 de moles d'ions H_3O^+ contenus dans le litre de solution.

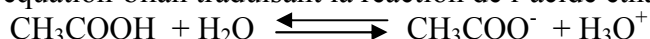
$$n_1 = [\text{H}_3\text{O}^+].V = V \cdot 10^{-\text{pH}} \text{ AN : } n_1 = 1 \times 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- comparaison au nombre de moles d'acide éthanoïque introduit.

$n_i \text{CH}_3\text{COOH} = 0,1 \text{ mol}$ donc $n_i \text{CH}_3\text{COOH} > n_1$

Conclusion : L'ionisation de l'acide éthanoïque est partielle, c'est un acide faible.

2-2-L'équation-bilan traduisant la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.



3-1-Le schéma d'une fiole jaugée

Les manipulations à réaliser pour préparer la solution de concentration C_2 .

Calcul du volume de la solution mère à prélever : $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \leftrightarrow C_1 \cdot V_1 = \frac{C_1}{10} \cdot V_2 \leftrightarrow V_1 = \frac{V_2}{10}$

$$\text{AN : } V_1 = \frac{100}{10} = 10 \text{ ml}$$

Mode opératoire : A l'aide d'une pipette jaugée de 10mL, prélever 10 mL de la solution mère que l'on introduit dans la fiole jaugée de 100mL à moitié remplie d'eau distillée.

Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette.

Homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

3-2-Déterminons le nombre de moles n_2 de moles d'ions H_3O^+ présents dans 100 ml de cette solution. $n_2 = V_2 \cdot 10^{-\text{pH}_2}$ AN : $n_2 = 100 \times 10^{-3} \cdot 10^{-3,4} = 3,98 \times 10^{-5} \text{ mol}$

- Nombre de moles d'ions H_3O^+ présents dans le volume de solution d'acide éthanoïque de concentration C_1 que l'on a prélevé : $n_1 = V_1 \cdot 10^{-\text{pH}_1}$ AN :

$$n_1 = 10 \times 10^{-3} \times 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol. Comparaison : } n_1 < n_2$$

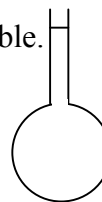
-La dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanoïque en solution aqueuse

3-3-Si on avait effectué la même dilution sur la solution d'acide chlorhydrique de $\text{p}^{\text{H}}=2,9$.

Le p^{H} de la solution diluée obtenue serait : $\text{p}^{\text{H}} = -\log C_2$ or $C_2 = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{10} \leftrightarrow \text{p}^{\text{H}} = -\log\left(\frac{10^{-\text{pH}_1}}{10}\right)$

$$\text{AN : } \text{p}^{\text{H}} = -\log\left(\frac{10^{-2,9}}{10}\right) = 3,9$$

-Justification de la valeur du p^{H} : La concentration en ions hydronium dans la solution a diminué du fait de la dilution et a pour conséquence l'augmentation de la valeur du p^{H} .



CHAPITRE 9 : ACIDES/BASES APPLICATION AUX DOSAGES

1-Définition

Doser ou titrer une solution c'est déterminer expérimentalement sa concentration molaire grâce à une solution titrée par une méthode appropriée.

2-La réaction acide fort-base forte.

2-1-Etude de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium

Lorsqu'on réalise un mélange équimolaire de solution d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium :

-On observe l'élévation de la température du milieu réactionnel : la réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique

-Le p^H du milieu réactionnel est égal à 7 à 25°C.

-Par évaporation de l'eau, il se forme du chlorure de sodium. La réaction qui a lieu concerne uniquement les ions hydroniums apportés par la solution d'acide chlorhydrique et les ions hydroxyde apportés par la solution d'hydroxyde de sodium. Elle est d'équation-bilan :



2-2-Evolution du p^H au cours du temps

2-2-1-Etude expérimentale

On effectue un dosage p^H -métrique de la solution d'acide chlorhydrique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Précautions à prendre avant le dosage :

-Etalonner le p^H -mètre

-Bien faire le zéro de la burette graduée.

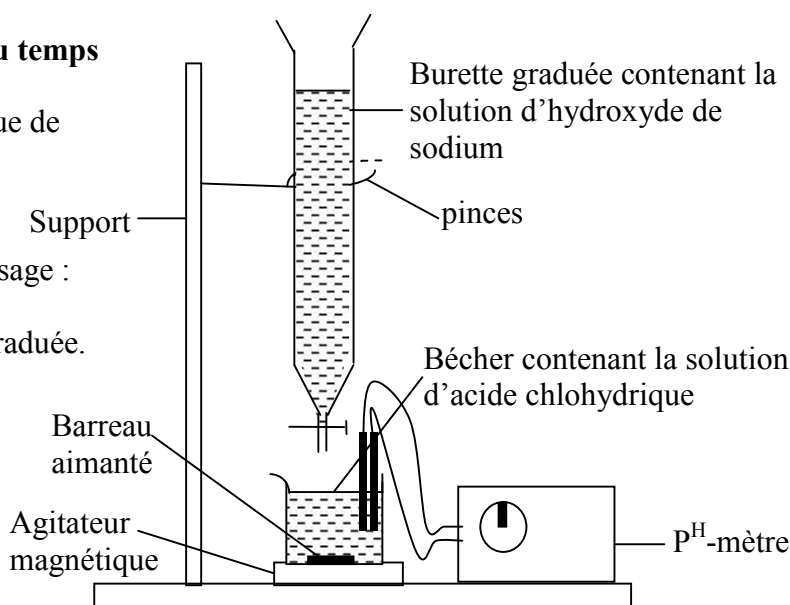


Schéma du dispositif expérimental de dosage

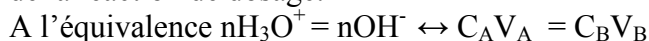
2-2-2-Etude de la courbe $p^H = f(V_B)$

Les différentes valeurs de p^H et de volume V_B de base

Permet de tracer la courbe $p^H = f(V_B)$

Cette courbe est croissante et présente un point d'inflexion appelé point d'équivalence E dans une partie appelée saut de p^H

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan de la réaction de dosage.



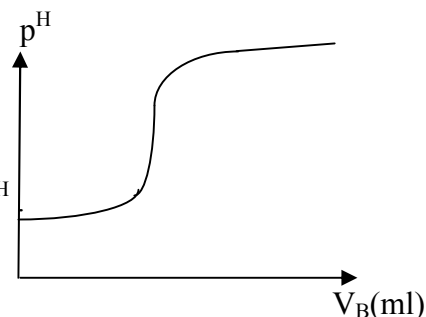
NB : Toujours faire attention lorsqu'il y a un diacide fort ou une dibase forte.

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

Détermination du point d'équivalence

-Par la méthode des tangentes parallèles : elle consiste à tracer :

*deux tangentes parallèles de même direction

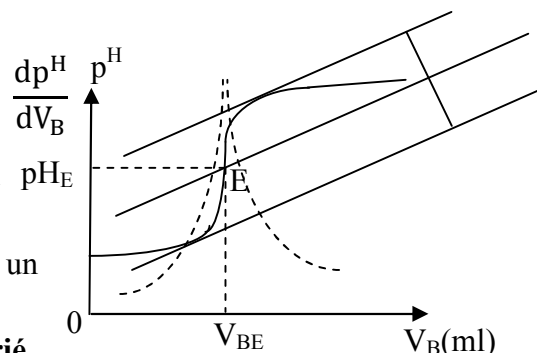


de part et d'autre du saut de p^H

*Un segment joignant les deux tangentes et perpendiculaire à ces deux dernières

*La médiatrice du segment qui coupe la courbe au point d'équivalence noté E.

-Par la méthode de la courbe dérivée : à l'aide d'un logiciel informatique de calcul, on trace la courbe $\frac{dp^H}{dV_B} = f(V_B)$ (ici en traits interrompus) qui présente un maximum pour $V_B = V_{BE}$



-Par l'utilisation d'un indicateur coloré approprié

(dosage colorimétrique) qui est le bleu de bromothymol

Un indicateur coloré approprié est un indicateur coloré dont le p^H_E appartient à sa zone de virage.

Relation donnant le p^H du mélange au cours du dosage de l'acide fort par la base forte

-Avant l'équivalence : $nH_3O^+ > nOH^- \leftrightarrow$

$$p^H = -\log\left(\frac{nH_3O^+ - nOH^-}{V_A + V_B}\right) = -\log\left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}\right) \text{ (monoacide et monobase forts)}$$

-A l'équivalence : $nH_3O^+ = nOH^-$; $p^H = 7$ à $25^\circ C$.

-Après l'équivalence : $nH_3O^+ < nOH^- \leftrightarrow$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{nOH^- - nH_3O^+}{V_A + V_B}\right) = 14 + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}\right) \text{ (monoacide et monobase forts)}$$

-A la fin du dosage de l'acide fort par la base forte, lorsque $V_B \gg V_A$ ou alors lorsque $V_B \gg V_{BE}$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{V_B \cdot [C_B - \frac{V_A}{V_B}]}{V_B(1 + \frac{V_A}{V_B})}\right) \text{ Or } \frac{V_A}{V_B} \rightarrow 0 \leftrightarrow p^H = 14 + \log(C_B) \text{ Donc à la fin du dosage, le } p^H \text{ tend}$$

vers celui de la solution dosante ($Na^+ + OH^-$)

2-3-Dosage d'une base forte par un acide fort.

La courbe $p^H = f(V_A)$ est décroissante et admet un seul point d'inflexion.

-Avant l'équivalence : $nOH^- < nH_3O^+ \leftrightarrow$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{nOH^- - nH_3O^+}{V_A + V_B}\right) = 14 + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}\right) \text{ (monoacide et monobase forts)}$$

-A l'équivalence : $nH_3O^+ = nOH^-$; $p^H = 7$ à $25^\circ C$.

-Après l'équivalence : $nH_3O^+ > nOH^- \leftrightarrow$

$$p^H = -\log\left(\frac{nH_3O^+ - nOH^-}{V_A + V_B}\right) = -\log\left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}\right) \text{ (monoacide et monobase forts)}$$

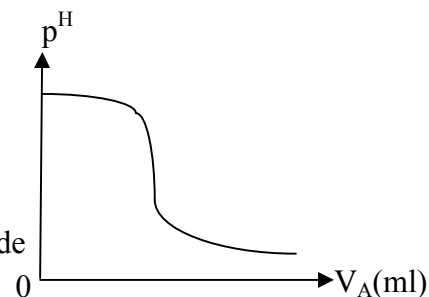
-A la fin du dosage de la base forte par l'acide fort, lorsque $V_A \gg V_B$ ou alors lorsque $V_A \gg V_{AE}$

$$p^H = -\log\left(\frac{V_A \cdot [C_A - \frac{V_B}{V_A}]}{V_A(1 + \frac{V_B}{V_A})}\right) \text{ Or } \frac{V_B}{V_A} \rightarrow 0 \leftrightarrow p^H = -\log(C_A) \text{ Donc à la fin du dosage, le } p^H \text{ tend vers}$$

celui de la solution dosante ($H_3O^+ + Cl^-$)

NB : Ces dernières relations permettent de calculer le p^H d'un mélange de solutions d'acide fort et de base forte.

EXERCICE D'APPLICATION : Calculer le p^H de la solution obtenue par mélange de 20 ml de solution centimolaire d'acide sulfurique avec 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



SOLUTION :

Calculons les quantités de matière d'ions hydronium apportés par la solution d'acide sulfurique et d'ions hydroxyde apportés par la solution d'hydroxyde de sodium, puis comparons ces valeurs afin de choisir la relation correspondante du p^H

Acide sulfurique : $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ $V_a = 20 \text{ ml}$ hydroxyde de sodium : $C_b = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $V_b = 30 \text{ ml}$. $nH_3O^+ = 2C_a \cdot V_a = 2 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$nOH^- = C_b \cdot V_b = 5 \times 10^{-3} \times 30 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $nH_3O^+ > nOH^-$ donc le p^H du mélange est acide et de formule : $p^H = -\log\left(\frac{nH_3O^+ - nOH^-}{V_A + V_B}\right) = -\log\left(\frac{2C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_A + V_B}\right)$

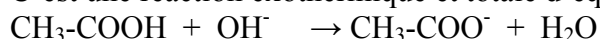
$$AN : p^H = -\log\left(\frac{4 \times 10^{-4} - 1,5 \times 10^{-4}}{0,02 + 0,03}\right) = 2,3$$

Il existe trois types de dosage acido-basique : le dosage p^H -métrique, le dosage colorimétrique et le dosage conductimétrique.

3-Dosage acide faible-base forte

3-1-Etude de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.

C'est une réaction exothermique et totale d'équation :



Elle met en jeu les couples CH_3-COOH / CH_3-COO^- et H_2O / OH^-

La différence de p^{KA} est :

$\Delta p^{KA} = p^{KA}(H_2O / OH^-) - p^{KA}(CH_3-COOH / CH_3-COO^-) = 14 - 4,8 = 9,2 > 4$ donc la réaction est quasi totale.

La réaction qui se produit est celle de l'acide le plus fort avec la base la plus forte du milieu réactionnel selon la règle du gamma(elle est appelée réaction prépondérante).

La constante de cette réaction est : $K_r = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}$

$$K_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H_3O^+]} \leftrightarrow K_r = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-p^{KA}}}{10^{-p^{Ke}}} = 10^{p^{Ke} - p^{KA}} = 10^{14 - 4,8}$$

AN : $K_r = 10^{14-4,8} = 1,58 \times 10^9 > 10^4$ d'où la réaction est totale.

La réaction entre un acide faible et une base forte est une réaction exothermique et quasi totale.

3-2-Evolution du p^H au cours du temps

A l'aide d'un dispositif expérimental de dosage et pour plusieurs volumes de solution d'hydroxyde de sodium ajoutés, les valeurs de p^H mesurées permettent de tracer la courbe $p^H = f(V_B)$

La courbe est croissante, change de concavité deux fois, admet deux points d'inflexion dont un appartient au saut de p^H appelé point d'équivalence E l'autre avant le saut appelé point de demi équivalence $E_{\frac{1}{2}}$.

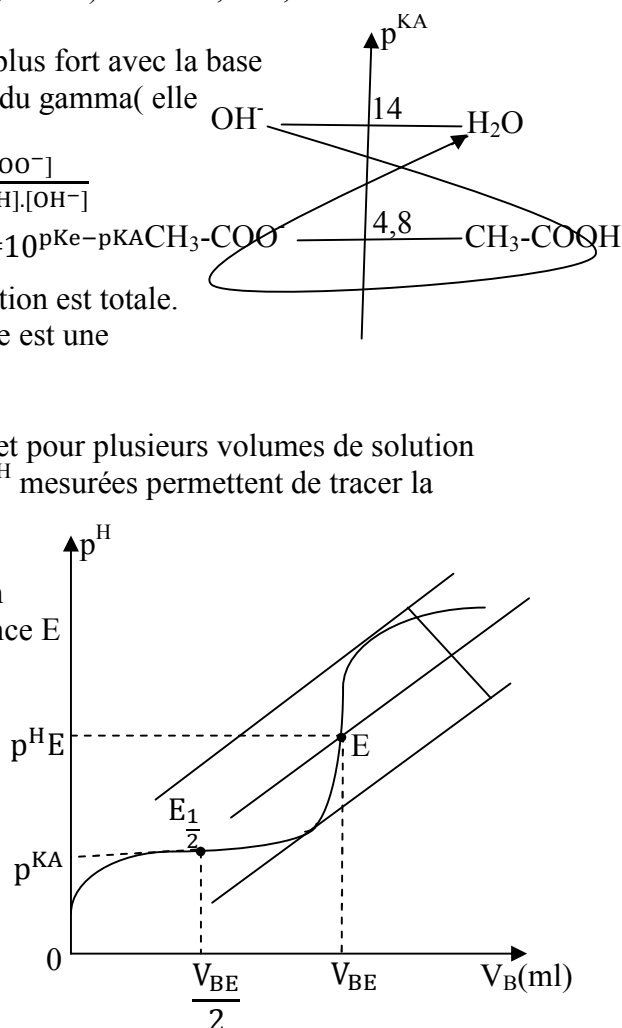
Les coordonnées du point de demi-équivalence sont : $E_{\frac{1}{2}}\left(\frac{V_{BE}}{2}, p^{KA}\right)$: le p^H à la demi-équivalence est égal au p^{KA} du couple de l'acide dosé.

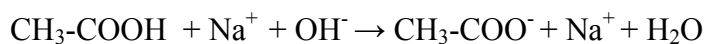
Le point d'équivalence se détermine par la méthode des tangentes parallèles.

Le p^{HE} est basique ($p^{HE} > 7$) car la solution est celle de l'éthanoate de sodium.

A l'équivalence : $nCH_3-COOH = nOH^- \leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$

L'équation bilan globale de la réaction s'écrit:





A la demi-équivalence $n\text{OH}^- = \frac{n_{\text{AH}}}{2} \leftrightarrow$

-Si la base est liquide alors : $C_B V_B = \frac{C_A \cdot V_A}{2} \leftrightarrow V_B = \frac{C_A \cdot V_A}{2C_B}$

-Si la base est solide alors : $\frac{m}{M} = \frac{C_A \cdot V_A}{2} \leftrightarrow m = \frac{C_A \cdot V_A \cdot M}{2}$

V_B et m représentent respectivement le volume et la masse d'hydroxyde de sodium à ajouter à une solution d'acide faible pour atteindre la demi-équivalence. (Solution de $p^H = p^{KA}$)

NB : A la demi-équivalence, la solution obtenue est une solution tampon.

Au cours du dosage colorimétrique de l'acide acétique par l'hydroxyde de sodium, la phénolphthaléine est l'indicateur coloré approprié.

Remarques :

Définition équivalence : il y a équivalence lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

Une réaction quantitative : est une réaction quasi-totale qui peut être utilisée pour un dosage. Une réaction est quantitative ou quasi-totale si sa constante d'équilibre est supérieure à 10^4 ($K_r > 10^4$) ou alors si l'écart entre les p^{KA} est supérieur à 4 ($\Delta p^{KA} > 4$)
Lors d'un dosage colorimétrique il faut utiliser une petite quantité d'indicateur coloré. Si elle est trop petite alors le changement de couleur aura lieu après l'équivalence et si elle est trop grande, alors le virage aura lieu avant l'équivalence.

NB : Pour la justification, une seule démarche suffit. Lors des évaluations, on parle de réaction totale pour simplifier l'écriture)

Relations donnant le pH au cours du dosage

-Avant l'équivalence lorsque $n \text{CH}_3\text{-COOH} > n\text{OH}^-$ alors : $p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{\frac{n\text{OH}^-}{V_A + V_B}}{\frac{n\text{CH}_3\text{COOH} - n\text{OH}^-}{V_A + V_B}}\right)$

$$p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}\right)$$

-Après l'équivalence lorsque $n\text{OH}^- > n \text{CH}_3\text{-COOH}$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{n\text{OH}^- - n\text{CH}_3\text{COOH}}{V_A + V_B}\right) = 14 + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}\right)$$

-A la fin du dosage de l'acide faible par la base forte, lorsque $V_B \gg V_A$ ou alors lorsque $V_B \gg V_{BE}$

$$p^H = 14 + \log\left(\frac{V_B \cdot [C_B - \frac{V_A}{V_B}]}{\frac{V_A}{V_B}}\right) \text{ Or } \frac{V_A}{V_B} \rightarrow 0 \leftrightarrow p^H = 14 + \log(C_B) \text{ Donc à la fin du dosage, le } p^H \text{ tend}$$

vers celui de la solution dosante ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$)

4-Réaction acide fort –base faible

4-1-Réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et l'ammoniac.

C'est une réaction rapide et totale d'équation bilan : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta p^{KA} = p^{KA}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) - p^{KA}(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 9,2 - 0 = 9,2 > 4$$

donc la réaction est quasi totale.

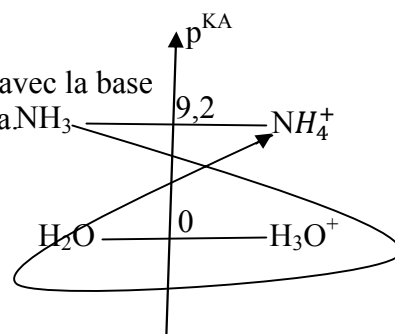
La réaction qui se produit est celle de l'acide le plus fort (H_3O^+) avec la base la plus forte (NH_3) du milieu réactionnel selon la règle du gamma.

La constante de cette réaction est : $K_r = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$

$$K_r = \frac{1}{K_A} \leftrightarrow K_r = \frac{1}{10^{-pKA}} = 10^{pKA}$$

AN : $K_r = 10^{9,2} = 1,58 \times 10^9 > 10^4$ d'où la réaction est totale.

La réaction entre un acide fort et une base faible est une réaction exothermique et quasi totale.



4-2-Evolution du p^H au cours du temps

La courbe est décroissante et présente deux points d'inflexion (le point d'équivalence et le point de demi-équivalence) car change p^{KA} de concavité deux fois. Le p^H à l'équivalence est acide : $p^{HE} < 7$ à $25^\circ C$.

A la demi équivalence, $n H_3O^+ = \frac{nB}{2} \leftrightarrow$

$$C_A V_A = \frac{C_B \cdot V_B}{2} \leftrightarrow V_A = \frac{C_B \cdot V_B}{2 C_A} \text{ Où } V_A \text{ est}$$

Le volume de solution de monoacide fort

A ajouter à une solution de base faible pour atteindre la demi-équivalence (solution de $p^H = p^{KA}$).

NB : Dans le cas du dosage p^H -métrique de la solution d'ammoniac par celle de l'acide chlorhydrique, l'indicateur coloré approprié est le rouge de méthyle.

Relations donnant le pH au cours du dosage

-Avant l'équivalence lorsque $n NH_3 > n H_3O^+$ alors : $p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{\frac{nNH_3 - nH_3O^+}{V_A + V_B}}{\frac{nH_3O^+}{V_A + V_B}}\right)$

$$p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{C_A \cdot V_A}\right)$$

-Après l'équivalence lorsque $n H_3O^+ > n NH_3$

$$p^H = p^H = -\log\left(\frac{nH_3O^+ - nOH^-}{V_A + V_B}\right) = -\log\left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}\right) \text{ (monoacide et monobase forts)}$$

-A la fin du dosage de la base faible par l'acide fort, lorsque $V_A \gg V_B$ ou alors lorsque $V_A \gg V_{AE}$

$$p^H = -\log\left(\frac{V_A \cdot [C_A - \frac{V_B}{V_A}]}{V_A(1 + \frac{V_B}{V_A})}\right) \text{ Or } \frac{V_B}{V_A} \rightarrow 0 \leftrightarrow p^H = -\log(C_A) \text{ Donc à la fin du dosage, le } p^H \text{ tend vers}$$

celui de la solution dosante ($H_3O^+ + Cl^-$)

5-Solutions tampons

5-1-Définitions

C'est une solution dont le p^H varie peu par addition modérée d'acide ou de base ou par dilution modérée.

C'est une solution constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée de concentrations voisines.

5-2-Propriété principale de la solution tampon

Son p^H est peu sensible (ou varie peu) à la dilution modérée et aux additions modérées de base ou d'acide.

5-3-Préparation

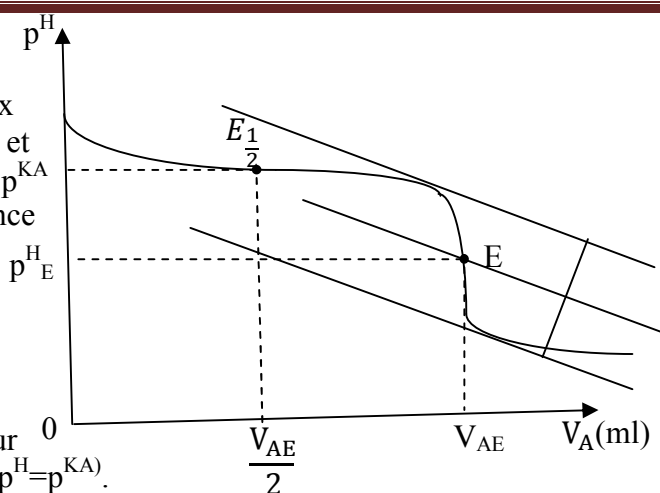
Le principe de préparation d'une solution tampon consiste à réaliser :

- Un mélange équimolaire d'une solution d'acide faible et de sa base conjuguée
- Un dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort jusqu'à la demi-équivalence
- Un dosage d'une solution d'acide faible par une solution de base forte jusqu'à la demi-équivalence

5-4-Importance de l'effet tampon

Les solutions tampons permettent :

- L'étalonnage des p^H -mètres
- L'analyse chimique à p^H contrôlé



- La régulation des milieux biologiques
- L'optimisation de l'action ou la réduction des effets secondaires néfastes de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques

EXERCICE D'APPLICATION

A l'aide d'une solution d'acide méthanoïque S_1 de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol/L et d'une solution de méthanoate de sodium S_2 de concentration $C_2 = 1,5 \times 10^{-1}$ mol/L, on veut réaliser une solution tampon de $p^H = 3,8$. Pour cela, on dispose de 50 ml de solution S_2 . Le p^{KA} du couple $HCOOH/HCOO^-$ vaut 3,8.

1-Déterminer les volumes V_1 de S_1 et V_2 de S_2 nécessaires pour l'obtention de 150 ml de solution tampon par mélange des solutions S_1 et S_2 .

2-Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu.

SOLUTION

1- Déterminons les volumes V_1 de S_1 et V_2 de S_2

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \leftrightarrow \text{Or } [HCOO^-] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ et } [HCOOH] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \leftrightarrow$$

$$p^H = p^{KA} + \log \left(\frac{\frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}} \right) \leftrightarrow p^H = p^{KA} + \log \left(\frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \right) \leftrightarrow 10^{p^H - p^{KA}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \leftrightarrow 10^{3,8 - 3,8} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \leftrightarrow$$

$$1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \leftrightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \leftrightarrow 5,0 \times 10^{-2} \cdot V_1 = 1,5 \times 10^{-1} \cdot V_2 \leftrightarrow 5V_1 = 15V_2 \leftrightarrow V_1 = 3V_2 \leftrightarrow$$

$$\text{Or } V_1 + V_2 = 150 \leftrightarrow 3V_2 + V_2 = 150 \leftrightarrow V_2 = \frac{150}{4} \leftrightarrow V_2 = 37,5 \text{ ml}$$

$$V_1 = 150 - 37,5 = 112,5 \text{ ml}$$

2- Déterminons les concentrations des espèces chimiques

Recensement des espèces : H_3O^+ , Na^+ , CH_3COO^- , OH^- , Cl^- , CH_3COOH

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} \text{ AN : } [H_3O^+] = 10^{-3,8} = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H - 14} \text{ AN : } [OH^-] = 10^{3,8 - 14} = 6,31 \times 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1,5 \times 10^{-1} \times 0,0375}{0,1125 + 0,0375} = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3\text{-COO}^-]$$

$$[CH_3\text{-COO}^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] \text{ or les ions } OH^- \text{ sont minoritaires devant les ions } Na^+$$

$$\leftrightarrow [CH_3\text{-COO}^-] \approx [Na^+] + [H_3O^+] \text{ AN: } [CH_3\text{-COO}^-] = 3,75 \times 10^{-2} + 1,58 \times 10^{-4}$$

$$: [CH_3\text{-COO}^-] = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 CH_3\text{-COO}^- + n_0 CH_3\text{-COOH} = n_s CH_3\text{-COOH} + n_s CH_3\text{-COO}^- \leftrightarrow$$

$$C_2 \cdot V_2 + C_1 \cdot V_1 = [CH_3\text{-COOH}] \cdot (V_1 + V_2) + [CH_3\text{-COO}^-] \cdot (V_1 + V_2) \leftrightarrow$$

$$[CH_3\text{-COOH}] = \frac{C_2 \cdot V_2 + C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} - [CH_3\text{-COO}^-] \text{ AN:}$$

$$[CH_3\text{-COOH}] = \frac{1,5 \times 10^{-1} \times 0,0375 + 5,0 \times 10^{-2} \times 0,1125}{0,0375 + 0,1125} - 3,75 \times 10^{-2} = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

6-Précision du dosage

La précision d'un dosage acido-basique dépend :

- Des conditions matériels de sa réalisation : verrerie utilisé, précision de la concentration de la solution titrante, propreté de l'ensemble du matériel
- De la nature de l'acide ou de la base dosée. En effet, plus le saut de p^H à l'équivalence est important, plus le repérage de l'équivalence est précis.
- De la dilution : plus une solution est diluée, plus la détermination de l'équivalence est imprécise.

7-Rôle de l'eau dans le dosage

Il est souvent nécessaire d'ajouter de l'eau distillée à la solution à doser avant de réaliser le dosage pour :

-Assurer une meilleure immersion des électrodes du p^H -mètre lorsque le dosage est p^H -métrique

-Faciliter l'agitation du mélange lorsque le dosage est colorimétrique ou p^H -métrique

L'ajout de l'eau pure n'a aucune conséquence sur le volume équivalent et le p^H à la demi-équivalence, mais entraîne une dilution de la solution ce qui modifie le p^H initial de la solution et le p^H_E

NB : Il ne faut pas prendre en compte le volume d'eau introduite lors du calcul de la concentration de la solution dosée.

8-Notion de réaction prépondérante

Lorsqu'on mélange différentes espèces acido-basiques dans une même solution, la réaction prépondérante est celle de l'acide le plus fort qui réagit avec la base la plus forte pour donner respectivement la base et l'acide conjugués.

Sur un axe des p^{KA} , l'acide le plus fort (le plus en bas) est celui qui appartient au couple de plus petit p^{KA} alors que la base la plus forte (la plus en haut) est celle qui appartient au couple de plus grand p^{KA} . Pour déterminer la réaction prépondérante, on reporte les différents couples acide-base présents dans la solution, on applique la règle du gamma aux espèces introduites ; « l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte »

NB : Lorsque la constante d'équilibre d'une réaction est :

- Inférieure à 10^{-4} , alors la réaction est très limitée : les réactifs de la réaction prépondérante ne sont pas pratiquement consommés
- Egale à 1, alors l'équilibre n'est ni déplacé vers la droite ni vers la gauche
- Supérieure à 10^4 alors la réaction prépondérante est quasi-totale et on dit qu'elle est quantitative.

EXERCICE D'APPLICATION

A un volume de solution d'acide éthanoïque de concentration molaire 10^{-2} mol/L, on ajoute un même volume de solution d'ammoniac de même concentration.

-Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu

-Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction

-Cette réaction est-elle totale ?

Données : acide éthanoïque/ion éthanoate : $p^{KA1}=4,7$ ion ammonium/ammoniac : $p^{KA2}=9,2$

SOLUTION :

L'équation bilan de la réaction est : $CH_3-COOH + NH_3 \rightarrow CH_3-COO^- + NH_4^+$

la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est :

$$K_r = \frac{[CH_3COO^-].[NH_4^+]}{[CH_3COOH].[NH_3]} = \frac{[CH_3COO^-].[H_3O^+].[NH_4^+]}{[CH_3COOH].[H_3O^+].[NH_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-p^{KA1}}}{10^{-p^{KA2}}} = 10^{p^{KA2}-p^{KA1}}$$

AN: $K_r = 10^{9,2-4,7} = 3,16 \times 10^4$

Cette réaction est totale car $K_r > 10^4$

9-Le degré d'acidité du vinaigre

C'est la masse, en grammes, d'acide éthanoïque pur contenu dans 100g de vinaigre.

Soit n : quantité de matière d'acide acétique contenue dans 100g de vinaigre, V= volume de 100g de vinaigre $m' = 100g$ de vinaigre, $m = D^\circ$ = masse d'acide éthanoïque pur contenu dans 100g de vinaigre, M= masse molaire de l'acide acétique, ρ =masse volumique du vinaigre en g/L.

ρ_e =masse volumique de l'eau en g/L d =densité du vinaigre

$$C = \frac{n}{V} \text{ Or } V = \frac{m'}{\rho} \text{ et } n = \frac{m}{M} \leftrightarrow C = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m'}{\rho}} = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow C = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow m = \frac{C \cdot M \cdot m'}{\rho} \text{ or } m' = 100g \text{ et } \rho = d \cdot \rho_e$$

$$m = D^\circ = \frac{100 \cdot C \cdot M}{d \cdot \rho_e}$$

Le p^H d'une solution obtenue par mélange de solution d'acide faible et fort s'obtient par la relation : $p^H = -\log\left(\frac{n_1H_3O^+ + n_2H_3O^+}{V_1 + V_2}\right) \leftrightarrow p^H = -\log\left(\frac{V_1 \cdot 10^{-pH_1} + V_2 \cdot 10^{-pH_2}}{V_1 + V_2}\right)$

EXERCICES DU CHAPITRE 9

EXERCICE 1 : Q.C.M.

- 1- La zone de virage de l'hélianthine est 3,1-4,4. Cet indicateur coloré est adapté au :
 - a) dosage d'un acide faible par une base forte
 - b) dosage d'une base faible par un acide fort
 - c) dosage d'un acide fort par une base forte
- 2-A l'équivalence :
 - a) Le p^H est égal au p^{KA}
 - b) Le réactif titrant et le réactif titré sont dans les proportions stœchiométriques
 - c) Le volume de réactif titrant ajouté est égal au volume initial de la solution
- 3-Si on rajoute 10 ml d'eau distillée à 50 ml d'une solution tampon de $p^H = 3,5$; son p^H :
 - a) augmente b) baisse c) reste constant
- 4-Dans un dosage acide faible-base forte, le p^H du point d'équivalence est :
 - a) égal à 7 b) supérieur à 7 c) inférieur à 7

EXERCICE 2 :

Les comprimés de vitamine C à croquer contiennent de l'acide ascorbique de formule $C_6H_8O_6$. On dissout un comprimé de vitamine C dans un volume $V=100\text{ml}$ d'eau distillée et on se propose de titrer l'acide ascorbique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_1 . Celle-ci n'étant pas connue avec précision, on effectue d'abord le titrage d'un volume $V_1=10,0\text{ml}$ de solution de soude par l'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2=10^{-1}\text{ mol/L}$ en présence de phénolphthaléine. Le volume d'acide nécessaire au virage de l'indicateur est égal à 2 ml.

- 1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction se produisant lors du titrage de la soude
- 2-Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution de soude
- 3-Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence
- 4-On prélève un volume $V_0 = 10\text{ ml}$ de la solution de la solution d'acide ascorbique que l'on titre par la solution de soude. L'équivalence est obtenue pour un volume de soude versé égal à 14,2ml.

4-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de ce second virage

4-2-Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution d'acide ascorbique

4-3-En déduire la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

-Ce résultat est-il en accord avec l'indication « vitamine C 500mg » inscrite sur l'emballage ?

Le couple acide ascorbique/ ion ascorbate s'écrit : $C_6H_8O_6 / C_6H_7O_6^-$

EXERCICE 3 :

On fabrique une solution aqueuse de monoamine notée B, en versant une masse $m=2,95\text{g}$ de cette amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V=1\text{L}$ de solution.

On dose ensuite un volume $V_B=20\text{ ml}$ de cette solution B à l'aide d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A=0,1\text{ mol/L}$. Un p^H -mètre permet de suivre l'évolution du p^H du mélange au cours de ce dosage.

1-La courbe $p^H=f(V_A)$ présente deux points remarquables :

-Le point M tel que $V_M=5\text{ml}$ et $p^{HM}=9,8$

-Le point N tel que $V_N=10\text{ ml}$ et $p^{HN}=6$

- 1-1-Nommer les points M et N
 1-2-Définir l'équivalence acido-basique
 1-3-On note BH^+ , l'acide conjugué de l'amine B. écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
 1-4-En justifiant brièvement, donner la valeur du p^{KA} de ce couple acide/base
 1-5-Déterminer la masse molaire M de l'amine B ainsi que sa formule brute
 1-6-On donne le tableau suivant :

Amine	NH_3	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$	$CH_3CH_2CH_2NH_2$
p^{KA}	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 des différentes espèces chimiques en solution lorsqu'on se trouve au point M.

-Nommer cette solution et donner ses propriétés.

3-Des indicateurs colorés suivants, lequel est approprié pour ce dosage et pourquoi ?

Indicateur coloré	Hélianthine	Phénolphthaléine	Rouge de méthyle
Zone de virage	3,1-4,4	8,2-10	4,2-6,2

EXERCICE 4 : Limite de la notion de tampon

On considère deux solutions S et S', mélanges équimolaires d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium

-Pour S : $[CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-] = 10^{-1}$ mol/L

-Pour S' : $[CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-] = 10^{-2}$ mol/L

Dans un litre de chaque solution, on ajoute 2×10^{-2} mole d'ions OH^- sans variation notable de volume

1-Montrer, dans le cas de la solution S, que le rapport des concentrations

$[CH_3CO_2^-] / [CH_3CO_2H]$ est devenu égal à 1,5.

En déduire le nouveau p^H de S. De combien a-t-il varié ?

2-Dans la solution S', on constate que le nouveau p^H est voisin de 12. Cette solution s'est-elle comportée comme une solution tampon ?

Le p^{KA} du couple $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ est 4,8

EXERCICE 5 : CE LAIT EST-IL FRAIS ?

Le lactose, un des principaux constituants du lait, se dégrade au contact de l'air en acide lactique de formule semi-développée : $CH_3-CHOH-COOH$, de p^{KA} (acide lactique/ion lactate) = 3,8 ; de masse molaire : $M=90$ g/mol

La teneur en acide lactique est donc un critère de fraîcheur et de qualité du lait. Cette teneur doit être aussi faible que possible, sinon elle témoigne d'un lait vieilli dans de mauvaises conditions. L'acidité moyenne d'un lait frais est normalement de 1,6 à 1,8 g d'acide lactique par litre et correspond à un p^H de 6,7 à 6,8. Si la teneur en acide lactique dépasse 5 g/L, le lait caille.

$K_e = 10^{-14}$

1-Identifier les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'acide lactique

2-La molécule présente-t-elle des isomères de configuration ? Justifier. Si oui, les représenter.

3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide lactique et l'ion hydroxyde.

4-Calculer la constante K_r de la réaction entre l'acide lactique et l'ion hydroxyde. Cette réaction est-elle quantitative ?

5-On détermine l'acidité d'un lait. Pour cela, on dose un volume $V=20$ ml de lait à l'aide d'une solution de soude de concentration $C_s=10^{-1}$ mol/L. Le volume de soude versé à l'équivalence est $V_s=8,2$ ml.

5-1-Définir l'équivalence

2-2-Déterminer la concentration molaire C en acide lactique du lait étudié

5-3-Calculer sa concentration massique C_m exprimée en grammes d'acide lactique par litre.

Ce lait est-il frais ? Caillé ? Justifier chaque fois votre réponse

EXERCICE 6 : IDENTIFICATION DE SOLUTION TAMPON.

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes à 10^{-2} mol/l

-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 p^H à $25^\circ C$. Les valeurs obtenues classées par ordre croissant, sont : 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

1-Attribuer à chaque solution son p^H en justifiant brièvement.

2-On mélange 50 ml de A et 50ml de B. On obtient ainsi 100 ml d'une solution notée F dont le p^H est 4,9.

Recenser les espèces chimiques présentes dans F et calculer leur concentration.

3-Calculer le p^{KA} du couple d'acide propanoïque/ion propanoate

4-Comment appelle-t-on une solution telle que F ?

Que se passe-t-il du point de vue p^H si l'on ajoutait 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.

EXERCICE 7 : DOSAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration de concentration 10^{-1} mol/l. Les variations du p^H en fonction du volume V de soude versé sont :

V(ml)	0	1	2	3	5	6	8	9	9,5	9,8	9,9	10	10,1	11	12	14	16
p^H	2,6	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,8	5,2	5,5	5,9	6,2	8,5	10,7	11,7	12	12,4	12,7

1-Citer deux précautions à prendre avant de réaliser ce dosage. Quel matériel de verrerie a-t-on utilisé pour prélever 10 ml de la solution d'acide benzoïque ? Pourquoi ?

2-Tracer la courbe $p^H=f(V)$

3-Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage et en déduire la concentration de l'acide.

4-Justifier le caractère basique du p^H à l'équivalence à partir des espèces chimiques présentes en solution

5-Déduire de la courbe de titrage, en le justifiant si l'acide benzoïque est un acide fort ou un acide faible.

6-Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes en solution à l'équivalence

7-Déterminer la valeur du p^{KA} du couple : acide benzoïque/ ion benzoate. En déduire la constante d'acidité K_A de ce couple.

8-Pour un volume $V=3\text{ cm}^3$ de soude versé, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu. Retrouver la valeur de p^{KA} de couple.

9-On dispose de deux indicateurs colorés : l'hélianthine (zone de virage : 3,2-4,4), Phénolphthaléine (zone de virage : 8-10). Lequel de ces deux indicateurs faut-il utiliser pour le dosage ? Justifier.

10-On ajoute 10 ml de la solution d'acide benzoïque à la solution obtenue à l'équivalence

10-1-Une réaction chimique a-t-elle lieu ?

10-2-Calculer sa constante d'équilibre et conclure

10-3-Quel est le p^H du mélange ainsi obtenu ? Justifier.

EXERCICE 8 : TITRAGE D'UN VINAIGRE

L'étiquette d'un litre de vinaigre du commerce indique 6 degrés. Le degré d'acidité exprime la masse en grammes, d'acide acétique pur contenu dans 100g de vinaigre. On considère le vinaigre comme une solution aqueuse d'acide éthanóïque.

On désire déterminer, au cours d'une séance travaux pratiques, la concentration en acide éthanóïque, notée C , de ce vinaigre.

La verrerie et les produits disponibles sont les suivants :

-pipettes jaugées de 1ml, 5ml, 10ml.-Fioles jaugées de 50ml, 100ml, 500ml-Erlenmeyers, verres à pied, burette graduée de 25 ml, éprouvettes graduées de 10ml, 100ml-Vinaigre à 6° ; solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; Phénolphthaléine (zone de virage : 8-9,8) ; hélianthine (zone de virage : 3,2-4,4) ; eau distillée.

A-Première étape : On prépare une solution S_1 de volume $V_1 = 100 \text{ ml}$ et de concentration $C_1 = \frac{C}{100} \text{ mol/L}$.

1-Quel volume V de vinaigre à 6° doit-on prélever pour préparer S_1 ?

2-Décrire le mode opératoire.

B-Deuxième étape : titrage de la solution S_1

On prélève un volume $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution S_1 que l'on titre avec la solution d'hydroxyde de sodium en présence d'un indicateur coloré convenable. L'équivalence acido-basique est observée après avoir versé $V_b = 10,8 \text{ ml}$ de la solution d'hydroxyde de sodium.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit au cours du titrage

2-Faire un schéma annoté du dispositif en justifiant le choix de l'indicateur

3-Calculer la concentration C_1 de S_1 . En déduire C .

4-Calculer le degré d'acidité du vinaigre.

Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Données : Densité du vinaigre 1: masse molaire acide éthanóïque : 60g/mol

EXERCICE 9 : TITRAGE D'UN PRODUIT DE LA VIE COURANTE

L'étiquette d'un flacon d'un produit porte l'indication : « solution d'hydroxyde de sodium à 20% ». Pour en faire la vérification, on effectue les expériences suivantes (la solution du flacon sera notée S_0) :

1-On prépare à partir de S_0 , 1000 ml de solution S_1 de concentration C_1 , 100 fois plus petite que celle de S_0 .

1-1-Calculer le volume de S_0 nécessaire.

1-2-Décrire le mode opératoire en précisant le matériel utilisé.

2-On prélève $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution S_1 que l'on titre à l'aide d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol/L}$ grâce à un indicateur coloré.

2-1-L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on a versé un volume $V_a = 6 \text{ ml}$ de la solution A

-Ecrire l'équation du titrage

-En déduire la concentration C_1 de la solution S_1

2-2-Indiquer l'allure de la courbe qui donne les variations du p^H du mélange en fonction du volume V_a d'acide versé (ici, il est inutile d'utiliser une feuille de papier millimétrée).

Préciser les coordonnées du point d'équivalence.

3-La masse volumique de la solution S_0 est 1220 Kg m^{-3} . En déduire le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans S_0 et comparer avec l'indication de l'étiquette.

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$$

EXERCICE 10 : POURCENTAGE DES ESPECES

1-A la figure 1, on a tracé la courbe expérimentale du titrage d'un volume $V_a = 20 \text{ ml}$ d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

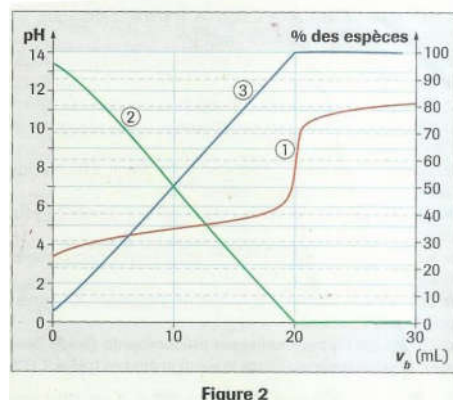
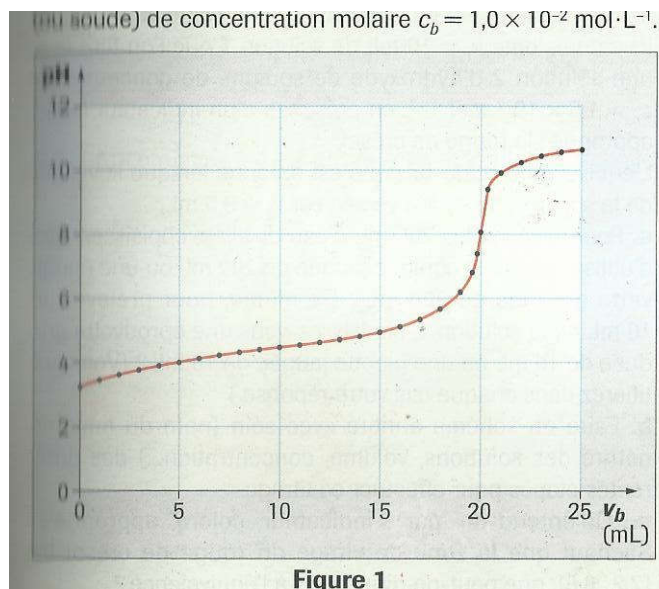
1-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage

1-2-Qu'appelle-t-on équivalence ? Déterminer l'abscisse du point d'équivalence sur la courbe expérimentale.

1-3-En déduire la concentration molaire C_a de la solution d'acide éthanoïque

2-La figure 2 ci-après, obtenue avec un logiciel, représente la simulation du même titrage. Les courbes tracées représentent les variations :

-du p^H en fonction du volume V_b de soude ajoutée (courbe 1)



-les pourcentages des espèces acide éthanoïque et ions éthanoate en fonction de V_b (courbes 2 et 3)

2-1-Identifier les courbes 2 et 3. Justifier la réponse.

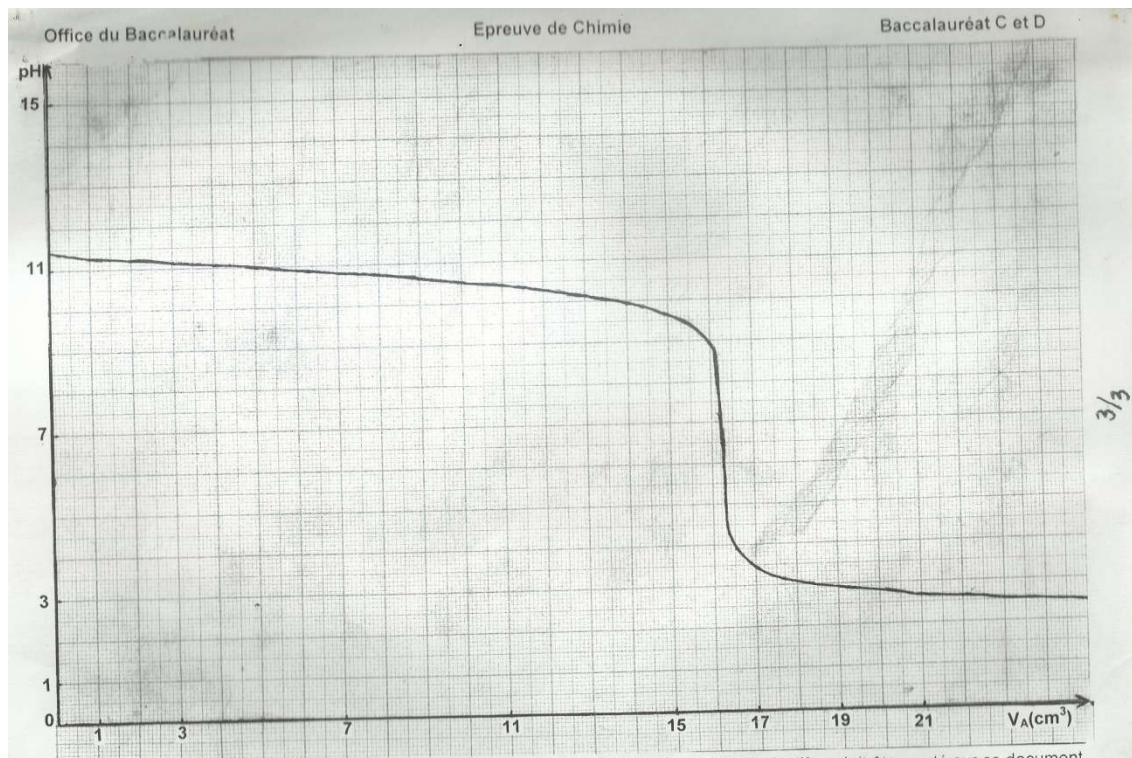
2-2-Que peut-on dire des concentrations molaires des espèces acide et base conjuguées présentes dans le mélange au point d'intersection des courbes 2 et 3 ?

2-3-Quelle relation existe-t-il entre les concentrations molaires de ces deux espèces et le p^H de la solution ?

2-4-En déduire une valeur approchée du p^{KA} du couple acide éthanoïque/ ions éthanoate

EXERCICE 11 : TITRAGE D'UNE SOLUTION DE MONOAMINE

On dose 25 cm^3 d'une solution aqueuse de monoamine par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. On trace la courbe $p^H = f(V_A)$, où V_A représente le volume (en cm^3) d'acide versé (document).



- 1-Citer deux types de dosage souvent utilisés pour les solutions acides et bases.
- 2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage
- 3-Déterminer graphiquement par la méthode des tangentes parallèles, les coordonnées du point d'équivalence, puis calculer la concentration molaire C_B de la solution de monoamine
- 4-Déterminer graphiquement le p^{KA} du couple acide/base de la solution de monoamine
- A partir de la liste suivante, en déduire le nom de la monoamine concernée (a)-éthylamine : $p^{KA} = 10,8$ (b)-diéthylamine : $p^{KA} = 11,1$ (c)-triéthylamine : $p^{KA} = 9,8$
- 5-Pour un volume $V_A = 3 \text{ cm}^3$ d'acide versé :
 - 5-1-Déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution, sachant que le mélange a un p^H de 11,1.
 - 5-2-En déduire la valeur du p^{KA} du couple acide/base de la monoamine
 - Y a-t-il accord avec la valeur du p^{KA} obtenue graphiquement ?
 - 5-3-Si le dosage avait été réalisé en présence d'indicateur coloré, quel serait le plus approprié parmi les indicateurs suivants : Rouge de méthyle : $[4,8-6,0]$; Bleu de bromothymol : $[6,0-7,6]$; Phénolphthaléine : $[8,2-10,0]$ Justifier

EXERCICE 12 : TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE

- 1-On prépare 250 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol/L}$, à partir de pastilles de ce composé.
 - 1-1-Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide faut-il peser ?
 - 1-2-Indiquer la verrerie utilisée pour cette opération.

2-La solution d'hydroxyde de sodium précédente est utilisée pour doser 10 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 , en présence de bleu de bromothymol comme indicateur coloré. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 10 ml de solution basique.

2-1-Faire un schéma du dispositif expérimental utilisé pour ce dosage

2-2-Décrire brièvement le mode opératoire

2-3-Comment peut-on repérer l'équivalence ?

2-4-Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage

2-5-Calculer la concentration molaire de la solution d'acide sulfurique

2-6-La solution d'acide sulfurique utilisée a été préparée à partir d'une solution commerciale dont la bouteille comporte une étiquette sur laquelle on note le pictogramme ci-contre.

2-6-1-Que signifie ce pictogramme ?



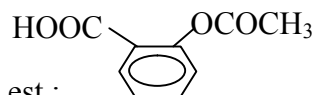
2-6-2-Indiquer deux précautions à prendre lors de l'utilisation de l'acide sulfurique.

Données : Masses molaires atomiques en g/mol ; Na :23 O ;16 H ;1

EXERCICE 13 : TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ASPIRINE.

On se propose de vérifier par titrage la dénomination "Aspirine 500" inscrite sur la boîte.

La formule simplifiée de l'aspirine ou acide acétylsalicylique est :



I-Première méthode

On fait d'abord un dosage de l'acide acétylsalicylique par une solution diluée d'hydroxyde de sodium. Pour cela, on écrase un comprimé ordinaire dans un mortier, on introduit la poudre obtenue dans une fiole jaugée de 500ml. On rince le mortier avec de l'eau distillée, on introduit l'eau de rinçage dans la fiole. On agite de façon à dissoudre complètement la poudre et on complète le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée. On prélève ensuite 200ml de la solution obtenue à laquelle on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. On dose cette solution avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium de concentration $1,00 \times 10^{-1}$ mol/L. Le virage est obtenu pour 11,1 ml de solution d'hydroxyde de sodium versée.

1-Reproduire, sur la copie, la formule développée de l'aspirine. Identifier et nommer les groupes caractéristiques dans la molécule et les encadrer sur le dessin.

2-Pourquoi le dosage se fait rapidement et à froid avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium ?

3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage

4-Calculer le nombre de mole, puis la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

-La dénomination "Aspirine 500" inscrite sur la boîte est-elle justifiée ? Pourquoi ?

II-Deuxième méthode

Dans un erlenmeyer de 100ml, on mélange un comprimé d'aspirine avec exactement 3,5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2,00 mol/L en excès et on ajoute quelques millilitres d'eau distillée. On porte ce mélange à ébullition lente pendant environ 10 minutes (aucun des réactifs n'est volatile), puis on laisse refroidir. On recueille le liquide obtenu après refroidissement. On l'introduit dans un bécher, on rince l'erlenmeyer avec de l'eau distillée, on introduit l'eau de rinçage dans le bécher.

On peut alors doser l'excès d'hydroxyde de sodium à l'aide d'un monoacide fort en présence de quelques gouttes d'un indicateur coloré judicieusement choisi. On ajoute lentement l'acide

fort de concentration $1,00 \times 10^{-1}$ mol/L et on constate que le virage de l'indicateur a lieu lorsqu'on a versé 14,8 ml de cet acide.

1-Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu dans l'ermenmeyer

2-Calculer la quantité n_0 (exprimée en mole) d'hydroxyde de sodium placée dans l'ermenmeyer avec le comprimé d'aspirine

3-Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu dans le bécher lors du dosage de l'excès d'hydroxyde de sodium par le monoacide fort.

4-Calculer la quantité n_1 (exprimée en mole) d'hydroxyde de sodium en excès dosée par l'acide fort

5-Etablir la relation entre la quantité de matière n d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé et les quantités n_0 et n_1

5-Calculer n , puis la masse d'acide d'acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

-Comparer ce résultat obtenu a celui de la question I-4

Données : Masse molaire de l'acide acétylsalicylique : 180g/mol

CORRECTIONS DES EXERCICES

EXERCICE 1 : Q.C.M.

1- b) 2-b) 3-c) 4-b)

EXERCICE 2 :

1-L'équation-bilan de la réaction se produisant lors du titrage de la soude :



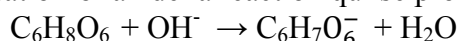
2-Déterminons la concentration molaire C_1 de la solution de soude

A l'équivalence: $n \text{ H}_3\text{O}^+ = n \text{ OH}^- \leftrightarrow C_2 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_1 \leftrightarrow C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$

AN : $C_1 = \frac{10^{-1} \times 2}{10} = 0,02 \text{ mol/L}$

3-Le changement de couleur observé à l'équivalence est le passage de la couleur rouge violacée à l'incolore

4-1-L'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de ce second virage



4-2-Déterminons la concentration molaire C_0 de la solution d'acide ascorbique

A l'équivalence: $n \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = n \text{ OH}^- \leftrightarrow C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1 \leftrightarrow C_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_0}$ AN: $C_0 = \frac{0,02 \times 14,2}{10}$

$C_0 = 2,84 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

4-3-La masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé est :

$m = C_0 \cdot V \cdot M$ AN: $m = 2,84 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} \times 176 = 0,5 \text{ g}$

-Ce résultat est en accord avec l'indication « vitamine C 500mg » inscrite sur l'emballage car la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé est 0,5g=500mg

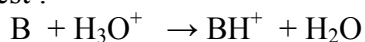
EXERCICE 3 :

1-1- le point M est le point de demi-équivalence et le point N est le point d'équivalence.

$$V_M = \frac{V_N}{2}$$

1-2-Il y a équivalence acido-basique lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction de dosage

1-3-On note BH^+ , l'acide conjugué de l'amine B. l'équation-bilan de la réaction de dosage est :



1-4- la valeur du p^{KA} de ce couple acide/base est 9,8 car il correspond au p^{H} à la demi-équivalence.

1-5-Déterminons la masse molaire M de l'amine B : V_N est le volume d'acide à l'équivalence : $C_A = 0,1 \text{ mol/L}$, $V_N = 10 \text{ ml}$,

A l'équivalence: $n_B = n_{H_3O^+} \leftrightarrow C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_N \leftrightarrow C_B = \frac{C_A \cdot V_N}{V_B} = 0,5 \text{ mol/L}$ or $m = C_B \cdot V \cdot M$

$$M = \frac{m}{C_B \cdot V} \leftrightarrow M = \frac{m \cdot V_B}{C_A \cdot V_N \cdot V} \quad \text{AN: } M = \frac{2,95 \times 20}{0,1 \times 10 \times 1} = 59 \text{ g/mol}$$

Sa formule brute est : La formule générale d'une amine aliphatique est : $C_n H_{2n+3} N$

$$M = 59 \leftrightarrow 14n + 17 = 59 \leftrightarrow n = \frac{59-17}{14} = 3 \leftrightarrow C_3 H_9 N$$

1-6- La formule semi-développée de l'amine B est : $(CH_3)_3 N$ et Son nom est : triméthylamine. Le p^H à la demi-équivalence (9,8) correspond à celui de son couple .

2- Calculons les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en solution lorsqu'on se trouve au point M .

Recensement des espèces chimiques en solution :

$C_3 H_9 N$, $C_3 H_9 NH^+$, $H_3 O^+$, OH^- , Cl^-

$$[H_3 O^+] = 10^{-p^H} \quad \text{AN: } [H_3 O^+] = 10^{-9,8} = 1,58 \times 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H-14} \quad \text{AN: } [OH^-] = 10^{9,8-14} = 6,31 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V_M + V_B} = \frac{C_A \cdot V_M}{V_M + V_B} = \frac{0,1 \times 5}{5+20} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [H_3 O^+] + [C_3 H_9 NH^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$$[C_3 H_9 NH^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [H_3 O^+] \quad \text{or les ions } OH^- \text{ sont minoritaires devant les ions } Cl^- \leftrightarrow$$

$$[C_3 H_9 NH^+] \approx [OH^-] + [Cl^-] \quad \text{AN: } [C_3 H_9 NH^+] = 6,31 \times 10^{-5} + 2 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière

$$n_0 C_3 H_9 N = n_s C_3 H_9 NH^+ + n_s C_3 H_9 N$$

$$C_B \cdot V_B = [C_3 H_9 N] \cdot (V_M + V_B) + [C_3 H_9 NH^+] \cdot (V_M + V_B) \leftrightarrow$$

$$[C_3 H_9 N] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_M + V_B} - [C_3 H_9 NH^+] \quad \text{AN: } [C_3 H_9 N] = \frac{0,5 \times 20}{5+20} - 2 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

-Nom de cette solution : solution tampon . Ses propriétés : son p^H varie peu par addition modérée d'eau ou ajout modéré de solution d'acide ou de base

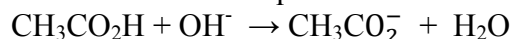
3-L'indicateur coloré le plus approprié pour ce dosage est la phénolphthaléine parce que le p^H à l'équivalence appartient à sa zone de virage

EXERCICE 4 : Limite de la notion de tampon

1-Montrons, dans le cas de la solution S , que le rapport des concentrations

$$[CH_3 CO_2^-] / [CH_3 CO_2 H] \text{ est devenu égal à } 1,5.$$

L'équation de la réaction qui a eu lieu est la suivante :



Ainsi la quantité de matière de l'acide acétique a diminué de $n = 2 \times 10^{-2}$ mole alors que celle de l'ion acétate a augmenté de 2×10^{-2} mole, donc les nouvelles concentrations sont :

$$[CH_3 CO_2^-] = \frac{[CH_3 CO_2^-]_0 \cdot V + n}{V} \quad V=1L \quad \text{et} \quad [CH_3 CO_2 H] = \frac{[CH_3 CO_2 H]_0 \cdot V - n}{V} \quad \text{avec } V=1L$$

$$\frac{[CH_3 CO_2^-]}{[CH_3 CO_2 H]} = \frac{\frac{[CH_3 CO_2^-]_0 \cdot V + n}{V}}{\frac{[CH_3 CO_2 H]_0 \cdot V - n}{V}} = \frac{[CH_3 CO_2^-]_0 \cdot V + n}{[CH_3 CO_2 H]_0 \cdot V - n} = \frac{10^{-1} \cdot 1 + 2 \times 10^{-2}}{10^{-1} \cdot 1 - 2 \times 10^{-2}} = 1,5$$

$$\text{Déduire le nouveau } p^H \text{ de } S. \quad p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{[CH_3 CO_2^-]}{[CH_3 CO_2 H]}\right) \quad \text{AN: } p^H = 4,8 + \log(1,5) = 4,98 \approx 5$$

Le p^H a augmenté d'environ 0,2 unité

NB : La quantité d'ions OH^- introduite est inférieure à celle de l'acide acétique (0,1 mol)

2-Dans la solution S' , on constate que le nouveau p^H est voisin de 12.

Pour la solution (S'), le p^H passe de 4,8 à environ 12 : cette solution ne s'est pas comportée comme une solution tampon. Cela est dû au fait que la quantité de matière soude ajoutée est supérieure à la quantité de matière d'acide acétique.

La réaction qui a eu lieu est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$,

La quantité d'ions hydroxyde en excès est $n\text{OH}^- = n - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 \cdot V$

AN : $n\text{OH}^- = 2 \times 10^{-2} - 10^{-2} = 10^{-2} \text{ mol}$ Le p^H de la solution s'obtient par la relation :

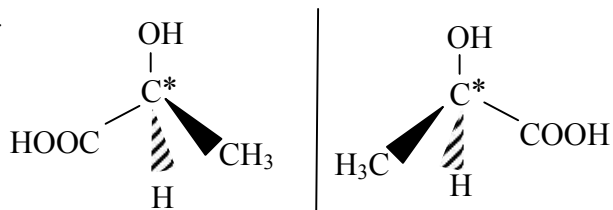
$$p^H = 14 + \log\left(\frac{n\text{OH}^-}{V}\right) \quad \text{AN: } p^H = 14 + \log\left(\frac{10^{-2}}{1}\right) = 12$$

EXERCICE 5 : CE LAIT EST-IL FRAIS ?

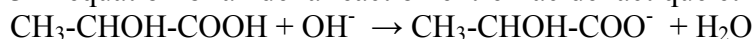
1-Identifions les fonctions chimiques présentes dans cette molécule : la fonction alcool et la fonction acide carboxylique.

2-La molécule présente des isomères de configuration qui sont des énantiomères car possède un atome de carbone asymétrique.

Représentons ces isomères :



3-L'équation-bilan de la réaction entre l'acide lactique et l'ion hydroxyde.



4-Calcul de la constante K_r de la réaction entre l'acide lactique et l'ion hydroxyde.

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pK_e}} = 10^{pK_e - pK_A}$$

$$\text{AN : } K_r = 10^{14-3,8} = 1,58 \times 10^{10}$$

Cette réaction est quantitative car $K_r > 10^4$

5-1-Il y a équivalence lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction de dosage.

2-2-Déterminons la concentration molaire C en acide lactique du lait étudié

$$\text{A l'équivalence : } n \text{ CH}_3\text{-CHOH-COOH} = n \text{ OH}^- \leftrightarrow CV = C_S V_S \leftrightarrow C = \frac{C_S V_S}{V}$$

$$\text{AN : } C = \frac{0,1 \times 8,2}{20} = 4,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

5-3-Calculons sa concentration massique C_m

$$C_m = C \cdot M \quad \text{AN : } C_m = 4,1 \times 10^{-2} \times 90 = 3,69 \text{ g/L}$$

Ce lait n'est pas frais parce sa concentration massique (3,69 g/L) en acide lactique n'est pas comprise entre 1,6g/l et 1,8g/l

Ce lait n'est pas Caillé parce que sa concentration massique est inférieure à 5g/L.

EXERCICE 6 : IDENTIFICATION DE SOLUTION TAMPON.

1-Attribuons à chaque solution son p^H en justifiant brièvement.

Le p^H de la solution C est 2 car c'est une solution d'acide fort de $p^H = -\log C = -\log(10^{-2}) = 2$

Le p^H de la solution D est 12 car c'est une solution de base forte de

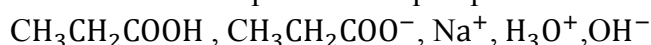
$$p^H = 14 - \log C = 14 - \log(10^{-2}) = 12$$

Le p^H de la solution E est 7 car c'est une solution neutre

Le p^H de la solution A est 3,5 car c'est une solution d'acide faible

Le p^H de la solution B est 8,5 car c'est une solution de base faible

2-Recensons les espèces chimiques présentes dans F et calculons leur concentration.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^H} \quad \text{AN : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,9} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{p^H-14} \quad \text{AN : } [\text{OH}^-] = 10^{4,9-14} = 7,94 \times 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_A + V_B} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{50 \times 0,01}{50 + 50} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]$$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$ or les ions OH^- sont minoritaires devant les ions $\text{Na}^+ \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

AN: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = 5 \times 10^{-3} + 1,26 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

L'Equation de conservation de la matière

$n_0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + n_0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = n_s \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + n_s \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- \leftrightarrow$

$C_B \cdot V_B + C_A V_A = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] \cdot (V_A + V_B) + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot (V_A + V_B) \leftrightarrow$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = \frac{C_B \cdot V_B + C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]$ AN:

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = \frac{0,01 \times 50 + 0,01 \times 50}{50 + 50} - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

3-Calculons le p^{KA} du couple d'acide propanoïque/ion propanoate

$p^{\text{H}} = p^{\text{KA}} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]}\right) \leftrightarrow$ or $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]$

$\leftrightarrow p^{\text{H}} = p^{\text{KA}} \leftrightarrow p^{\text{KA}} = 4,9$

4-Une telle solution est appelée solution tampon

Si l'on ajoutait à F quelques gouttes :

-De C : le p^{H} diminuera légèrement

-De D : le p^{H} augmentera légèrement

-De E : le p^{H} ne va pas varier

5- Précisons la nature et le volume des solutions à utiliser pour préparer 100 ml de F en Justifiant :

-Dosage de la solution d'acide propanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à la demi-équivalence : $n_D = \frac{n_A}{2} \leftrightarrow C_D V_D = \frac{C_A \cdot V_A}{2} \leftrightarrow$ Or $C_D = C_A \leftrightarrow V_D = \frac{V_A}{2} \leftrightarrow V_A = 2V_D$

$V_A + V_D = 100 \leftrightarrow 3V_D = 100 \leftrightarrow V_D = \frac{100}{3} = 33,33 \text{ ml}$ et $V_A = 100 - 33,33 = 66,67 \text{ ml}$

-Mélange équimolaire de la solution A et de la solution B. Etant donné que les deux solutions ont même concentration, alors $V_A = V_B$ et $V_A + V_B = 100 \leftrightarrow V_A = 100 \text{ ml}$ et $V_B = 100 \text{ ml}$

-Dosage de la solution de propanoate de sodium par la solution d'acide chlorhydrique jusqu'à la demi équivalence : $n_C = \frac{n_B}{2} \leftrightarrow C_C \cdot V_C = \frac{C_B \cdot V_B}{2}$ Or $C_C = C_B$ donc $V_C = \frac{V_B}{2} \leftrightarrow V_B = 2V_C$ et

$V_C + V_B = 100 \leftrightarrow 3V_C = 100 \leftrightarrow V_C = \frac{100}{3} = 33,33 \text{ ml} \leftrightarrow V_B = 100 - V_C = 100 - 33,33 = 66,67 \text{ ml}$

EXERCICE 7 : DOSAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

1-Citons deux précautions à prendre avant de réaliser ce dosage.

-Etalonner le p^{H} -mètre -Bien faire le zéro de la burette graduée

Le matériel de verrerie qu'on a utilisé pour prélever 10 ml de la solution d'acide benzoïque est la pipette jaugée de 10 ml car c'est un matériel de précision.

2-Tracé de la courbe $p^{\text{H}} = f(V)$

3-Les coordonnées du point d'équivalence $V_{\text{bE}} = 10 \text{ ml}$ et $p^{\text{HE}} = 8,5$

L'équation bilan de la réaction de dosage est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Déduisons la concentration C_a de l'acide.

A l'équivalence : $n\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = n\text{OH}^- \leftrightarrow C_a V_a = C_b V_b \leftrightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a} \leftrightarrow$

$C_a = \frac{0,1 \times 10}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$

4-Le p^{H} à l'équivalence est basique car à l'équivalence l'espèce majoritaire en solution est l'ion benzoate qui est une base.

5- L'acide benzoïque est un acide faible car sa courbe présente deux points d'inflexion

6-Calcul des concentrations des différentes espèces chimiques présentes en solution à l'équivalence

Recensement des espèces chimiques en solution : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, OH^- , Na^+ , H_3O^+

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^{\text{H}}}$ AN : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,5} = 3,16 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$.

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH-14} \text{AN} : [\text{OH}^-] = 10^{8,5-14} = 3,16 \times 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{10 \times 0,1}{10 + 10} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \text{ or les ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ sont minoritaires devant les ions } \text{Na}^+ \\ \leftrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{AN: } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 5 \times 10^{-2} - 3,16 \times 10^{-6} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

7-La valeur du p^{KA} du couple : acide benzoïque/ ion benzoate est 4,2.

$$\text{La constante d'acidité de ce couple : } K_A = 10^{-p^{\text{KA}}} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$$

8- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu. $p^{\text{H}} = 3,9$

Recensement des espèces chimiques en solution : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, OH^- , Na^+ , H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^{\text{H}}} \text{AN} : [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH-14} \text{AN} : [\text{OH}^-] = 10^{3,9-14} = 7,94 \times 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,1 \times 3}{10 + 3} = 2,31 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \text{ or les ions } \text{OH}^- \text{ sont minoritaires devant les ions } \text{Na}^+ \\ \leftrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{AN: } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 2,31 \times 10^{-2} + 1,26 \times 10^{-4} = 2,32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'Equation de conservation de la matière

$$n_0 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} = n_s \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} + n_s \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \leftrightarrow$$

$$C_a V_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \cdot (V_a + V_b) + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot (V_a + V_b) \leftrightarrow$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \quad \text{AN:}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{0,1 \times 10}{10 + 3} - 2,32 \times 10^{-2} = 5,39 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

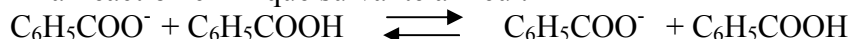
Retrouver la de p^{KA} .

$$p^{\text{H}} = p^{\text{KA}} + \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right) \leftrightarrow p^{\text{KA}} = p^{\text{H}} - \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right) \text{ AN : } p^{\text{KA}} = 3,9 - \log\left(\frac{2,32 \times 10^{-2}}{5,39 \times 10^{-2}}\right) =$$

4,26

9- L'indicateur coloré qu'il faut utiliser pour le dosage est la phénolphthaléine car le p^{H} à l'équivalence appartient à sa zone de virage.

10-1-La réaction chimique suivante a lieu :



$$10-2\text{-Calcul de sa constante d'équilibre : } K_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = 1$$

Conclusion : On ne déplace l'équilibre ni vers la droite ni vers la gauche

10-3-Le p^{H} du mélange ainsi obtenu est égal au p^{KA} du couple de l'acide benzoïque : $p^{\text{H}} = 4,2$

Justification : Les réactifs et les produits sont identiques, on ne change pas les quantités de matière en ions benzoate et en acide benzoïque, puisqu'au départ, la quantité de matière d'ion benzoate formée au cours de la réaction de dosage est égale à celle d'acide benzoïque apportée à l'équivalence. Les deux espèces ont les ainsi mêmes concentrations :

$$p^{\text{H}} = p^{\text{KA}} + \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right) = p^{\text{KA}} = 4,2$$

EXERCICE 8 : TITRAGE D'UN VINAIGRE

A-Première étape :

1-Calcul du volume du vinaigre à 6° qu'on doit prélever :

$$C \cdot V = C_1 \cdot V_1 \leftrightarrow C \cdot V = \frac{C_1 \cdot V_1}{100} \leftrightarrow V = \frac{V_1}{100} \quad \text{AN : } V = \frac{100}{100} = 1 \text{ ml}$$

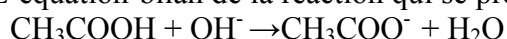
2-Décrivons le mode opératoire.

A l'aide d'une pipette jaugée de 1mL, prélever 1 mL de la solution mère de vinaigre que l'on introduit dans la fiole jaugée de 100mL à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser.

Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.
Laver le matériel et le ranger.

B-Deuxième étape : titrage de la solution S₁

1-L'équation-bilan de la réaction qui se produit au cours du titrage



1- Schéma annoté du dispositif expérimental

La phénolphthaléine est choisie

Comme indicateur coloré

parce qu'il est le seul indicateur coloré dont la zone de virage est basique tout comme le p^H à l'équivalence.

3-Calcul de la concentration C₁

A l'équivalence :



$$\leftrightarrow C_1 \cdot V_1 = C_b \cdot V_b \leftrightarrow C_1 = \frac{C_b \cdot V_b}{V_1}$$

$$\text{AN: } C_1 = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 10,8}{10}$$

$$C_1 = 1,08 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Calcul de C : **C = 100C₁**

$$\text{AN: } C_1 = 1,08 \text{ mol/L}$$

4-Calcul du degré d'acidité du vinaigre

Soit n : quantité de matière d'acide acétique contenue dans 100g de vinaigre, V= volume de 100g vinaigre m'= 100g de vinaigre, m=D°= masse d'acide éthanóïque pur contenu dans 100g de vinaigre, M= masse molaire de l'acide acétique, ρ=masse volumique du vinaigre en g/L.

ρ_e=masse volumique de l'eau en g/L

$$C = \frac{n}{V} \text{ Or } V = \frac{m'}{\rho} \text{ et } n = \frac{m}{M} \leftrightarrow C = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m'}{\rho}} = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow C = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow m = \frac{C \cdot M \cdot m'}{\rho} \text{ or } m' = 100 \text{ g et } \rho = d \cdot \rho_e$$

$$m = D^\circ = \frac{100 \cdot C \cdot M}{d \cdot \rho_e} \text{ AN : } m = \frac{100 \times 1,08 \times 60}{1 \times 1000} = 6,48 \text{ g} \leftrightarrow D^\circ = 6,48^\circ$$

Le résultat est en accord avec l'indication de l'étiquette

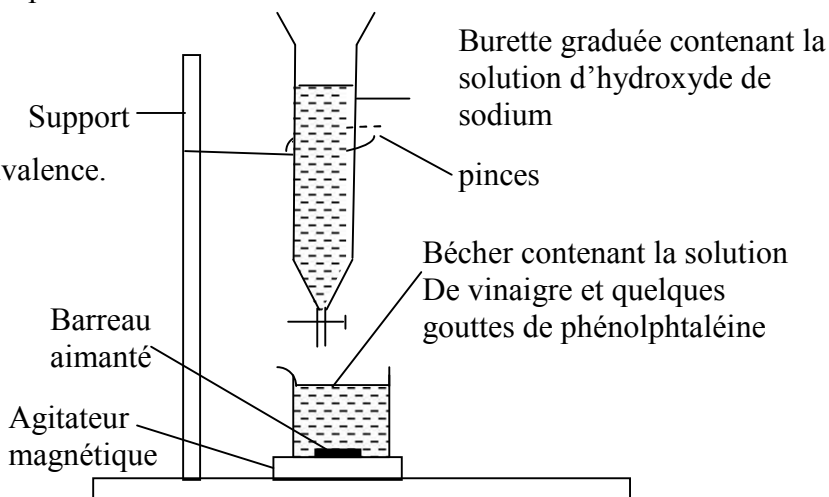


Schéma du dispositif expérimental de dosage

EXERCICE 9 : TITRAGE D'UN PRODUIT DE LA VIE COURANTE

1-1-Calcul du volume de S₀ nécessaire. $C_1 = \frac{C_0}{100} \leftrightarrow C_0 V_0 = C_1 V_1 \leftrightarrow$

$$V_0 = \frac{V_1}{100} \text{ AN : } V_0 = \frac{1000}{100} = 10 \text{ ml}$$

1-2-Décrivons le mode opératoire en précisant le matériel utilisé.

A l'aide d'une pipette jaugée de 10mL, prélever 10 mL de la solution mère S₀ que l'on introduit dans la fiole jaugée de 1000mL à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

2-1-L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on a versé un volume V_a= 6ml de la solution A



-Déduisons la concentration C₁ de la solution C₁

$$\text{A l'équivalence } n \text{ H}_3\text{O}^+ = n \text{ OH}^- \leftrightarrow C_a \cdot V_a = C_1 \cdot V_1 \leftrightarrow C_1 = \frac{C_a \cdot V_a}{V_1} \leftrightarrow \text{AN : } C_1 = \frac{0,1 \times 6}{10}$$

$$C_1 = 6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-2-L'allure de la courbe qui donne les variations du p^H du mélange en fonction du volume V_a d'acide versé

les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{bE} = 6$ ml et $p^H_E = 7$. Le point de départ de la courbe a pour coordonnées :

$V_b = 0$ et $p^H = 14 + \log C_1 = 12,8$

A la fin du dosage, la courbe tend vers l'asymptote

horizontale $p^H = -\log C_a = 1$

3-La masse volumique de la solution S_o est 1220 Kg m^{-3} .

Le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans S_o :

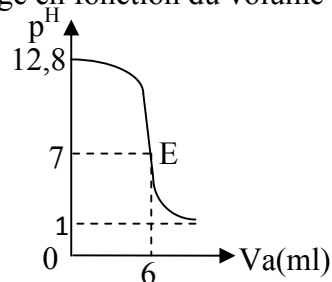
1 litre de solution a une masse de 1220g

La concentration molaire de cette solution est : $C_o = 100C_1$ AN : $C_o = 100 \times 6 \times 10^{-2} = 6$ mol/L

1 litre de cette solution contient donc 6 mol d'hydroxyde de sodium, soit une masse $m = n.M = 6 \times 40 = 240$ g

Le pourcentage d'hydroxyde de sodium est : $\frac{240}{1220} = 0,197 = 19,7\%$

Le véritable pourcentage est donc très voisin de l'indication de l'étiquette



EXERCICE 10 : POURCENTAGE DES ESPECES

1-1-L'équation-bilan de la réaction de titrage : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

1-2-Il y a équivalence lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction de dosage.

L'abscisse du point d'équivalence sur la courbe expérimentale est 20 ml

1-3-La concentration molaire C_a de la solution d'acide éthanóïque

A l'équivalence $n \text{ CH}_3\text{COOH} = n \text{ OH}^- \leftrightarrow C_a.V_a = C_b.V_b \leftrightarrow C_a = \frac{C_b.V_b}{V_a}$

AN : $C_a = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 20}{20} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

2-1-Identification des courbes 2 et 3.

La courbe 2 représente les variations du pourcentage d'acide éthanóïque car elle est décroissante marquant la consommation de cette espèce au cours de la réaction.

La courbe 1 représente les variations du pourcentage d'ions éthanóate car elle est croissante marquant la formation de cette espèce au cours de la réaction.

2-2- Les concentrations molaires des espèces acide et base conjuguées présentes dans le mélange au point d'intersection des courbes sont égales (point de demi-équivalence).

2-3-Relation existant entre les concentrations molaires de ces deux espèces et le p^H de la solution : $p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$

2-4- Une valeur approchée du p^{KA} du couple acide éthanóïque/ ions éthanóate est 4,8.

EXERCICE 11 : TITRAGE D'UNE SOLUTION DE MONOAMINE

1-Deux types de dosage souvent utilisés pour les solutions acides et bases : le dosage colorimétrique et le dosage p^H -métrique

2-L'équation-bilan de la réaction de dosage

$\text{R-NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

3-Graphiquement les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{AE} = 16,3$ ml et $p^{HE} = 6,4$

Calculons la concentration molaire C_B de la solution de monoamine

A l'équivalence : $n \text{ R-NH}_2 = n \text{ H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow C_B V_B = C_A V_A \leftrightarrow C_B = \frac{C_A.V_A}{V_B} \leftrightarrow$

$C_B = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 16,3}{25} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

4-Graphiquement le p^{KA} du couple acide/base de la solution de monoamine est 10,8

-La monoamine concernée est l'éthylamine :

5-1-Déterminons les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution, sachant que le mélange a un p^H de 11,1.

Recensement des espèces chimiques en solution : $C_2H_5NH_2$, $C_2H_5NH_3^+$, OH^- , Cl^- , H_3O^+

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} \text{ AN : } [H_3O^+] = 10^{-11,1} = 7,94 \times 10^{-12} \text{ mol/L.}$$

$$[OH^-] = 10^{p^H-14} \text{ AN : } [OH^-] = 10^{11,1-14} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V_A + V_B} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 3}{3 + 25} = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [H_3O^+] + [C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$$[C_2H_5NH_3^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [H_3O^+] \text{ or les ions } H_3O^+ \text{ sont minoritaires devant les ions } Cl^- \text{ et } OH^-$$

$$OH^- \leftrightarrow [C_2H_5NH_3^+] \approx [Cl^-] + [OH^-]$$

$$\text{AN: } [C_2H_5NH_3^+] = 2,14 \times 10^{-3} + 1,26 \times 10^{-3} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation de conservation de la matière:

$$n_0 C_2H_5NH_2 = n_s C_2H_5NH_2 + n_s C_2H_5NH_3^+ \leftrightarrow$$

$$C_B V_B = [C_2H_5NH_2] \cdot (V_A + V_B) + [C_2H_5NH_3^+] \cdot (V_A + V_B) \leftrightarrow$$

$$[C_2H_5NH_2] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - [C_2H_5NH_3^+] \text{ AN:}$$

$$[C_2H_5NH_2] = \frac{1,3 \times 10^{-2} \times 25}{3 + 25} - 3,4 \times 10^{-3} = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

5-2-La valeur du p^{KA} du couple acide/base de la monoamine

$$p^H = p^{KA} + \log\left(\frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]}\right) \leftrightarrow p^{KA} = p^H - \log\left(\frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]}\right) \text{ AN: } p^{KA} = 11,1 - \log\left(\frac{8,2 \times 10^{-3}}{3,4 \times 10^{-3}}\right) = 10,7$$

-Il y a accord avec la valeur du p^{KA} obtenue graphiquement

5-3- L'indicateur coloré qui serait le plus approprié est le Bleu de bromothymol parce que le p^{HE} appartient à sa zone de virage.

EXERCICE 12 : TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE

1-1-Calcul de la masse d'hydroxyde de sodium solide qu'il faut peser : $M = 40 \text{ g/mol}$

$$m = CVM \text{ AN : } m = 0,1 \times 0,25 \times 40 = 1 \text{ g}$$

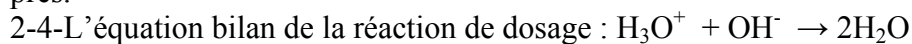
1-2-La verrerie utilisée pour cette opération : La fiole jaugée de 250ml , le verre de montre ou capsule en verre et l'entonnoir à solide.

2-1-Schéma du dispositif expérimental utilisé pour ce dosage (voir schéma de l'exercice précédent non annoté)

2-2-Décrivons brièvement le mode opératoire

On verse goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium contenue dans la burette dans celle d'acide sulfurique contenue le bécher jusqu'au changement de couleur de l'indicateur coloré. On note le volume de solution basique ainsi versé pour atteindre l'équivalence

2-3-On repérer le point d'équivalence par le virage de l'indicateur coloré à une goutte de base près.



2-5-Calcul de la concentration molaire de la solution d'acide sulfurique

$$\text{A l'équivalence : } n H_3O^+ = n OH^- \leftrightarrow 2C_a V_a = C_b V_{Be} \leftrightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2V_a} \text{ AN :}$$

$$C_a = \frac{0,1 \times 10}{2 \times 10} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-6-La solution d'acide sulfurique utilisée a été préparée à partir d'une solution commerciale dont la bouteille comporte une étiquette sur laquelle on note le pictogramme ci-contre.

2-6-1- Ce pictogramme signifie que la solution est corrosive

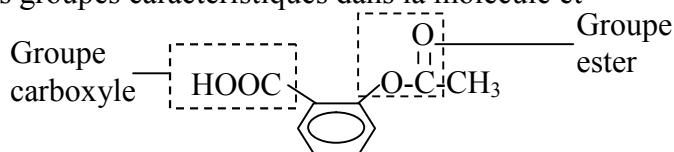
2-6-2- Deux précautions à prendre lors de l'utilisation de l'acide sulfurique :

-Porter les gants -Porter des lunettes de protection -Porter une blouse en coton.

EXERCICE 13 : TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ASPIRINE.

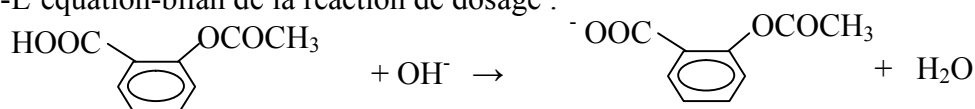
I-Première méthode

1- Identifions et nommons les groupes caractéristiques dans la molécule et Encadrons-les sur le dessin.



2- Le dosage se fait rapidement et à froid avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium pour éviter la réaction parasite de saponification

3- L'équation-bilan de la réaction de dosage :



4- Calcul du nombre de mole n_a , puis la masse m d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

A l'équivalence : $n'_a = n_b \rightarrow n_a = C_b \cdot V_{bE}$ AN : $n'_a = 1,00 \times 10^{-1} \times 11,1 \times 10^{-3} = 1,11 \times 10^{-3}$ mol

Dans 200ml de solution d'aspirine dosée, il y a $1,11 \times 10^{-3}$ mol et dans 500ml de solution d'aspirine (le comprimé a été dissous dans ce volume) il y a :

$$n_a = \frac{1,11 \times 10^{-3} \times 500}{200} = 2,775 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

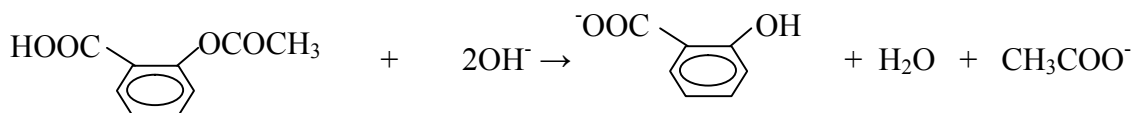
La masse d'acide qu'il y dans un comprimé est : $m = n_a \cdot M$ AN :

$$m = 2,775 \times 10^{-3} \times 180 = 0,4995 \text{ g} \approx 0,5 \text{ g}$$

-La dénomination "Aspirine 500" inscrite sur la boîte est justifiée car la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé est $0,5 \text{ g} = 500 \text{ mg}$

II-Deuxième méthode

1- L'équation bilan de la réaction qui a lieu dans l'erenmeyer



2- Calcul de la quantité n_o (exprimée en mole) d'hydroxyde de sodium placée dans l'erenmeyer avec le comprimé d'aspirine : $n_o = C_o \cdot V_o$ AN : $n_o = 2,00 \times 3,5 \times 10^{-3} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

3- L'équation bilan de la réaction qui a lieu dans le bécher lors du dosage de l'excès d'hydroxyde de sodium par le monoacide fort : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

4- Calculer la quantité n_1 (exprimée en mole) d'hydroxyde de sodium en excès dosée par l'acide fort : à l'équivalence : $n_1 = C_a \cdot V_a$ AN : $n_1 = 1,00 \times 10^{-1} \times 14,8 \times 10^{-3} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ mol}$

5- La relation entre la quantité de matière n d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé et les quantités n_o et n_1 . Soit n_2 la quantité de matière d'ion hydroxyde ayant réagi

$$\text{avec l'acide acétylsalicylique} \quad n = \frac{n_2}{2} \leftrightarrow \text{or } n_2 = n_o - n_1 \leftrightarrow n = \frac{n_o - n_1}{2}$$

5- Calcul de n , puis de la masse d'acide d'acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

$$\text{AN : } n = \frac{7 \times 10^{-3} - 1,48 \times 10^{-3}}{2} = 2,76 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{La mase : } m = n \cdot M \quad \text{AN : } m = 2,76 \times 10^{-3} \times 180 = 0,4968 \text{ g} \approx 0,5 \text{ g}$$

Le résultat obtenu est identique à celui de la question I-4

NB : Trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence : La quantité de matière d'acide est égale à celle sa base conjuguée, $p^{\text{H}1}_2 = p^{\text{K}}\text{A}$ et le p^{H} de la solution est peu sensible à la dilution et aux additions modérées de base et d'acide.

THEME 4 : CHIMIE GENERALE

CHAPITRE 10 : NOTION DE CINETIQUE CHIMIQUE

1-Définition

La cinétique est l'étude des vitesses des réactions chimiques et des facteurs qui influencent ces vitesses.

2-Exemples de réaction

2-1-Réactions rapides ou instantanées

Ce sont des réactions qui se font en un laps de temps trop court pour que nous puissions suivre l'évolution avec nos sens ou nos instruments de mesure.

Exemples : La combustion explosive du dihydrogène dans le dioxygène, les réactions de précipitation, acido-basiques et d'oxydoréduction

2-2-Réactions lentes

Ce sont des réactions qui peuvent être suivies par nos sens ou nos instruments de mesure pendant plusieurs minutes ou heures.

Exemples : la réaction de saponification, l'estérification et l'hydrolyse

2-3-Réactions lentes

Ce sont celles qui se déroulent pendant plusieurs jours ou mois. Exemple de la formation de la rouille.

3-La vitesse d'une réaction.

3-1-La vitesse de formation d'un produit P ou de disparition d'un réactif R.

3-1-1-La vitesse moyenne

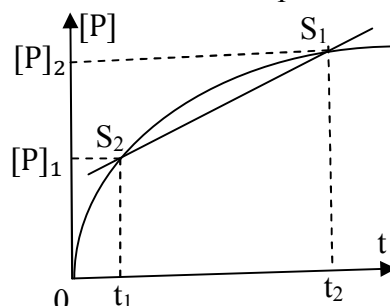
La vitesse moyenne de formation d'un produit P pendant un intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$

est : $V_m(P)_{t_1 t_2} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$ en $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ou $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$

Graphiquement c'est le coefficient directeur de la sécante ($S_1 S_2$) à la courbe $[P] = f(t)$ aux points

d'abscisses t_1 et t_2 . $V_m(P)_{t_1 t_2} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$

La courbe de formation d'un produit est toujours croissante



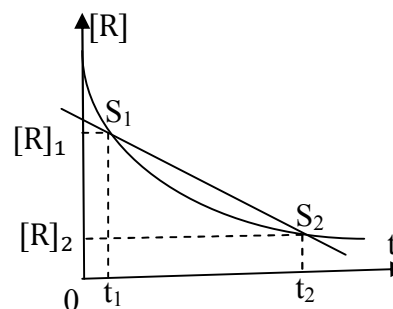
La vitesse moyenne de disparition d'un réactif R pendant un intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$

est : $V_m(R)_{t_1 t_2} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t} = - \frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1}$ en $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ou $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$

Graphiquement c'est l'opposé du coefficient directeur de la sécante ($S_1 S_2$) à la courbe $[R] = g(t)$ aux points

d'abscisses t_1 et t_2 . $V_m(R)_{t_1 t_2} = - \frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1}$

La courbe de disparition d'un réactif est toujours décroissante



Remarque : Si la courbe est celle de la variation de la quantité de matière du réactif $n_R = f(t)$ ou du produit $n_P = g(t)$ alors les vitesses moyenne de disparition du réactif ou de formation du produit s'obtiennent par les relations :

$$V_m(R)_{t_1 t_2} = - \frac{\Delta n_R}{\Delta t} = - \frac{n_{R_2} - n_{R_1}}{t_2 - t_1} \text{ en mol/min ou mol/h}$$

$V_m(P)_{t_1 t_2} = \frac{\Delta n_P}{\Delta t} = \frac{n_{P_2} - n_{P_1}}{t_2 - t_1}$ en mol/min ou mol/h. A partir de ces courbes, la vitesse moyenne volumique s'obtient par les relations :

$$V_m(R)_{t_1 t_2} = - \frac{1}{V} \frac{\Delta n_R}{\Delta t} = - \frac{1}{V} \frac{n_{R_2} - n_{R_1}}{t_2 - t_1} \text{ en mol L}^{-1} \text{min}^{-1} \text{ ou mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$$

$V_m(P)t_1t_2 = \frac{1}{V} \frac{\Delta nP}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{n_{P2}-n_{P1}}{t_2-t_1}$ en $\text{molL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ou $\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$ où V est le volume du milieu réactionnel en litre.

3-1-2-La vitesse instantanée

La vitesse de formation d'un produit P à la date t est égale à la valeur de la dérivée de la fonction

$$[P] = f(t) \text{ à cette date. } V(P)t = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_t$$

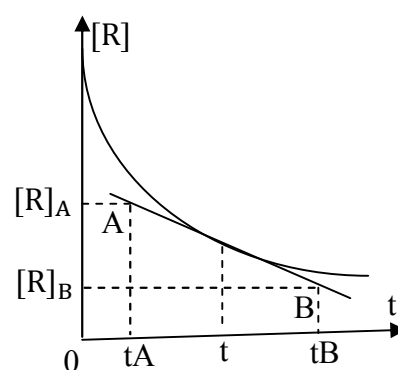
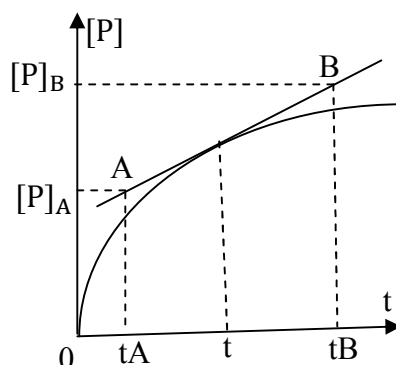
Graphiquement, c'est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ au point d'abscisse t.

$$V(P)t = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_t = \frac{[P]_B - [P]_A}{t_B - t_A} \text{ en } \text{molL}^{-1}\text{min}^{-1} \text{ ou en } \text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

La vitesse de disparition d'un réactif R est l'opposé de la dérivée de la fonction $[R] = g(t)$ à cette date.

$$V(R)t = -\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_t = -\frac{[R]_B - [R]_A}{t_B - t_A} \text{ en } \text{molL}^{-1}\text{min}^{-1} \text{ ou en } \text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

Graphiquement ; c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R] = g(t)$ au point d'abscisse t.



Remarque : Si la courbe est celle de la variation de la quantité de matière du réactif $n_R = f(t)$ ou du produit $n_P = g(t)$ alors la vitesse de disparition du réactif ou de formation du produit s'obtiennent par les relations :

$$V(R)t = -\left(\frac{dn_R}{dt}\right)_t = -\frac{n_{RB} - n_{RA}}{t_B - t_A} \text{ en mol/min ou mol/h}$$

$V(P)t = \left(\frac{dn_P}{dt}\right)_t = \frac{n_{PB} - n_{PA}}{t_B - t_A}$ en mol/min ou mol/h . A partir de ces courbes, la vitesse volumique s'obtient par les relations :

$$V(R)t = -\frac{1}{V} \left(\frac{dn_R}{dt}\right)_t = -\frac{1}{V} \frac{n_{RB} - n_{RA}}{t_B - t_A} \text{ en } \text{molL}^{-1}\text{min}^{-1} \text{ ou } \text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

$V(P)t = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_P}{dt}\right)_t = \frac{1}{V} \frac{n_{PB} - n_{PA}}{t_B - t_A}$ en $\text{molL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ou $\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$ où V est le volume du milieu réactionnel en litre.

3-2-Généralisation

Soit la réaction chimique : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Les vitesses de disparition ou de formation sont reliées entre elles :

$$\frac{V_m(A)t_1t_2}{a} = \frac{V_m(B)t_1t_2}{b} = \frac{V_m(C)t_1t_2}{c} = \frac{V_m(D)t_1t_2}{d}$$

$$\frac{V(A)t}{a} = \frac{V(B)t}{b} = \frac{V(C)t}{c} = \frac{V(D)t}{d}$$

3-3-Evolution des vitesses

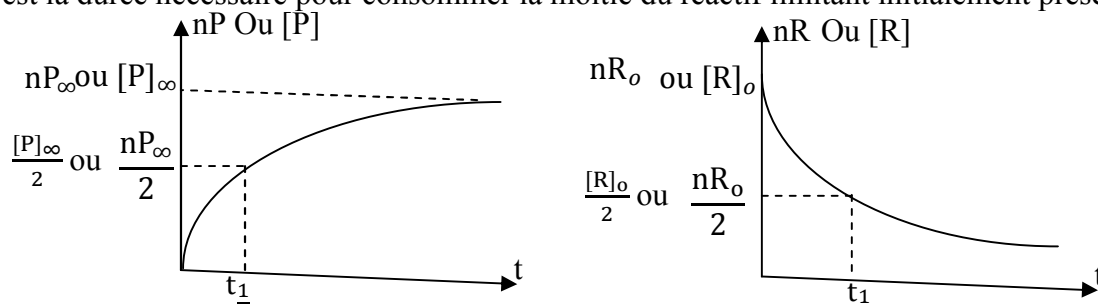
Les vitesses de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif sont grandes au début de la réaction, décroissent et s'annulent au bout d'un temps plus ou moins long marquant la fin de la réaction.

La vitesse de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif diminue toujours au cours du temps car la concentration des réactifs diminue dans le milieu réactionnel.

4-Le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$

C'est le temps au bout duquel s'est formé la moitié de la quantité maximale du produit attendu.

C'est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.



NB : Le temps de demi-réaction diminue lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel et/ou lorsqu'on utilise un catalyseur et /ou lorsqu'on augmente la concentration initiale des réactifs. Ces facteurs cinétiques augmentent la vitesse de la réaction en diminuant le temps de demi-réaction.

5-L'influence des facteurs cinétiques

5-1-Définitions

Un facteur cinétique est une grandeur susceptible de modifier la vitesse d'une réaction chimique.

Les facteurs cinétiques sont :

- La concentration initiale des réactifs
- La température
- L'emploi d'un catalyseur
- La surface de contact entre réactifs solides
- La lumière
- Le solvant

5-2-Influence de la concentration initiale des réactifs

La vitesse d'une réaction augmente avec la concentration initiale des réactifs.

5-3-Influence de la température

La vitesse d'une réaction augmente avec la température du milieu réactionnel.

Le contrôle de la température présente deux types d'application en réaction chimique :

- Le déclenchement ou l'accélération d'une réaction chimique
- Le ralentissement ou blocage d'une réaction chimique.

Quelques exemples :

*la conservation des aliments au frais

*La trempe d'une prise d'essai (refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique dont on veut arrêter l'évolution) . Son but est d'arrêter ou de bloquer la réaction.(La dilution d'une prise d'essai permet aussi d'arrêter ou de bloquer la réaction)

5-4-Influence du catalyseur

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans entrer dans son bilan. On distingue :

- La catalyse homogène dans laquelle le catalyseur et le réactif sont dans la même phase(Exemple :l'estérification catalysée par l'acide sulfurique)
- La catalyse hétérogène dans laquelle le catalyseur et le réactif ne sont pas dans la même phase (exemple : l'hydrogénation de l'acétylène catalysée par le nickel)
- La catalyse enzymatique qui est une catalyse dans laquelle le catalyseur est une enzyme.
- L'autocatalyse : type de catalyse dans laquelle la réaction chimique est catalysée par un produit.(Exemple :la réduction de l'acide oxalique par les ions permanganate catalysée par les ions manganèse)

Quelques propriétés des enzymes :

- Ils ont un rôle cinétique car agissent sur la vitesse de réaction
- Ils accélèrent l'évolution vers l'état d'équilibre dans le cas des réactions limitées

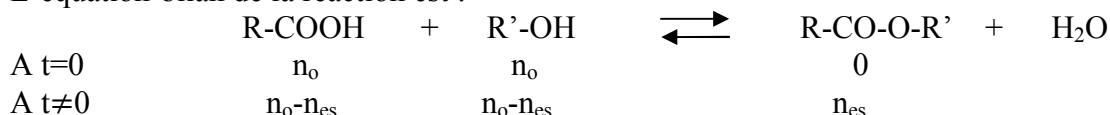
- Ils sont sélectifs
- Ils agissent en petites quantités

6-Application aux réactions d'estérification et d'hydrolyse

6-1-Etude cinétique de la réaction d'estérification

Principe :

Dans 10 tubes à essai, on met d'égales quantités d'alcool et d'acide carboxylique qu'on plonge dans l'eau glacée. A $t=0$, on plonge les tubes dans l'eau bouillante maintenus à température constante. A intervalles de temps réguliers, on retire les tubes qu'on plonge à nouveau dans l'eau glacée (trempe). Ensuite la quantité d'acide restante est titrée ou dosée par une solution d'hydroxyde de sodium. n_o =quantité de matière initiale d'acide carboxylique
L'équation-bilan de la réaction est :



$n(a)t$: quantité de matière de l'acide n'ayant pas réagi ou restante à un instant t quelconque

$n(es)t$ = quantité de matière d'ester formée à l'instant t

L'acide restant étant dosé par l'hydroxyde de sodium, alors $n(a)t = (C_b \cdot V_b)t$

Et $n(a)t = n_o - n(es)t \leftrightarrow (C_b \cdot V_b)t = n_o - n(es)t \leftrightarrow n(es)t = n_o - (C_b \cdot V_b)t$

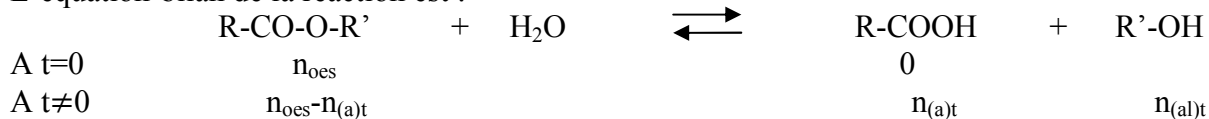
$$n(a)t = (C_b \cdot V_b)t \leftrightarrow (C_a \cdot V_a)t = (C_b \cdot V_b)t \leftrightarrow (C_a)t = \frac{(C_b \cdot V_b)t}{V_a}$$

$n(es)t = n_o - (C_b \cdot V_b)t \leftrightarrow [es]t = C_{oa} - \frac{(C_b \cdot V_b)t}{V_a}$ où C_{oa} est la concentration initiale de l'acide

6-2-Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse

Principe : Il est le même que celui de la réaction d'estérification.

L'équation-bilan de la réaction est :



n_{oes} : quantité de matière initiale d'ester et C_{oes} est la concentration initiale de l'ester

$n(a)t$: quantité de matière de l'acide formé à un instant t quelconque

$n(es)t$ = quantité de matière d'ester restante à l'instant t

L'acide formé est dosé par l'hydroxyde de sodium, alors $n(a)t = (C_b \cdot V_b)t$

Et $n(es)t = n_{oes} - n(a)t \leftrightarrow n(es)t = n_{oes} - (C_b \cdot V_b)t$

$$(C_{es} \cdot V_{es})t = C_{oes} V_{es} - (C_b \cdot V_b)t \leftrightarrow (C_{es})t = C_{oes} - \frac{(C_b \cdot V_b)t}{V_{es}}$$

$(C_{es})t$: concentration de l'ester restant à chaque instant t .

EXERCICES DU CHAPITRE 10

EXERCICE1

1-Q.C.M.

1-1-En général, une augmentation de température se traduit par :

a)une vitesse de formation d'un produit plus grande

b)Une vitesse de disparition d'un réactif plus petite

1-2-La vitesse de disparition d'un réactif dépend de la concentration :

a)des réactifs

b)des produits

1-3-En général, au cours du temps, la vitesse de formation d'un produit

a)augmente

b)reste constante

c)diminue

1-4-Lorsqu'on augmente la concentration initiale des réactifs, le temps de demi-réaction

- a)augmente
- b)reste constante
- c)diminue

5-Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est ;

- a)la température
- b)le catalyseur
- *c)sa surface de contact

2-Une réaction a pour équation-bilan : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

2-1-Donner l'expression de :

- La vitesse moyenne de disparition des ions iodure I^- entre les instants t_1 et t_2 .
- La vitesse moyenne de formation du diiode I_2 entre les instants t_1 et t_2 .
- La vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à l'instant t
- La vitesse instantanée de formation du diiode I_2 à l'instant t

2-2-Pour la même réaction, on dispose des courbes suivantes : $[I_2] = f(t)$; $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$

2-2-1-Quelle est la courbe ascendante ? La courbe descendante ?

1-2-2-Expliquer brièvement comment déterminer la vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à un instant t donné, à partir de l'une des deux courbes ci-dessus

1-3-Si on augmente la température du milieu réactionnel, comment varie la vitesse instantanée de disparition des réactifs ?

-Si on diminue la concentration initiale des réactifs, comment varie la vitesse instantanée de formation des produits ?

EXERCICE2

Pour étudier la cinétique d'une réaction de saponification, on réalise un mélange équimolaire d'ester et d'hydroxyde de sodium dans un solvant. La concentration de chaque réactif est de 5×10^{-2} mol/L à $t=0$.

1-Compléter l'équation-bilan de la réaction suivante : $R-COOR' + HO^- \rightarrow \dots\dots\dots$

2-Le mélange étant maintenu à température constante, on effectue des prises d'essai 10 cm³ de temps en temps. On dose les ions HO^- restants par l'acide chlorhydrique de concentration 10^{-2} mol/L. L'évolution du volume V_a d'acide versé à l'équivalence, en fonction du temps, est donnée dans le tableau ci-dessous :

t(min)	4	9	15	24	37	53	83	143
Va(cm ³)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

2-1-Pour chaque prélèvement, déterminer la concentration $[R - COOR']$ d'ester restant :

-Expliquer les calculs pour le premier prélèvement, puis donner les autres valeurs sous forme de tableau.

2-2-Tracer la courbe $[R - COOR'] = f(t)$

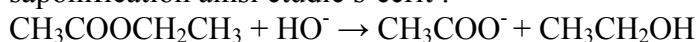
Echelle : 1cm pour 10 min et 1cm pour 2×10^{-3} mol/L

2-3-On appelle temps de-réaction $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifié

A l'aide de la courbe, déterminer le temps de-réaction $t_{1/2}$.

EXERCICE 3

A l'instant $t=0$, on réalise un mélange à volumes égaux de solutions d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium de même concentration 10^{-2} mol/L. L'équation-bilan de la réaction de saponification ainsi étudié s'écrit :



Par dosage successifs, on détermine la concentration en ions HO^- à chaque instant t . Les résultats obtenus sont donnés dans l tableau ci-dessous :

t(s)	100	200	400	700	1000
$[HO^-](10^{-3} \text{ mol/L})$	3,8	2,75	1,65	1,1	0,9

Le SOLEIL

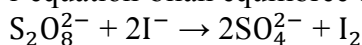
- 1-Déterminer la concentration $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ d'éthanol à chaque instant t
- 2-Tracer la courbe représentant $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = f(t)$
Echelle : 1cm pour 100s et 1cm pour 5×10^{-4} mol/L
- 3-Définir la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les instants t_1 et t_2 .
-Déterminer cette vitesse pour $t_1=150\text{s}$ et $t_2=250\text{s}$.
- 4- Définir la vitesse instantanée de formation de l'éthanol à l'instant t .
-Déterminer cette vitesse pour $t_3=200\text{s}$, puis pour $t_4=500\text{s}$.
- 5-Quelles réflexions vous suggèrent la courbe et les résultats précédents ?

EXERCICE 4

1-On étudie l'action d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sur une solution aqueuse d'iodure de potassium KI.

Quand on mélange les solutions, il apparaît progressivement une coloration jaune, due à la formation de diiode.

1-1-A l'aide des potentiels standards des couples $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- / Montrer que l'équation-bilan équilibrée de la réaction redox s'écrit dans le sens suivant :



1-2-Pour étudier la cinétique de la réaction, on mélange à la date $t=0$, un volume $V=500\text{ml}$ de la solution de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire volumique $C_1 = 0,015$ mol/L avec un volume $V= 500\text{ml}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique C_2 . Déterminer C_2 pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques.

2-A diverses dates, on effectue rapidement des prélèvements que l'on refroidit dans de la glace fondante (on réalise ainsi une trempe). On dose ensuite le diiode formé. On détermine ainsi la concentration molaire volumique du diiode à la date t du prélèvement dans le mélange réactionnel.

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

2-1-Quelle est l'utilité de la trempe ?

2-2- Tracer la courbe représentant $[\text{I}_2] = f(t)$

Echelle : 1cm pour 1mmol/L et 1cm pour 10min

2-3-Définir la vitesse volumique de formation du diiode à la date t .

Calculer sa valeur à $t=25$ min

En déduire la vitesse de disparition de l'ion iodure à la même date

2-4-Comment varie la vitesse de formation du diiode au cours du temps ? Expliquer.

2-5-Calculer la concentration molaire volumique du diiode lorsque la réaction est terminée.

2-6-Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Données : $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})=2,01\text{V}$; :

$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0,62\text{V}$

EXERCICE 5

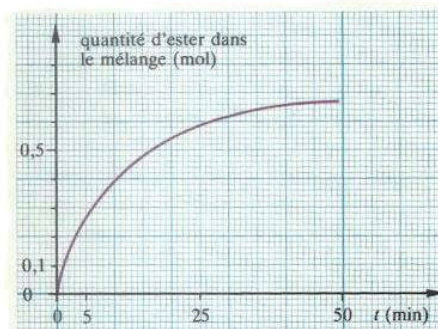
A 100°C , en présence d'un catalyseur, un mélange de 1ml de pentan-1-ol et 1 mol d'acide méthanoïque se transforme lentement. Le graphique ci-après traduit l'évolution du système.

1-Ecrire l'équation-bilan de 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-Définir la vitesse moyenne de formation de l'ester.



Le SOLEIL

- Calculer cette vitesse entre les dates $t_1=7\text{min}$ et $t_2=30\text{min}$
- 4-Définir la vitesse de formation de l'ester à un instant t .
- Calculer cette vitesse à l'instant $t=20\text{ min}$.
- Comment varie cette vitesse lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel
- 5-Tracer le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide en fonction du temps

EXERCICE1

1-Q.C.M.

1-1- a)une vitesse de formation d'un produit plus grande

1-2-a)des réactifs

1-3-c)diminue

1-4-c)diminue

5- c)sa surface de contact

2-1-L'expression de :

-La vitesse moyenne de disparition des ions iodure I^- entre les instants t_1 et t_2 .

$$V_m(I^-) = - \frac{\Delta n I^-}{\Delta t} = - \frac{(n I^-)_{t_2} - (n I^-)_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{ou} \quad V_m(I^-) = - \frac{\Delta [I^-]}{\Delta t} = - \frac{[I^-]_{t_2} - [I^-]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

-La vitesse moyenne de formation du diiode I_2 entre les instants t_1 et t_2 .

$$V_m(I_2) = \frac{\Delta n I_2}{\Delta t} = \frac{(n I_2)_{t_2} - (n I_2)_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{ou} \quad V_m(I_2) = \frac{\Delta [I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_{t_2} - [I_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

-La vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à l'instant t

$$V(S_2O_8^{2-})_t = - \left(\frac{dn S_2O_8^{2-}}{dt} \right)_t \quad \text{ou} \quad V(S_2O_8^{2-})_t = - \left(\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \right)_t$$

- La vitesse instantanée de formation du diiode I_2 à l'instant t

$$V(I_2)_t = \left(\frac{dn I_2}{dt} \right)_t \quad \text{ou} \quad V(I_2)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t$$

2-2-1- La courbe ascendante est : $[I_2] = f(t)$

La courbe descendante est : $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$

1-2-2-Explication : Tracer au point d'abscisse t , une tangente à la courbe, l'opposé à la tangente à la courbe à cette date t est la vitesse de disparition de $S_2O_8^{2-}$ à l'instant t .

1-3-Si on augmente la température du milieu réactionnel, la vitesse instantanée de disparition des réactifs augmente.

-Si on diminue la concentration initiale des réactifs, la vitesse instantanée de formation des produits diminue

EXERCICE2

1-L'équation-bilan de la réaction : $R-COOR' + HO^- \rightarrow R-COO^- + R'OH$

2-1-Pour chaque prélèvement, déterminons la concentration $[R - COOR']$ d'ester restant en expliquant les calculs pour le premier prélèvement

$[R - COOR']_t = [HO^-]_t = \frac{C_a \cdot V_a}{V}$ Pour $t=4\text{ min}$ on a $[R - COOR']_t = \frac{10^{-2} \times 44,1}{10} = 4,41 \times 10^{-2}$ mol/L. Le mélange étant équimolaire, la quantité de matière d'ions hydroxyde restante à chaque instant est égale à celle de l'ester car les deux espèces ont la même concentration.

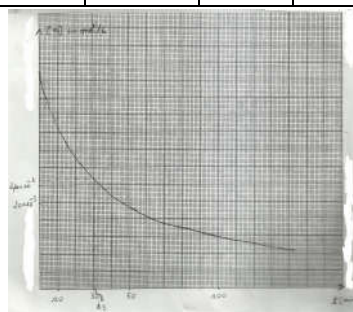
t(min)	0	4	9	15	24	37	53	83	143
$[R - COOR'] \cdot 10^{-2}$ mol/L	5	4,41	3,86	3,77	2,79	2,29	1,85	1,36	0,89

2-2-Tracé de la courbe $[R - COOR'] = f(t)$

2-3-Le temps de réaction $t_{1/2}$ s'obtient graphiquement en projetant la valeur de la moitié de la concentration initiale ($2,5 \times 10^{-2}$ mol/L) sur la courbe et en projetant sur l'axe des abscisses on obtient le temps de demi-réaction qui est de 31 minutes.

EXERCICE 3

1-Déterminons la concentration $[CH_3CH_2OH]$ d'éthanol



à chaque instant t

La concentration initiale de l'ester ou de l'ion hydroxyde est :

$C_0 = \frac{C \cdot V}{2V} = \frac{C}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ car on a effectué un mélange à volume égale des deux solutions de même concentration, le volume final a doublé.

La quantité de matière l'ion hydroxyde consommé est égale à celle de l'éthanol formé tel

que : $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = n(\text{HO}^-)_0 - n(\text{HO}^-)_t \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_t \cdot V = C_0 \cdot V - [\text{HO}^-]_t \cdot V \leftrightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_t = C_0 - [\text{HO}^-]_t$

t(s)	0	100	200	400	700	1000
$[\text{HO}^-]_t (10^{-3} \text{ mol/L})$	5	3,8	2,75	1,65	1,1	0,9
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_t (10^{-3} \text{ mol/L})$	0	1,2	2,25	3,35	3,9	4,1

2-Tracé de la courbe représentant $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = f(t)$

3-La vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les instants t_1 et t_2 se définit par la

relation : $V_m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{t_2} - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{t_1}}{t_2 - t_1}$

-Déterminons cette vitesse pour $t_1=150\text{s}$ et $t_2=250\text{s}$.

AN : $V_m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{2,55 \times 10^{-3} - 1,8 \times 10^{-3}}{250 - 150} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$

4- La vitesse instantanée de formation de l'éthanol à l'instant t se définit par la relation :

$V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} \right)_t$

-Déterminons cette vitesse :

*pour $t_3=200\text{s}$, $V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} \right)_t = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_B - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_A}{t_B - t_A}$

AN : $V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = \frac{3,9 \times 10^{-3} - 1,15 \times 10^{-3}}{440 - 40} = 6,88 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$

* pour $t_4=500\text{s}$, $V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} \right)_t = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_F - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_E}{t_F - t_E}$

$V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_t = \frac{4,6 \times 10^{-3} - 2,7 \times 10^{-3}}{900 - 130} = 2,47 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$

5- La courbe et les résultats précédents indiquent que la vitesse de formation d'un réactif diminue au cours du temps.

EXERCICE 4

1-1-Sens de l'équation-bilan étudié : Traçons le diagramme des potentiels redox : L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort et on a :

: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$

On retrouve bien le sens de l'équation proposée dans l'énoncé.

1-2-Déterminons C_2 pour un mélange équimolaire.

$n_1 = \frac{n_2}{2} \leftrightarrow C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{2} \leftrightarrow C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{2C_2}$ or $V_1 = V_2 \leftrightarrow C_2 = 2C_1$ AN: $C_2 = 2 \times 0,015$

$C_2 = 0,03 \text{ mol/L}$

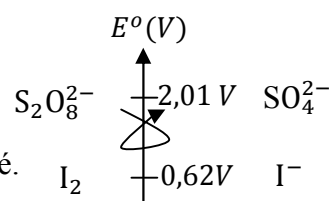
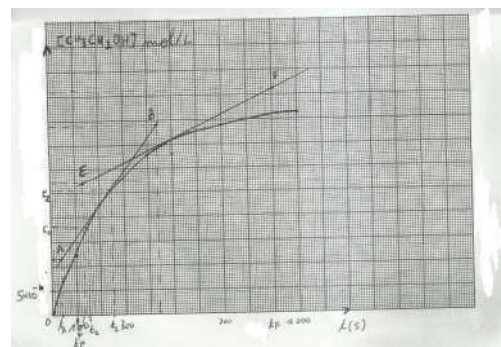
2-1-L'utilité de la trempe : Elle permet de bloquer l'évolution du mélange réactionnel.

2-2-Tracé de la courbe :

2-3-Définition de la vitesse volumique de formation du diiode à la date t.

Par définition, cette vitesse est : $V(\text{I}_2)_t = \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_t$

Déterminons sa valeur à $t=25 \text{ min}$. Pour cela, on trace la tangente à la courbe $[\text{I}_2]=f(t)$ au point d'abscisse $t=25\text{min}$ et on place deux points A et B de cette tangente dont les



coordonnées permettent de calculer la valeur du coefficient directeur qui est la vitesse

recherchée. $V(I_2)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_t = \frac{[I_2]_B - [I_2]_A}{t_B - t_A}$

$$V(I_2)_t = \frac{6,4 \times 10^{-3} - 2,3 \times 10^{-3}}{53 - 4} = 8,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La vitesse de disparition de l'ion iodure à la même date : suivant la stœchiométrie de la réaction :

$$\frac{V(I^-)_t}{2} = \frac{V(I_2)_t}{1} \leftrightarrow V(I^-)_t = 2V(I_2)_t$$

AN : $V(I^-)_t = 2 \times 8,4 \times 10^{-5} = 1,68 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

2-4- La vitesse de formation du diiode diminue au cours du temps à cause de la diminution de la concentration des réactifs.

2-5- Calculons la concentration molaire volumique C_F du

diiode lorsque la réaction est terminée : $n_{I_2} = \frac{n(S_2O_8^{2-})_{t=0}}{2} \leftrightarrow C_F(V_1 + V_2) = \frac{C_1 \cdot V_1}{2} \leftrightarrow C_F = \frac{C_1 \cdot V_1}{2(V_1 + V_2)}$ or $V_1 = V_2 \leftrightarrow C_F = \frac{C_1}{2}$ AN: $C_F = \frac{0,015}{2} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

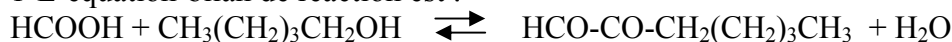
2-6- Déterminons le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Pour déterminer le temps de demi-réaction, on divise C_F par deux et on projette cette valeur sur la courbe et le temps correspondant est le temps de demi-réaction.

Donc, graphiquement : $t_{1/2} = 23 \text{ min}$.

EXERCICE 5

1- L'équation-bilan de réaction est :



2- Les caractéristiques de cette réaction sont : lente, limitée et athermique.

Le graphique met en évidence la caractéristique : limitée.

Pour t supérieur à 50 min, le système est en équilibre, la réaction évolue dans aucun sens.

3- Définition de la vitesse moyenne de formation de l'ester. Elle se définit par la relation :

$$V_m(\text{es}) = \frac{\Delta n_{\text{es}}}{\Delta t} \text{ ou } V_m(\text{es}) = \frac{(n_{\text{es}})_{t_2} - (n_{\text{es}})_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

- Calculons cette vitesse entre les dates

$$t_1 = 7 \text{ min et } t_2 = 30 \text{ min}$$

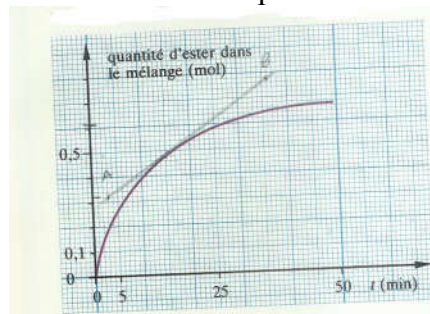
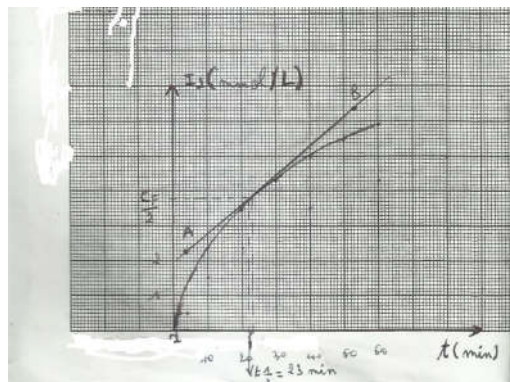
$$V_m(\text{es}) = \frac{(n_{\text{es}})_{t_2} - (n_{\text{es}})_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ AN : } V_m(\text{es}) = \frac{0,62 - 0,32}{30 - 7} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$$

4- Définition de la vitesse de formation de l'ester à un instant t . $V(\text{es})_t = \left(\frac{dn_{\text{es}}}{dt}\right)_t$

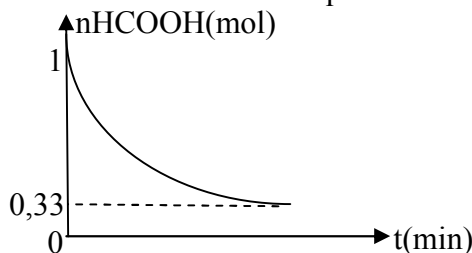
- Calculer cette vitesse à l'instant $t = 20 \text{ min}$.

$$V(\text{es})_t = \left(\frac{dn_{\text{es}}}{dt}\right)_t = \frac{(n_{\text{es}})_B - (n_{\text{es}})_A}{t_B - t_A} \text{ AN : } V(\text{es})_t = \frac{0,78 - 0,32}{36 - 3} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$$

- Cette vitesse augmente lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel



5- Traçons le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide en fonction du temps



CHAPITRE 11 : LES NIVEAUX D'ENERGIE DES ATOMES

1-GENERALITES SUR LES SPECTRES ATOMIQUES

1-1-Définition

Le spectre d'une lumière est l'ensemble des radiations observées sur un écran issues de sa spectroscopie.

La raie est l'image de la fente source du spectrographe suivant la longueur d'onde émise ou absorbée.

Le spectre de la lumière blanche est continu car il est formé d'une suite continue de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. Le spectre est discontinu lorsque les bandes brillantes sont séparées de bandes sombres.

Etablir le spectre d'une lumière revient à la décomposer en ses différentes radiations monochromatiques ou couleurs. Le dispositif qui permet d'obtenir le spectre d'une lumière est appelée spectroscopie. On distingue deux types de spectres atomiques : le spectre d'émission et le spectre d'absorption.

1-2-Le spectre d'émission

L'atome excité (sous haute température) se désexcite en émettant une lumière dont la spectroscopie fournit un spectre d'émission. A chaque raie correspond une radiation monochromatique de longueur d'onde λ bien déterminée.

1-3-Le spectre d'absorption

Lorsque les corps sont irradiés, ils absorbent certaines radiations de la lumière incidente. La spectroscopie de la lumière émergente fournit le spectre d'absorption. Ce spectre présente des raies brillantes correspondant aux radiations non absorbées séparées par les raies sombres caractéristiques des radiations absorbées.

2-Interprétation des spectres atomiques. Postulats de Bohr.

Ils reposent sur le modèle planétaire de l'atome dans lequel les électrons décrivent une orbite autour du noyau.

2-1-Premier postulat

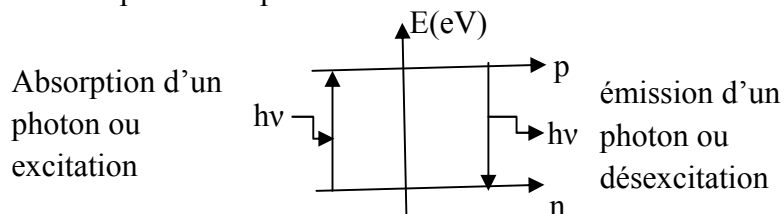
L'énergie d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées appelées niveaux d'énergie, formant une suite discontinue ; on dit qu'elle est quantifiée (elle ne peut pas prendre n'importe quelle valeur)

L'état fondamental est l'état correspondant à l'énergie atomique la plus faible ou minimale. C'est l'état le plus stable.

L'état excité correspond à l'énergie atomique supérieure à celle d'un atome à l'état fondamental.

L'état ionisé est l'état correspondant à l'énergie atomique nulle. L'électron n'est plus lié à l'atome et l'atome est ionisé.

L'émission ou l'absorption d'un photon se fait lors de la transition d'un niveau d'énergie à un autre.



A l'émission, $\Delta E = E_n - E_p < 0$: Le système cède de l'énergie et se désexcite en émettant un photon de longueur d'onde λ et de fréquence ν .

$$|\Delta E| = h\nu \rightarrow |E_n - E_p| = h\nu \rightarrow E_p - E_n = h\nu \leftrightarrow E_p - E_n = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Le SOLEIL

A l'absorption, $\Delta E = E_p - E_n > 0$: Le système reçoit de l'énergie en absorbant un photon de longueur d'onde λ et de fréquence ν et se trouve excité. $E_p - E_n = h\nu \leftrightarrow E_p - E_n = \frac{hc}{\lambda}$ où h est la constante de Planck et C la célérité de la lumière.

2-2-2-1-Premier postulat

Une transition est le passage d'un niveau d'énergie à un autre. Les variations d'énergie de l'atome sont quantifiées c'est à dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs bien précises.

3-Application à l'atome d'hydrogène.

La valeur du niveau d'énergie d'un atome d'hydrogène est donnée par la relation :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^* \quad E_0 = 13,6 \text{ eV} = \text{valeur de référence associée à l'état fondamental et}$$

n =nombre quantique principal. $1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19}\text{J}$

$$E_1 = -13,6\text{eV} \quad E_2 = -\frac{13,6}{4} = -2,44\text{eV} \quad E_3 = -\frac{13,6}{9} = -1,51\text{eV} \quad E_4 = -\frac{13,6}{16} = -0,85\text{eV}$$

Le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène est le suivant :

Pour $n=1 \rightarrow E_1 = -13,6\text{eV}$ l'atome d'hydrogène est dans son état fondamental.

Pour $n=\infty \rightarrow E_\infty = 0$ l'atome d'hydrogène est à l'état ionisé.

Pour $1 < n < \infty$, l'atome d'hydrogène est à l'état excité

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut à l'atome pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.

La valeur de l'énergie d'ionisation de l'atome

d'hydrogène est : $E_i = E_\infty - E_1 \leftrightarrow E_i = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ arrive sur un atome

d'hydrogène à l'état fondamental :

-Si $E_i \leq h\nu$ alors le photon est absorbé et l'atome est ionisé.

-Si $E_i > h\nu$ alors le photon n'est absorbé que si $h\nu$ correspond à l'énergie d'une transition possible entre deux niveaux d'énergie $1 \rightarrow p$ avec $p \in \mathbb{N}^* - \{1\}$. L'atome sera dans un état excité de niveau p .

Démonstration :

L'énergie du photon est $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ Cette énergie correspondrait à celle de la transition

d'énergie $1 \rightarrow p$ tel que : $E = E_p - E_1 \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} - (-E_0) \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} + E_0 \leftrightarrow E - E_0 = -\frac{E_0}{p^2}$

$$\frac{E_0}{p^2} = E_0 - E \leftrightarrow p^2 = \frac{E_0}{E_0 - E} \leftrightarrow p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E}} \quad \text{NB : } E \text{ et } E_0 \text{ ayant la même unité}$$

Si $p \in \mathbb{N}^* - \{1\}$ alors le photon sera absorbé et l'atome d'hydrogène sera à l'état excité de niveau p .

Si $n \notin \mathbb{N}^* - \{1\}$ c'est n'est pas un nombre entier alors le photon ne sera pas absorbé.

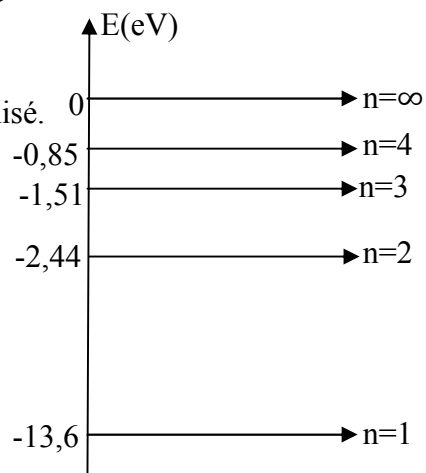
Lorsqu'un électron d'énergie cinétique E_c heurte un atome d'hydrogène, alors :

-Si $E_i \leq E_c$ alors l'atome est ionisé ou peut prendre tous les états excités possibles.

-Si $E_i > E_c$ alors l'atome n'est excité que si E_c supérieure ou égale à l'énergie d'une

transition possible entre deux niveaux d'énergie $1 \rightarrow p$ avec $p \in \mathbb{N}^* - \{1\}$; $p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E_c}}$ et l'atome

peut être dans tous les états excités du niveau 2 au niveau p .



Pour une transition $p \rightarrow n$ correspondant à une désexcitation, l'énergie E libérée par l'atome d'hydrogène est donnée par la relation : $E = E_n - E_p = -\frac{E_0}{n^2} - (-\frac{E_0}{p^2}) = -\frac{E_0}{n^2} + \frac{E_0}{p^2}$

$= E_0(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}) \leftrightarrow E < 0$ La longueur d'onde de la radiation émise est donnée par la

relation : $h\nu = |E| \leftrightarrow \frac{h \cdot c}{\lambda} = E_0(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}) \leftrightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc}(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2})$ avec $R_H = \frac{E_0}{hc} \leftrightarrow$

$\frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2})$ avec $R_H =$ constante de Rydberg $= 1,0956 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

le spectre de l'atome d'hydrogène comporte des raies correspondant à toutes les transitions $p \rightarrow n$ possibles.

L'ensemble de toutes les transitions correspondant au retour au même niveau n constitue le spectre des raies.

Pour $n=1$, on a la série de Lyman : $p \rightarrow 1$

Les raies correspondent à toutes les transitions relatives au retour des états excités vers l'état fondamental. Les raies appartiennent au domaine de l'ultraviolet. Les longueurs d'onde sont

obtenues par la relation : $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc}(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{p^2})$ $p \geq 2$

L'énergie maximale du photon émis(de fréquence maximale et de longueur d'onde minimale) correspond à la transition de l'infini vers 1 : $\infty \rightarrow 1$

$E_{max} = |E_1 - E_\infty| = E_0 \leftrightarrow E_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} \leftrightarrow \lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{E_0}$ avec E_0 en joules et λ_{min} en mètres

$E_{max} = h\nu_{max} \leftrightarrow E_0 = h\nu_{max} \leftrightarrow \nu_{max} = \frac{E_0}{h}$ avec E_0 en joules et ν_{max} en hertz

L'énergie minimale du photon émis(de fréquence minimale et de longueur d'onde maximale) correspond à la transition du niveau 2 vers 1 : $2 \rightarrow 1$

$E_{min} = |E_1 - E_2| = E_2 - E_1 = -\frac{E_0}{2^2} - (-\frac{E_0}{1^2}) = -\frac{E_0}{4} + E_0 = \frac{3E_0}{4} \leftrightarrow E_{min} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{max}} \leftrightarrow \frac{3E_0}{4} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{max}}$

$\lambda_{max} = \frac{4h \cdot c}{3E_0}$ avec E_0 en joules et λ_{max} en mètres

$E_{min} = h\nu_{min} \leftrightarrow \frac{3E_0}{4} = h\nu_{min} \leftrightarrow \nu_{min} = \frac{3E_0}{4h}$ avec E_0 en joules et ν_{min} en hertz

Pour $n=2$, on a la série de Balmer : $p \rightarrow 2$

Les raies correspondent à toutes les transitions relatives au retour sur le niveau 2. Elles appartiennent au domaine de l'infrarouge. Les longueurs d'onde sont obtenues par la

relation : $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc}(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2})$ $p \geq 3$

L'énergie maximale du photon émis(de fréquence maximale et de longueur d'onde minimale) correspond à la transition de l'infini vers 2 : $\infty \rightarrow 2$

$E_{max} = |E_2 - E_\infty| = E_\infty - E_2 \leftrightarrow 0 - (-\frac{E_0}{2^2}) = \frac{E_0}{2^2} = \frac{E_0}{4} \leftrightarrow E_{max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} \leftrightarrow \frac{E_0}{4} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} \leftrightarrow$

$\lambda_{min} = \frac{4h \cdot c}{E_0}$ avec E_0 en joules et λ_{min} en mètres

$E_{max} = h\nu_{max} \leftrightarrow \frac{E_0}{4} = h\nu_{max} \leftrightarrow \nu_{max} = \frac{E_0}{4h}$ avec E_0 en joules et ν_{max} en hertz

L'énergie minimale du photon émis(de fréquence minimale et de longueur d'onde maximale) correspond à la transition du niveau 3 vers 2 : $3 \rightarrow 2$

$E_{min} = |E_2 - E_3| = E_3 - E_2 = -\frac{E_0}{3^2} - (-\frac{E_0}{2^2}) = -\frac{E_0}{9} + \frac{E_0}{4} = \frac{5E_0}{36} \leftrightarrow E_{min} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{max}} \leftrightarrow \frac{5E_0}{36} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{max}}$

$$\lambda_{max} = \frac{36h.c}{5E_o} \text{ avec } E_o \text{ en joules et } \lambda_{max} \text{ en mètres}$$

$$E_{min} = h\nu_{min} \leftrightarrow \frac{5E_o}{36} = h\nu_{min} \leftrightarrow \nu_{min} = \frac{5E_o}{36h} \text{ avec } E_o \text{ en joules et } \nu_{max} \text{ en hertz}$$

Pour n=3, on a la série de Paschen : p→3

Les raies correspondent à toutes les transitions relatives au retour sur le niveau 3. Elles appartiennent au domaine de l'infrarouge. Les longueurs d'onde sont obtenues par la relation : $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_o}{hc} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ $p \geq 4$

Pour n=4, on a la série de Brackett : p→4

Les raies correspondent à toutes les transitions relatives au retour sur le niveau 4. Elles appartiennent au domaine de l'infrarouge. Les longueurs d'onde sont obtenues par la relation : $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_o}{hc} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ $p \geq 5$

Pour n=5, on a la série de Pfund : p→5

Les raies correspondent à toutes les transitions relatives au retour sur le niveau 5. Elles appartiennent au domaine de l'infrarouge. Les longueurs d'onde sont obtenues par la relation : $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_o}{hc} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ $p \geq 6$

NB : Pour $\lambda < 400\text{nm}$ les radiations appartiennent au domaine de l'ultraviolet

Pour $400\text{nm} < \lambda < 750\text{nm}$ les radiations appartiennent au domaine du visible

Pour $\lambda > 750\text{nm}$ les radiations appartiennent au domaine de l'infrarouge

EXERCICES DU CHAPITRE 11

Données : $h =$ constante de Planck $= 6,63 \times 10^{-34} \text{J.S.}$

Célérité de la lumière $= c = 3 \times 10^8 \text{m/S}$

$1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{J}$

EXERCICE 1

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont données par la relation : $E_n = - \frac{E_o}{n^2}$ avec

$n \in \mathbb{N}^*$, E en eV et n , nombre quantique principal.

1-Définir : transition, photon, état fondamental

2-Donner la valeur de l'énergie correspondant à l'état fondamental.

3-Une transition se fait du niveau 4 au niveau 2.

3-1-Calculer la variation de l'énergie du système

3-2-Y a-t-il absorption ou émission d'un photon ? Justifier.

3-3-Quelle est l'énergie du photon émis ? Calculer sa longueur d'onde.

4-L'atome d'hydrogène est à l'état fondamental.

4-1-Calculer la plus grande longueur d'onde des radiations qu'il peut absorber ?

4-2-A quel domaine spectral appartient cette radiation ?

5-Sachant que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est 13,6 eV ; on envoie sur des atomes d'hydrogène, pris à l'état fondamental, différents photons d'énergie respectives :

8,2eV ; 10,2eV ; 13,6eV ; 14,6V.

-Quels sont les photons qui peuvent être absorbés et quel est l'état final du système ?

EXERCICE 2

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont données par la relation : $E_n = - \frac{E_o}{n^2}$ avec

$n \in \mathbb{N}^*$, E en eV et n , nombre quantique principal.

1- Qu'appelle-t-on niveau d'énergie quantifiée ?

Le SOLEIL

2-Définir et calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

3-Calculer l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau $n=1$ à son premier niveau excité $n=2$?

4-L'atome d'hydrogène précédemment excité revient à l'état fondamental $n=1$ avec émission d'une onde lumineuse. Quelle est sa longueur d'onde ?

5-Etablir la relation littérale donnant la fréquence des ondes lumineuses lorsqu'un atome d'hydrogène préalablement excité passe de son niveau $n > 2$ à un niveau d'énergie $n=2$. Calculer la plus grande longueur des ondes émises dans ce cas.

EXERCICE 3

Les différents niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } E_0 \text{ en eV}$$

1-Que représente E_0 ?

2-Calculer : $E_1, E_2, E_3, E_4, E_\infty$

Sur papier millimétré, représenter le schéma classique du diagramme de ces niveaux d'énergie. Echelle : 1cm pour 1eV

3-Calculer l'énergie minimale, en eV et en J, qu'il faut fournir à un atome d'hydrogène pour l'ioniser.

4-Quelle est la plus petite longueur d'onde λ_{\min} des différentes raies spectrales que peut émettre l'atome d'hydrogène excité ?

5-Représenter par des flèches, sur le diagramme, les transitions correspondant au retour des différentes raies d'émission de la série de Balmer.

En déduire la longueur λ_2 la plus courte, et la longueur d'onde λ_3 la plus grande de la série de Balmer.

EXERCICE 4

Le diagramme ci-contre représente les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène :

1-Donner les longueurs d'onde de trois raies qu'il faut émettre lors de la désexcitation du niveau $n=3$ vers le niveau fondamental

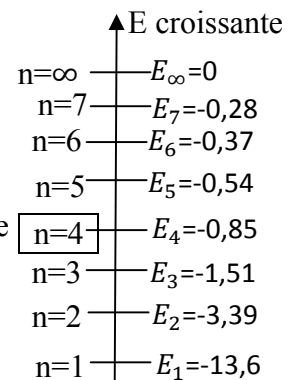
2-Un ion H^+ absorbe un l'électron d'énergie cinétique 0,4eV. L'atome formé se désexcite vers le niveau 2.

Calculer l'énergie de cette transition

3-Un gaz d'hydrogène atomique est porté à la température 2500K.

On suppose les atomes de H dans leur état fondamental. Parmi

Les photons dont on donne les énergies, quels sont ceux qui sont susceptibles d'être absorbés par les atomes ?



Photons	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
E(eV)	8,5	10,21	13,23	13,4	14,5

EXERCICE 5

Les différents niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_n = -\frac{2,176 \times 10^{-19}}{n^2} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } E_n \text{ en joules ; } E_0 = 2,176 \times 10^{-19} \text{ J ; } hc = 1,986 \times 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}$$

1-Calculer, en nanomètres, les longueurs d'onde des radiations émises lors des transitions du niveau E_3 au niveau E_1 (longueur d'onde λ_3) ; du niveau E_2 au niveau E_1 (longueur d'onde λ_2) ; puis du niveau E_3 au niveau E_2 (longueur d'onde λ_1)

2-Une ampoule électrique contient du gaz renfermant les atomes portés à 2800K. Les atomes sont dans leur état fondamental. Une lumière constituée des radiations ($\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1$) traverse ce gaz. Quelles sont les radiations absorbées par ce gaz ? Justifier.

- 3-Sur l'ampoule précédente, on envoie une radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda' = 76 \text{ nm}$
- 3-1-Calculer en eV l'énergie des photons
- 3-2-Montrer que l'atome peut être ionisé
- 3-3-Calculer, en faisant un bilan d'énergie, l'énergie cinétique acquise par l'électron en admettant que celle de l'ion formé est nulle.
- 4-Un électron d'énergie cinétique 11 eV vient frapper un atome d'hydrogène. Quelles transitions peut provoquer cet électron ?

CORRECTION DES EXERCICES DU CHAPITRE 11

EXERCICE 1

1-Définition : Transition : Passage d'un niveau d'énergie à un autre

Photon : Particule de masses et de charge nulles se déplaçant à la vitesse de la lumière

Etat fondamental : Etat correspondant à l'énergie la plus basse de l'atome

2-La valeur de l'énergie correspondant à l'état fondamental est : $E_1 = -\frac{E_0}{1^2} = -\frac{13,6}{1}$

$$\leftrightarrow E_1 = -13,6 \text{ eV}.$$

3-1-Calculons la variation de l'énergie du système lors de la transition $4 \rightarrow 2$

$$E = E_2 - E_4 = \left(-\frac{E_0}{2^2}\right) - \left(-\frac{E_0}{4^2}\right) = \left(-\frac{E_0}{4}\right) - \left(-\frac{E_0}{16}\right) = -\frac{4E_0}{16} + \frac{E_0}{16} = -\frac{3E_0}{16}$$

$$\text{AN : } E = -\frac{3 \times 13,6}{16} = -2,55 \text{ eV}.$$

3-2-Il y a émission d'un photon parce que $E < 0$

3-3-L'énergie du photon émis est $E' = |E| = 2,55 \text{ eV}$

$$\text{Sa longueur d'onde est : } E' = \frac{h \cdot c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E'} \quad \text{AN : } \lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2,55 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 4,88 \times 10^{-7} \text{ m}$$

4-L'atome d'hydrogène est à l'état fondamental.

4-1-La plus grande longueur d'onde des radiations qu'il peut absorber correspond à la

$$\text{transition } 1 \rightarrow 2 \text{ donc : } E_2 - E_1 = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \leftrightarrow \left(-\frac{E_0}{2^2}\right) - \left(-\frac{E_0}{1^2}\right) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \leftrightarrow -\frac{E_0}{4} + E_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \leftrightarrow$$

$$\frac{3E_0}{4} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \leftrightarrow \lambda_{\max} = \frac{4h \cdot c}{3E_0} \quad \text{AN : } \lambda_{\max} = \frac{4 \times 6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3 \times 13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

4-2-Cette radiation appartient au domaine de l'ultra-violet.

5-Les photons d'énergie 13,6 eV et 14,6 eV sont absorbés et l'atome est ionisé (leur énergie est supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation).

Les photons d'énergie 8,2 eV et 10,2 eV ne sont absorbés que s'ils permettent une transition

$$1 \rightarrow p \text{ avec } p \in \mathbb{N}^* \text{ Avec } p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E}}$$

Pour $E = 10,2 \text{ eV}$ $p = \sqrt{\frac{13,6}{13,6 - 10,2}} = 2$ donc ce photon est absorbé et l'atome est dans l'état excité de niveau 2.

Pour $E = 8,2 \text{ eV}$ $p = \sqrt{\frac{13,6}{13,6 - 8,2}} = 1,58 \notin \mathbb{N}^*$ donc ce photon n'est absorbé et l'atome reste à l'état fondamental.

EXERCICE 2

1-On appelle niveau d'énergie quantifiée, les niveaux d'énergie qui ne peuvent avoir que des valeurs bien précises

2-Définition de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : c'est la valeur minimale de l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.

Calcul de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :

$$E_i = E_\infty - E_1 \leftrightarrow E_i = [0 - (-13,6)] = 13,6 \text{ eV}$$

3-Calcul de l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau $n=1$ à son premier niveau excité $n=2$

$$E_{Cmin} = E_2 - E_1 = \left(-\frac{E_0}{2^2}\right) - \left(-\frac{E_0}{1^2}\right) = -\frac{E_0}{4} + E_0 = \frac{3E_0}{4} \quad \text{AN : } E_{Cmin} = \frac{3 \times 13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}}{4} = 1,63 \times 10^{-18} \text{ J}$$

4- En revenant à l'état fondamental, l'énergie du photon émis $E = E_{Cmin}$ et on obtient ainsi sa

$$\text{longueur d'onde : } \leftrightarrow E_{Cmin} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E_{Cmin}} \quad \text{AN : } \lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1,63 \times 10^{-18}} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

5-Etablissons la relation littérale donnant la fréquence des ondes lumineuses lorsqu'un atome d'hydrogène préalablement excité passe de son niveau $n > 2$ à un niveau d'énergie $n=2$.

$$h\nu = |E| \text{ avec } E = E_2 - E_p = -\frac{E_0}{2^2} - \left(-\frac{E_0}{p^2}\right) = -\frac{E_0}{4} + \frac{E_0}{p^2} = E_0 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{4}\right) \leftrightarrow$$

$$h\nu = \left|E_0 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{4}\right)\right| \leftrightarrow h\nu = E_0 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2}\right) \leftrightarrow h\nu = E_0 \left(\frac{p^2 - 4}{4p^2}\right) \leftrightarrow \nu = \frac{E_0(p^2 - 4)}{4hp^2}$$

Calcul de la plus grande longueur des ondes émises dans ce cas, il s'agit de la transition

$$3 \rightarrow 2. \quad \nu = \frac{E_0(p^2 - 4)}{4hp^2} \leftrightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{E_0(p^2 - 4)}{4hp^2} \text{ avec } p=3 \leftrightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{E_0(3^2 - 4)}{4h \cdot 3^2} \leftrightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{E_0(9 - 4)}{36h} \leftrightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{5E_0}{36h}$$

$$\lambda = \frac{36hc}{5E_0} \quad \text{AN : } \lambda = \frac{36 \times 6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{5 \times 13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 6,58 \times 10^{-7} \text{ m}$$

EXERCICE 3

1- E_0 représente la valeur de référence associée à l'état fondamental

$$2\text{-Calcul de : } E_1 = -\frac{E_0}{1^2} = -E_0 = -13,6 \text{ eV.} \quad E_2 = -\frac{E_0}{2^2} = -\frac{E_0}{4} = -\frac{13,6}{4} = -3,4 \text{ eV}$$

$$E_3 = -\frac{E_0}{3^2} = -\frac{13,6}{9} = -1,51 \text{ eV}$$

$$E_4 = -\frac{E_0}{4^2} = -\frac{13,6}{16} = -0,85 \text{ eV}$$

$$E_5 = -\frac{E_0}{5^2} = -\frac{13,6}{25} = -0,54 \text{ eV}$$

$$E_\infty = 0$$

Sur papier millimétré, représentons le schéma classique du diagramme de ces niveaux d'énergie. Echelle : 1cm pour 1eV

3-Calculons l'énergie minimale, en eV et en J, qu'il faut fournir à un atome d'hydrogène pour l'ioniser. $E_i = E_\infty - E_1 \leftrightarrow$

$$E_i = [0 - (-13,6)] \times 1,6 \times 10^{-19} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

4-la plus petite longueur d'onde λ_{min} des différentes raies spectrales que peut émettre l'atome d'hydrogène excité correspond à la

$$\text{transition } \infty \rightarrow 1 \quad \frac{1}{\lambda_{min}} = \frac{E_0}{hc} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{p^2}\right) \text{ ici } p=\infty \leftrightarrow \frac{1}{p} = 0 \leftrightarrow$$

$$\frac{1}{\lambda_{min}} = \frac{E_0}{hc} \frac{1}{1^2} \leftrightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{E_0} \quad \text{AN :}$$

$$\lambda_{min} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 9,14 \times 10^{-8} \text{ m}$$

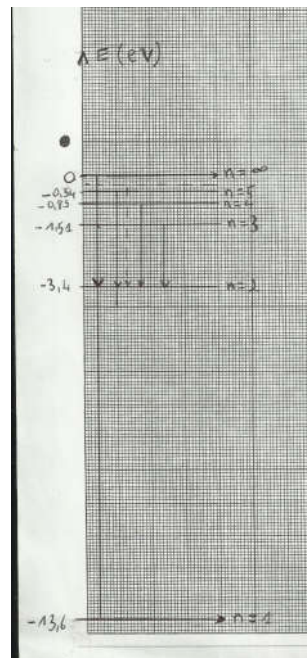
5-Représentations par des flèches, sur le diagramme, les transitions correspondant au retour des différentes raies d'émission de la série de Balmer.

La longueur λ_3 la plus grande de la série de Balmer correspond à la transition $3 \rightarrow 2$

$$\frac{hc}{\lambda_3} = |E_2 - E_3| \leftrightarrow \frac{hc}{\lambda_3} = E_3 - E_2 \leftrightarrow \lambda_3 = \frac{hc}{E_3 - E_2}$$

$$\text{AN : } \lambda_3 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 3,4) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 6,58 \times 10^{-7} \text{ m}$$

La longueur d'onde λ_2 la plus courte de la série de Balmer correspond à la transition : $\infty \rightarrow 2$:



$$\frac{h.c}{\lambda_2} = |E_2 - E_\infty| \leftrightarrow \frac{h.c}{\lambda_3} = E_\infty - E_2 \leftrightarrow \lambda_2 = \frac{h.c}{E_\infty - E_2} \text{ AN : } \lambda_2 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(0+3,4) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 3,66 \times 10^{-7} \text{ m}$$

EXERCICE 4

1- Les longueurs d'onde de trois raies émises lors de la désexcitation du niveau $n=3$ vers le niveau fondamental sont :

- Transition $3 \rightarrow 1 (\lambda_1)$

$$\lambda_1 = \frac{h.c}{E_3 - E_1} \text{ AN : } \lambda_1 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 13,6) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,03 \times 10^{-7} \text{ m}$$

- Transition $3 \rightarrow 2 (\lambda_2)$: $\lambda_2 = \frac{h.c}{E_3 - E_2} \text{ AN : } \lambda_2 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 3,39) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 6,61 \times 10^{-7} \text{ m}$

- Transition $2 \rightarrow 1 (\lambda_3)$: $\lambda_3 = \frac{h.c}{E_2 - E_1} \text{ AN : } \lambda_3 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-3,39 + 13,6) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m}$

2- Calculons l'énergie de cette transition : $\infty \rightarrow 2$: $E = E_2 - E_\infty = (-3,39) - (0) = 3,39 \text{ eV}$

3- Les photons qui sont susceptibles d'être absorbés par les atomes sont :

- Le photon de fréquence ν_2 car son énergie correspond à celle de la transition $1 \rightarrow 2$

- Le photon de fréquence ν_3 car son énergie correspond à celle de la transition $1 \rightarrow 6$

- Le photon de fréquence ν_5 car son énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation

EXERCICE 5

1- Calculons, en nanomètres, les longueurs d'onde des radiations émises lors des transitions :

- Du niveau E_3 au niveau E_1 (longueur d'onde λ_3) ;

$$\lambda_3 = \frac{h.c}{E_3 - E_1} \text{ AN : } \lambda_3 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 13,6) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 102,82 \text{ nm}$$

- Du niveau E_2 au niveau E_1 (longueur d'onde λ_2) ;

$$\lambda_2 = \frac{h.c}{E_2 - E_1} \text{ AN : } \lambda_2 = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-3,39 + 13,6) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 121,76 \text{ nm}$$

- Du niveau E_3 au niveau E_2 (longueur d'onde λ)

$$\lambda = \frac{h.c}{E_3 - E_2} \text{ AN : } \lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 3,39) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 661,23 \text{ nm}$$

2- Les radiations absorbées par ce gaz sont : les radiations de longueur d'onde λ_3 et λ_2 car permettent respectivement les transitions des niveaux $1 \rightarrow 3$ et $1 \rightarrow 2$.

3-1- Calculons en eV l'énergie des photons : $E = \frac{h.c}{\lambda}$ AN : $E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{76 \times 10^{-9} \times 1,6 \times 10^{-19}} = 16,36 \text{ eV}$

3-2- L'atome peut être ionisé car l'énergie du photon est supérieure à l'énergie d'ionisation.

3-3- Calculons, en faisant un bilan d'énergie, l'énergie cinétique acquise par l'électron en admettant que celle de l'ion formé est nulle.

$$E = E_i + E_c \rightarrow E_c = E - E_i \text{ AN : } E_c = 16,36 - 13,6 = 2,76 \text{ eV}$$

4- Les transitions que cet électron peut provoquer :

Calculer les énergies des transitions :

$1 \rightarrow 2$: $E_{12} = E_2 - E_1 = -3,39 + 13,6 = 10,21 \text{ eV} < 11 \text{ eV}$ donc cet électron peut provoquer la transition du niveau 1 au niveau 2

$1 \rightarrow 3$: $E_{13} = E_3 - E_1 = -1,51 + 13,6 = 12,09 \text{ eV} > 11 \text{ eV}$ Il ne peut plus provoquer une autre transition.

THEME 5- LES SUJETS D'EXAMEN EXAMEN BLANC DU COSTI MAI 2013

EXERCICE-1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées

1-1-La réaction d'un chlorure d'acyle sur une amine primaire conduit à : i) un ester ii) une amide iii) un carboxylate d'alkyl ammonium.

1-2-L'hydratation d'un alcène conduit à un seul produit :

i) Par respect de la règle de Markovnikov ii) Parce que l'alcène est dissymétrique iii) Parce que l'alcène est symétrique.

1-3-La réaction d'un halogénure d'alcane sur une amine met en évidence la propriété :

i) basique des amines ii) nucléophile des amines iii) électrophile des amines.

2-Nommer les composés chimiques suivants : 2-1- $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

2-3- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$

3-Dans un ballon de 250 ml, on introduit avec précaution 200 cm³ d'une solution aqueuse de soude de concentration 400g/l, 11 ml d'huile alimentaire constituée uniquement d'oléine, 10 cm³ d'éthanol et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux le mélange durant 30 minutes. Ensuite, on verse le mélange dans une solution saturée de chlorure de sodium pour effectuer le relargage. Une filtration est réalisée, puis le savon obtenu est séché.

3-1-Donner les rôles du chauffage et du reflux ?

3-2-Donner le but du relargage.

3-3-Ecrire l'équation de la saponification de l'oléine

3-4-Calculer la masse maximale de savon sec que l'on peut espérer obtenir.

4-L'hydratation d'un alcène ramifié à cinq atomes de carbone conduit à deux composés A et B. B par oxydation ménagée en solution aqueuse conduit à un composé D qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H et qui est sans action sur le réactif de Tollens.

L'oxydation ménagée de A en présence d'air en défaut et du cuivre incandescent conduit à un composé C qui donne avec la liqueur de Fehling un précipité rouge brique.

4-1-Donner la formule semi-développée de l'alcène et son nom.

4-2- Donner les formules semi-développées, les noms des composés A et B, lequel est majoritaire et pourquoi ?

4-3-Donner la formule semi-développée, le nom et la nature du composé C.

4-4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé A en C.

5-La glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et l'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ sont deux acides α -aminés.

5-1-De ces deux molécules, laquelle est chirale et pourquoi ?

5-2-Donner les représentations de Fisher de la molécule d'alanine tout en précisant la configuration.

5-3-Ecrire l'équation-bilan de l'obtention du dipeptide Ala-Gly. Mettre en exergue la liaison peptidique.

On donne les masses molaires en g/mol : H : 1 ; Na : 23 ; O : 16 ; C : 12 ; oléine : 884

Masse volumique de l'oléine : 0,9g/cm³. Formule de l'acide oléique : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

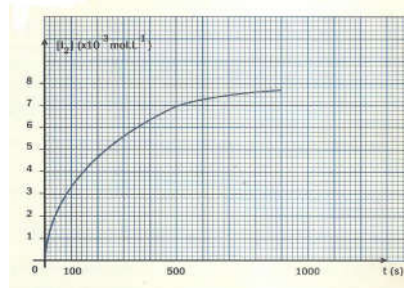
EXERCICE-1 : CHIMIE GENERALE

1-LA CINETIQUE CHIMIQUE

On mélange dans des béchers 5 ml de solution d'eau oxygénée et 10 ml de solution aqueuse acidifiée d'iodure de potassium. La réaction suivante a lieu $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$. A chaque date t ultérieure, on introduit dans le bécher environ 50 ml d'eau glacée et on dose à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium le diiode formé.

La courbe suivante donne la représentation $[\text{I}_2] = f(t)$

1-1-Définir la vitesse instantanée volumique de formation de diiode.



1-2-Calculer cette vitesse à la date $t=300s$.
En déduire celle de disparition de l'ion iodure au même instant.

1-3-Pourquoi, avant le dosage, introduit-on 50 ml d'eau glacée ?

1-4-Comment varie la vitesse volumique de formation de diiode avec le temps ? Justifier la réponse à partir de la courbe. Quel est le facteur cinétique mis en jeu ?

1-5-Calculer la vitesse moyenne de formation de diiode entre les instants $t_1=120s$ et $t_2=580s$

2-NIVEAUX D'ENERGIE DANS L'ATOME

Les niveaux d'énergie possibles de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation $E_n=E_0/n^2$ avec $E_0=13,6 \text{ eV}$ et n le numéro du niveau d'énergie.

2-1-Définir : 2- 1-1-Transition 2-1-2-Etat fondamental

2-2-Calculer E_1 , E_2 , E_3 , E_4 .

2-3-Un électron d'énergie cinétique 12,2eV heurte un atome d'hydrogène au repos. Quelle(s) transition(s) peut provoquer cet électron ?

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1- Définir : 1-1 K_A d'un couple acido-basique 1-2-acide fort

2- QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées

2-1-On donne les p^{KA} et K_A des couples acido-basiques suivants : $p^{KA}(C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-)=4,05$
 $K_A(HClO/ClO^-)=5 \times 10^{-8}$ $K_A(HCOOH/HCOO^-)=1,83 \times 10^{-4}$, l'acide le plus faible est :

i) $HClO$ ii) $HCOOH$ iii) $C_6H_8O_6$

2-2-Au cours du dosage d'un acide fort par une base forte, le p^H à l'équivalence est :

i) Supérieur à 7 ii) égal à 7 iii) inférieur à 7

2-3-Au cours d'un dosage colorimétrique, on introduit de l'eau distillée dans la solution avant de réaliser le dosage pour : i) Assurer une bonne immersion des électrodes ii) Faciliter l'agitation du mélange iii) modifier le volume à l'équivalence

3-Dans tout le problème, on opère à $25^\circ C$.

3-1-On dissout $m=0,32g$ de chlorure d'ammonium dans l'eau de façon à obtenir un volume $V=100ml$ de solution. La mesure du p^H de la solution donne $p^H=5,2$.

3-1-1-Ecrire l'équation de dissolution de ce composé

3-1-2-Calculer la concentration molaire de cette solution.

3-1-3-L'ion ammonium formé est un acide ; montrer qu'il s'agit d'un acide faible.

3-1-4-Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion ammonium et l'eau.

-Définir la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction et déterminer sa valeur numérique.

-En déduire quelles sont les espèces chimiques majoritaires dans la solution.

3-2-On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à la solution précédente.

3-2-1-Quelle réaction a lieu principalement lors du mélange des deux solutions ?

-Justifie la réponse en utilisant les valeurs des p^{KA} des couples acide/base auxquels appartiennent les deux espèces chimiques mises en présence.

-Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Conclure.

3-3-Déterminer le volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=0,2 \text{ mol/L}$ qu'il faut ajouter aux 100 ml de la solution de chlorure d'ammonium initiale pour obtenir une solution de $pH=9,2$.

On donne : Masses molaires en g/mol : H : 1 , N : 14, Cl : 35,5. Produit ionique de l'eau : 1×10^{-14}

Couples acide-base : $p^{KA}(H_3O^+/H_2O)=0$; $p^{KA}(NH_4^+/NH_3)=9,2$; $p^{KA}(H_2O/HO^-)=14$

Le chlorure d'ammonium de formule NH_4Cl , est un solide ionique.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

Le degré d'acidité d'un vinaigre est égal à la masse d'acide éthanoïque pur exprimée en grammes contenue dans 100g de vinaigre. Sur l'étiquette d'une bouteille de vinaigre, on lit : 5°. On estime que l'indication est vraie à 10%. Pour vérifier la valeur du titre indiqué, on effectue un dosage P^H -métrique.

Matériel disponible : p^H -mètre, verres à pied, pipettes jaugées de 10 ml, 20ml, fioles jaugées de 100ml, 250ml, 500ml ; éprouvettes graduées de 10ml, 20ml, 100ml ; burettes graduées de 25 ml, 50ml.

Le vinaigre est dilué afin de disposer de 100ml d'une solution S diluée dix fois moins que le vinaigre. On dose $V=20\text{ml}$ de la solution S par une solution de soude de concentration

$C_b=1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$. Les résultats sont les suivants :

$V_b(\text{ml})$	0	1	2	4	8	12	14	15	16	16,2	16,5	16,8	17	18	20	24
p^H	3	3,6	3,9	4,2	4,7	5,2	5,6	5,9	6,5	7,4	9,7	10,9	11,4	11,7	12,1	12,2

1-Décrire le mode opératoire de la préparation de la solution S en précisant la verrerie utilisée.

2-Tracer la courbe donnant les variations du p^H en fonction du volume V_b de soude ajouté.

3-Décrire la courbe obtenue et déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.

-Justifier la nature acide, basique ou neutre de la solution à l'équivalence.

4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

5-Calculer les concentrations de la solution S, puis celle du vinaigre.

6-Calculer le degré d'acidité du vinaigre.

7-Déterminer graphiquement le p^{KA} du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{-COO}^-$

8-Des trois indicateurs colorés suivants, lequel est le plus approprié pour ce dosage ?

Pourquoi ?

Indicateur coloré	Hélianthine	Phénolphthaléine	Rouge de méthyle
Zone de virage	3,1-4,4	8,2-10	4,2-6,2

ÉTABLISSEMENT :	LYCÉE DE NJOMBE	DÉPARTEMENT DE SCIENCES PHYSIQUES	
CLASSES DE T ^{le} C&D	EXAMEN BLANC	MAI 2013	
ÉPREUVE :	CHIMIE	COEF : 2	DURÉE : 3 HEURES

EXERCICE-1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées

1-1-Un aldéhyde donne avec le réactif de Tollens:

- a) un précipité rouge brique b) Une coloration rose c) Un miroir d'argent

1-2-La saponification est l'action d'une base forte sur : a) un acide gras b) un corps gras c) la glycérine

2-Nommer le composé chimique de formule semi-développée suivante :



3-Ecrire la formule semi-développée du composé chimique suivant :

Acide 2-amino-3-hydroxypropanoïque

4-L'analyse élémentaire d'une amine tertiaire A ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, a donné les résultats suivants : 11,57% d'azote 9,09% d'hydrogène.

4-1-Déterminer la formule brute de A.

4-2-En déduire sa formule semi-développée et son nom.

4-3- 12,1g de l'amine A réagit avec 13,26g d'iodoéthane dans l'éther pour donner 22,16 g d'un composé qui précipité. On donne : $M_N=14\text{g/mol}$ $M_C=12\text{g/mol}$ $M_I=127\text{g/mol}$

$M_H=1\text{g/mol}$

4-3-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a eu lieu et Nommer le composé formé.

4-3-2-Nommer la propriété des amines ainsi mise en évidence.

4-3-3-Calculer le rendement de la réaction.

5-L'hydratation d'un alcène à cinq atomes de carbone et à chaîne carbonée ramifiée conduit à deux composés A et B dont B ne subit pas d'oxydation ménagée.

5-1-Donner la formule semi-développée de l'alcène et son nom.

5-2-Donner les noms et formules semi-développées des composés A et B, lequel est majoritaire et pourquoi ?

5-3-Des deux composés A et B, lequel est chiral ? Et pourquoi ?

5-4-Représenter les deux énantiomères de la molécule chirale.

5-5-L'oxydation ménagée de A par une solution de permanganate de potassium en milieu acide a conduit à un composé C qui n'a aucune action sur la liqueur de Fehling et donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction, puis nommer le composé C et donner sa nature.

EXERCICE-2 : CHIMIE MINÉRALE

A-CINETIQUE CHIMIQUE

On mélange 1 mol d'acide éthanóïque, 1 mol d'éthanol et 2 ml d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est réparti en parts égales dans 10 ampoules scellées que l'on place au bain marie à 100°C. A intervalles de temps réguliers, on plonge dans l'eau glacée et on titre son contenu par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphthaléine.

1-Ecrire l'équation-bilan de l'estérification.

2-Pourquoi est-il nécessaire de plonger les ampoules dans l'eau glacée ?

3-A l'aide des résultats, on a tracé la courbe ci-contre.

3-1-Définir la vitesse volumique moyenne de formation de l'ester.

-Calculer la vitesse volumique moyenne de formation de l'ester entre les dates $t_1=10\text{S}$ et $t_2=46\text{S}$.

3-2-Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'ester.

-Calculer sa valeur à l'instant $t=22\text{S}$.

3-3-Comment évolue la vitesse volumique instantanée de formation de l'ester au cours du temps ? Nommer le facteur cinétique qui explique cette évolution.

N.B. Le volume d'une ampoule est de 11,7 ml

B-NIVEAUX D'ENERGIE DANS L'ATOME

Les niveaux d'énergie possibles de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation $E_n=E_0/n^2$ avec $E_0=13,6\text{ eV}$ et n le numéro du niveau d'énergie.

1-Définir l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et calculer sa valeur.

2- Un photon de longueur d'onde 102,82nm est envoyé sur un atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Justifier si ce photon sera absorbé et donner l'état final de l'atome.

On donne : La constante de Planck : $h=6,63 \times 10^{-34}\text{J.S}$. La célérité de la lumière dans le vide $C=3 \times 10^8\text{m/S}$.

$1\text{eV}=1,6 \times 10^{-19}\text{J}$

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1- Définir : 1-1 couple acido-basique 1-2-Base faible

2- **QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées**

2-1-On donne les p^{KA} et K_A des couples acido-basiques suivants : $p^{KA}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-)=4,05$
 $K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-)=5 \times 10^{-8}$ $K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)=1,83 \times 10^{-4}$, la base la plus forte est :

a) HCOO^- b) ClO^- c) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$

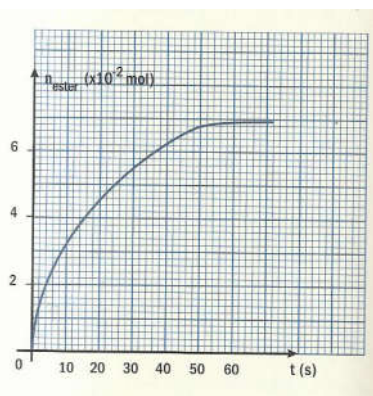
2-2-Le p^H d'une solution d'acide sulfurique de concentration c s'obtient par la relation :

a) $p^H = -\log(c)$ b) $p^H = -\log(2[\text{H}_3\text{O}^+])$ c) $p^H = -\log(2C)$

2-3-Le produit ionique de l'eau à 50°C est :

a) 1×10^{-14} b) $0,3 \times 10^{-14}$ c) $5,5 \times 10^{-14}$

3-On dissout $m=72\text{g}$ de benzoate de sodium dans l'eau de manière à obtenir un volume



$V=100\text{ml}$ d'eau. Le p^{KA} du couple acide benzoïque/ion benzoate vaut 4,2 à 25°C. On rappelle que le produit ionique de l'eau vaut $1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C. **On donne : $M_C=12\text{g/mol}$**

$M_O=16\text{g/mol}$ $M_{Na}=23\text{g/mol}$ $M_H=1\text{g/mol}$

1-1-Ecrire l'équation de la dissolution du benzoate de sodium dans l'eau.

1-2-Ecrire l'équation (1) de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau

1-3-Donner l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction(1)

1-4-Calculer la concentration de la réaction préparée.

1-5-On ajoute un volume V' de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C'=0,10\text{ mol/L}$ à la solution précédente. On obtient une solution S.

1-5-1-Faire le bilan des espèces introduites

1-5-2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction (notée 2) en la justifiant

-Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation et calculer sa valeur.

-Cette réaction est-elle quantitative ?

1-5-3-Calculer le volume V' de solution d'acide chlorhydrique à ajouter pour que les concentrations molaires en acide benzoïque et en ion benzoate dans la solution S soient égales (On négligera les réactions de ces deux espèces l'eau vis-à-vis de la réaction (2)).

1-5-4-Déterminer le p^H de la solution S.

On donne : $p^{KA}(H_3O^+/H_2O)=0$

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

On veut tracer la courbe $p^H=f(V_b)$ obtenue lors d'un dosage de 10,0 mL d'une solution inconnue S d'un acide faible par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=0,10\text{mol/L}$.

1-Faire le schéma annoté du montage.

Préciser le matériel ayant servi à prélever 10 ml de la solution S en justifiant.

2-Les mesures obtenues sont les suivantes :

$V_b(\text{mL})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,5	9	10	11	12
p^H	2,6	3,3	3,65	3,85	4,05	4,3	4,55	4,95	6	10,6	11,8	12	12,2	12,3

2-1-Tracer le graphe $p^H=f(V_b)$: **Echelle : 1 cm pour 1 ml et 1cm pour une unité de p^H**

- puis déterminer les coordonnées du point d'équivalence E

2-2-En déduire la concentration C_a de la solution S

2-3-L'acide est-il effectivement faible ? Justifier.

2-4-Déterminer graphiquement la valeur du p^{KA} du couple acide/base en solution S et identifier ce couple dans cette liste : acide benzoïque/ ion benzoate : $p^{KA}=4,2$; acide acétique/ion acétate : $p^{KA}=4,8$; acide formique/ion formiate : $p^{KA}=3,7$

2-5-Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est le plus approprié pour ce dosage ? Justifier.

2-6-Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques en solutions lorsque le p^H vaut 4,05.

Indicateur coloré	Hélianthine	Phénolphtaléine	Rouge de méthyle
Zone de virage	3,1-4,4	8,2-10	4,2-6,2

ÉTABLISSEMENT :	LYCÉE DE NJOMBE ET COSTI	DÉPARTEMENT DE SCIENCES PHYSIQUES	
CLASSES DE T ^{le} C&D	EXAMEN BLANC	MAI	2012
ÉPREUVE :	CHIMIE	COEF : 2	DURÉE : 3 HEURES

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

La formule $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ représente:

- a) L'acide 5-méthyl-2-amino hexanoïque.
- b) L'acide 5-amino-2-méthylhexanoïque
- c) L'acide 2-amino-5-méthylhexanoïque

2-Ecrire la formule semi développée du composé suivant : N,N-diméthyl-2-éthylbutanamide

3-Le butane-2-ol est une molécule de chirale

3.1-Définir ; molécule chirale.

3.2-Pourquoi la molécule de butan-2-ol est chirale ?

3.3-Donner une représentation spatiale des deux isomères du butan-2-ol.

3.4-Le butan-2-ol est obtenu majoritairement par hydratation d'un alcène. Donner le nom et la formule semi développée de cet alcène.

3.5- L'isomère de position du butan-2-ol est oxydé en solution aqueuse par une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès pour donner un composé B. Ecrire l'équation bilan de la réaction et nommer le composé C.

4- L'iodure de méthyle réagit sur le triméthylamine dans l'éther pour donner un précipité.

4-1-Ecrire l'équation bilan de la réaction et nommer le produit formé.

4-2-Quelle propriété des amines est ainsi mise en évidence ?

4-3-Nommer cette réaction.

5-Les savons sont obtenus par saponification des corps gras.

5-1-Définir : saponification.

5-2-L'acide butyrique est un acide gras de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. La butyrine est le triester d'acide butyrique et du glycérol. On fait réagir 30g de butyrine avec la soude en excès, après chauffage à reflux pendant trente minutes, le mélange est versé dans une solution saturée de chlorure de sodium. Un produit, qui présente des propriétés détergentes, précipite.

5-2-1-Ecrire l'équation bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.

5-2-2-Dans quel but verse-t-on le mélange final dans l'eau salée ? Comment s'appelle cette opération ?

5-2-3-Calculer la masse de savon obtenu si le rendement de la réaction est 95%.

On donne les masses molaires en g/mol : butyrine : 302 ; savon : 103 ;

EXERCICE 2/ CHIMIE GÉNÉRALE

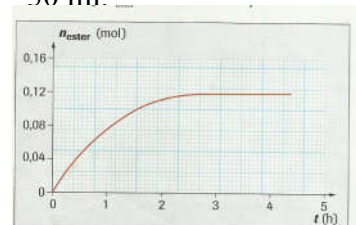
A-LA CINÉTIQUE CHIMIE

1-Pour étudier la cinétique d'une réaction d'estérification, 0,2 mol d'acide éthanóïque sont mélangés à 0,2 mol de butan-2-ol, le volume du mélange est $V = 30 \text{ ml}$.

1-1-Ecrire l'équation bilan de la réaction.

1-2- le mélange, en présence de catalyseur, est légèrement chauffé. A intervalle de temps réguliers, un petit volume du mélange est prélevé et refroidi, le titrage de l'acide restant permet de faire une étude cinétique.

Le document ci après représente la quantité totale d'ester n_E en fonction du temps.



1-2-1- Définir et calculer la vitesse volumique de formation de l'ester à l'instant $t = 1 \text{ h}$.

1-2-2- Définir et calculer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les dates $t_1 = 0,5 \text{ h}$ et $t_2 = 1,5 \text{ h}$.

1-3- Comment appelle-t-on l'opération de refroidissement des prises d'essai ? Donner son rôle.

2-L'énergie d'un atome d'hydrogène est quantifiée et ne peut prendre que les valeurs suivantes :

$$E_n = -E_0/n^2 \quad (n \geq 1) \quad E_0 = 13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}) \quad C = 3 \times 10^9 \text{ m/s} \quad h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ JS}^{-1}$$

3-1-Définir et calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

3-2-L'atome d'hydrogène passe du niveau d'énergie correspondant à $n=5$ au niveau $n=3$.

3-2-1-Définir transition

3-2-2-Calculer la longueur d'onde de la radiation émise. A quel domaine spectral appartient-il ?

EXERCISE 3 ACIDE ET BASES

1- A 10°C , Le produit ionique de l'eau K_e est : a) 10^{-14} b) $9,55 \times 10^{-14}$ c) 30×10^{-15}

2-Des trois acides suivants, lequel est le plus fort

a)acide méthanoïque : $p^{KA}=3,75$ b)acide nitreux : $K_A=5 \times 10^{-4}$ c) ion ammonium $K_A=6,3 \times 10^{-10}$

3-On introduire dans un bécher 10 ml d'une solution d'acide nitrique, 20ml d'eau distillée, puis on ajoute grâce à la burette V_B ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $C_B=2 \times 10^{-2}$ mol/l en relevant le pH après chaque ajout. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus

VB	0	1	2	3	4	5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	10	11	12
PH	1,8	1,9	2,05	2,15	2,3	2,5	2,7	2,9	3,25	6,95	10,75	11,05	11,2	11,4	11,5	11,6

3-1-Avec quel matériel mesure t-on 10ml de solution d'acide nitrique et pourquoi ?

3-2-Pourquoi ajoute- t-on de l'eau distillée.

3-3-Quel réglage préalable faut-il faire avant de mesurer le pH d'une solution ?

3-4-Ecrire l'équation- bilan de la réaction de dosage.

3-5-Tracer le graphe $\text{pH}=f(V_B)$. En déduire les coordonnées du point d'équivalence.

3-6-Déterminer la concentration molaire de la solution d'acide nitrique.

3-7-Choisir parmi les indicateurs colorés ci-dessous, celui adapté pour ce dosage et justifier votre choix.

Indicateurs colorés	zone de virage
Rouge de méthyle	4,2-6,2
Rouge neutre	6,8-8
Jaune d'alizarine	10,1-12,1

5-une solution d'ammoniac de concentration $C=10^{-2}$ mol/l a un $\text{p}^H=10,6$ à 25°C .

5-1-montrer que l'ammoniac est une base faible.

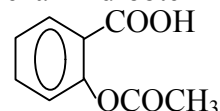
5-2-calculer le volume d'acide sulfurique de concentration 0,05mol/l qu'il faut introduire à 100ml de la solution précédente pour obtenir une solution de $\text{p}^H=9,2$. $\text{p}^{KA}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$.

EXERCICE 4 TYPE EXPERIMENTAL

On dispose d'un cachet d'aspirine dont le principe actif est l'acide acétylsalicylique.

Ce comprimé est écrasé soigneusement puis dissous dans l'eau distillé afin d'obtenir un volume $V_0=250\text{ml}$ d'une solution d'aspirine S_0 d'aspirine de $\text{p}^H=2,8$.

1-Nommer les groupes caractéristiques dans la molécule d'aspirine et les encadrer sur le dessin.



2-Sur un axe gradé en p^H , placer les domaines prédominance de cet acide noté AH, et de sa base conjugué, noté A dans la solution S_0 , quelle est l'espèce prédominante ?

3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide/base entre l'acide acétylsalicylique et la soude.

Le SOLEIL

4-On prélève $V_1 = 10$ ml de la solution de S_0 et on réalise un dosage p^H -métrique à l'aide d'une solution de soude de concentration $C_2 = 10^{-2}$ mol/L. On obtient la courbe de titrage ci-après.

4-1-Déterminer les coordonnées du point d'équivalence

4-2-Déterminer la concentration de la solution S_0 .

4-3-Déterminer la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

4-4-En milieu basique, l'acide acétylsalicylique peut intervenir dans une autre réaction ;

-Donner le nom de cette réaction

-Quelle précaution faut-il prendre pour éviter cette réaction ?

4-5-Retrouver graphiquement le p^{KA} du couple de cet acide

Données : Masse molaire acide acétylsalicylique : 180g/mol Couples de l'eau : $H_3O^+/H_2O : p^{KA}=0$ $H_2O/OH^- : p^{KA}=14$

EPREUVE DE CHIMIE BACCALAUREAT 2013

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

1-1-Deux énantiomères sont des isomères :

(a)-de constitution (b)-de conformation (c)-de configuration

1-2-En solution aqueuse, le zwitterion est majoritaire devant l'anion et le cation :

(a)-en solution acide (b)-en solution neutre (c)-en solution basique

2-Trois flacons numérotés 1,2 et 3 qui ont perdu leur étiquette, contiennent l'un une solution aqueuse de 2-méthylbutan-1-ol, l'autre une solution aqueuse de propan-2-ol et le troisième une solution aqueuse d'acide 2-aminopropanoïque ;

Pour identifier ces solutions, on procède à une série de tests d'identification qui donnent les résultats suivants :

-Dans le flacon -1 :le papier p^H humide rougit ;

-Dans le flacon-2, il y a décoloration d'une solution de permanganate de potassium acidifiée et production d'un composé A qui réagit avec le réactif de Tollens.

-Dans le flacon-3, il y a décoloration d'une solution de permanganate de potassium acidifiée et production d'un composé B qui réagit avec la 2,4-D.N.P.H. et non avec le réactif de Tollens.

2-1-Identifier, en justifiant, la solution contenue dans chaque flacon.

2-2-Ecrire les formules semi-développées des composés A et B formés respectivement dans les flacons 2 et 3.

2-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du composé B.

2-4-L'oxydation poussée du 2-méthylbutan-1-ol donne un composé A' qui rougit le papier p^H humide. Par la suite, le composé A' réagit avec le pentachlorure de phosphore(PCl_5) pour donner un composé C. Une partie du composé C avec une solution de butan-2-ol pour donner un composé E.

2-4-1-Ecrire la formule semi-développée du composé C et préciser son nom.

2-4-2-Ecrire les équations-bilans des réactions de formation de D et E.

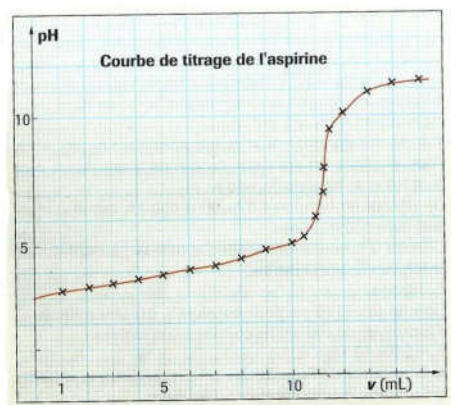
2-4-3-Nommer les composés D et E.

2-5-Deux molécules d'acide 2-aminopropanoïque, encore appelé alanine, réagissent entre elles pour donner un peptide.

2-5-1-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction, en mettant en évidence la liaison peptidique

2-5-2-Donner le nom du peptide ainsi formé.

EXERCICE 2 : CHIMIE GENERALE



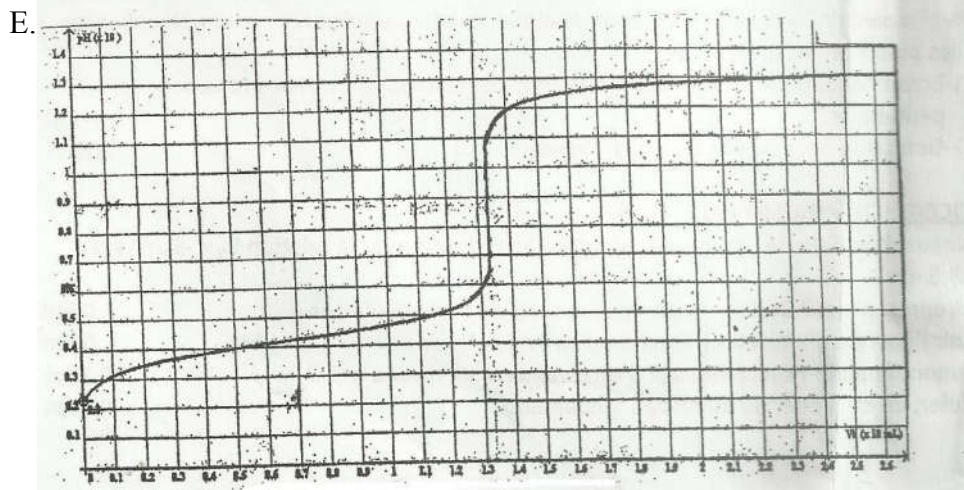
Le SOLEIL

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation $-E_0/n^2$ avec $E_0 = 13,6 \text{ eV}$.

- 1-Que représente n ? Donner sa plus petite valeur et sa plus grande valeur.
 - 2-Définir l'énergie d'ionisation. Quelle est sa valeur en eV.
 - 3-Comment appelle-t-on le passage d'un niveau n à un niveau $n+2$?
 - 4-Calculer en eV, l'énergie du niveau fondamental
 - 5-Un atome d'hydrogène stable est excité et passe au niveau 4.
 - Quelle est en eV, la valeur de l'énergie reçue ?
 - Quelle énergie supplémentaire doit recevoir cet atome pour s'ioniser ?
 - 6-Un atome d'hydrogène se désexcite vers le niveau 2. L'énergie émise est la plus petite de la série correspondante.
 - 6-1-Combien y a-t-il de série d'émission ?
 - A quelle série appartient cette émission ?
 - 6-2-Calculer la longueur d'onde émise.
 - 7-On envoie sur un atome d'hydrogène une radiation de fréquence $\nu_0 = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}$; Cette radiation est-elle absorbée ? Justifier.
- Données : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES.

- 1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :
Si on ajoute 10 ml d'eau distillée à 50 ml d'une solution tampon de $p^H = 3,5$ son p^H :
(i)-augmente (ii)-diminue (iii)-reste constant
- 2-On dispose d'une solution d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) de concentration $C_a = 0,4 \text{ mol/L}$ et de $p^H = 2,3$ à 25°C .
 - 2-1-Montrer que l'acide benzoïque est un acide faible
 - 2-2-Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau
 - 2-3-Calculer la concentration molaire de toutes les espèces chimiques en solution.
 - 2-4-Déterminer le coefficient d'ionisation de l'acide benzoïque et le p^{K_a} du couple acide-base correspondant.
 - 2-5-Si la solution d'acide benzoïque précédente avait un $p^H = 4,2$ au dixième près, quel type de solution aurait-on ? Justifier.
- 3-On dose 10 ml d'une solution d'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 3,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. Les relevés du p^H effectués sur la solution ont permis de tracer la courbe $p^H = f(V_b)$ représentée à la figure ci-dessous, où V_b est le volume d'hydroxyde de sodium versé.
- 3-1-Faire le schéma du dispositif expérimental de ce dosage
- 3-2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage
- 3-3-En utilisant la méthode des tangentes, déterminer les coordonnées du point d'équivalence



3-4- Si ce dosage avait été colorimétrique, quel serait, parmi les indicateurs colorés ci-dessous le plus approprié pour ce dosage ? Justifier.

Hélianthine : 3,1-4,4 ; rouge de méthyle : 4,4-6,2 ; phénolphthaléine : 8,2-10

EXERCICE- 4 : TYPE EXPERIMENTAL

On mélange dans un ballon, 32g d'acide éthanóique, 16g d'alcool isoamylique de formule $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, 0,5 ml d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce.

Puis on chauffe à reflux.

1-Faire le schéma du dispositif expérimental, en nommant la verrerie utilisée.

2-A quoi sert le chauffage à reflux ?

3-Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? De la pierre ponce ?

4-Quel type de réaction se produit dans ce ballon ?

-Donner l'équation-bilan de cette réaction.

5-Pourquoi utilise-t-on un des réactifs en excès ?

-De quel réactif s'agit-il ? Justifier.

6-Déterminer la masse du produit organique formé, sachant que le rendement de la réaction est de 60%.

Données : Masses molaires en g/mol : acide éthanóique : $M_1=60$ Alcool isoamylique : $M_2=88$; ester : $M_3=130$

EPREUVE DE CHIMIE BACCALAUREAT 2012

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

1-1-Le groupe caractéristique d'une amine a une structure :

(a)-tétraédrique ; (b)-pyramidale ; (c)-plane.

1-2-L'oxydation ménagée d'un alcool donne un aldéhyde si c'est un :

(a)- alcool primaire ; (b)- alcool secondaire ; (a)-alcool tertiaire.

2-Nomenclature

2-1-Nommer chacun des composés de formules semi-développées suivantes :

(a)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$. (b)- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$.

2.2. Ecrire la formule semi-développée de chacun des composés suivants:

(a)- 2,4-diméthylhexan-3-one ; (b)- Acide 2-amino-4-méthylpentanoïque.

3- Un alcène A présente deux stéréo-isomères. Son hydratation produit un seul composé B qui renferme 21,6% en masse d'oxygène.

3-1-Déterminer la formule brute de B, et écrire toutes ses formules semi-développées possibles correspondant à des alcools.

3-2-Choisir parmi ces formules, celle qui correspond le mieux aux données de l'énoncé.

Justifier ce choix.

3-3-Nommer les deux stéréo-isomères de A.

3-4-Quel autre alcène peut, par hydratation, conduire de façon majoritaire au même composé ?

4- Un acide α -aminé C a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.

4-1-Donner sa formule semi-développée et son nom en nomenclature systématique.

4-2-Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?

4-3-Donner les configurations D et L du composé C en représentation de Fischer.

4-4-Qu'est-ce qu'un zwitterion ? Ecrire les équations-bilan montrant le caractère ampholyte du zwitterion issu du composé C.

EXERCICE-2 : CHIMIE GENERALE

L'hydrolyse d'un ester de formule $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ et un produit B.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

-Donner la fonction et le nom de B.

Le SOLEIL

2-Cette réaction a été réalisée à 100°C. La variation de la concentration C de l'ester avec le temps t est consignée dans le tableau ci-dessous :

t (en h)	0	4	10	20	40	70	100	120	150	160
C (en mol.L ⁻¹)	1	0,85	0,75	0,62	0,54	0,53	0,515	0,51	0,50	0,50

2-1-Représenter graphiquement la variation de la concentration de l'ester en fonction du temps. **Echelle : 1 cm pour 10 h ; 1cm pour 5.10⁻² mol /L.**

2-2-Définir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'ester.

-Déterminer graphiquement les valeurs de cette vitesse aux instants t₁=20 h et t₂=60 h

-Conclure

2-3-Déterminer graphiquement la concentration molaire de l'ester à l'instant t=30 h.

-En déduire la concentration molaire du produit B.

EXERCICE : 3 ACIDES ET BASES

Données : Produit ionique de l'eau : K_e=10⁻¹⁴ à 25°C

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

1-1-Le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C (avec C comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻¹ mol.L⁻¹) est : (a) .pH=14 + log C ; (b) .pH=14 – log C (C). pH= -log C

1-2-Dans un dosage acide faible/base forte, le pH à 25°C du point d'équivalence est :
(a)-inférieur à 7,0 ; (b)- supérieur à 7,0 ; (c)- égale à 7,0

2-L'acide benzoïque de formule C₆H₅COOH est un solide blanc peu soluble dans l'eau.

2-1-On dispose d'une solution A d'acide benzoïque de concentration C_A= 1,0. 10⁻² mol/L

2-1-1-Qu'est-ce qu'un acide selon Brönsted ?

-Donner la formule de l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque.

2-1-2-Quelle est la masse d'acide benzoïque utilisée pour préparer 200mL de solution A ?

2-1-3-Le pH de la solution A est de 3,1.

-S'agit-il d'un acide fort ou d'un acide faible ? Justifier la réponse.

2-1-4-Le pK_A du couple acide benzoïque/ion benzoate est pK_A=4,20 à 25°C.

2-1-4-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2-1-4-2-Quelle est la valeur de la constante de réaction K_A correspondante ?

2-1-4-3-Quelle est l'espèce chimique (acide benzoïque ou ion benzoate) prédominante dans la solution étudiée (pH=3,1) ? Justifier.

2-2-Dans un volume V_A=20,0 mL de solution A, on verse progressivement une solution B d'hydroxyde de sodium de concentration C_B=2,0.10⁻² mol/L

2-2-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde.

2-2-2-Cette réaction est-elle totale ? Pourquoi ?

2-2-3-Le pH à l'équivalence (à 25°C) est-il inférieur, égal ou supérieur à 7 ?

-Justifier sans calcul

2-2-4-Déterminer le volume V_{BE} de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

-Donner, sans calcul, la valeur du pH du mélange pour V_B=V_{BE}/2.

2-3-On mélange un volume de solution A et un autre volume de solution B' d'éthylamine de concentration C_{B'}=2,0.10⁻² mol/L.

L'éthylamine est une base faible de formule C₂H₅NH₂ dont l'acide conjugué est l'ion éthylammonium de formule C₂H₅NH₃⁺. Le pK_A de ce couple est pK_A'= 10,7.

2-3-1-Placer sur une échelle de pK_A les couples acide/base en présence dans le mélange.

2-3-2- En déduire la réaction la plus probable et écrire son équation-bilan.

2-3-3-Cette réaction est-elle totale ? Justifier.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

1-A partir d'une solution S₀ d'acide chlorhydrique de concentration molaire C₀=1 mol/L

On veut préparer 100 cm³ de solution S₁ de concentration molaire C₁=5.10⁻² mol/L, par dilution dans l'eau distillée.

1-1-Quel volume V₀ de la solution S₀ faut-il prélever ?

1-2-Décrire en quelques lignes le mode opératoire, en précisant la verrerie utilisée.

2-On utilise la solution S₁ d'acide chlorhydrique précédente pour doser une solution aqueuse d'éthylamine, C₂H₅-NH₂.

Pour cela, on prélève 20 cm³ de solution d'éthylamine dans laquelle on verse progressivement la solution S₁.

Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange pendant le dosage.

2-1-Faire le schéma annoté du montage expérimental utilisé.

-Pour que le dosage soit précis, quelle précaution importante faut-il prendre sur le pH-mètre avant la manipulation ?

2-2-On obtient l'équivalence acido-basique lorsqu'on a versé 40 cm³ de solution acide.

2-2-1-Que représente l'équivalence acido-basique ?

2-2-2-Déterminer la concentration molaire de la solution d'éthylamine

3-On réalise maintenant un mélange de 30 cm³ de la solution S₁ d'acide chlorhydrique et 20cm³ de la solution d'éthylamine précédente. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 10,3 à 25°C.

3-1-Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.

3-2-En déduire le pK_A du couple formé par l'éthylamine et son acide conjugué.

EPREUVE DE CHIMIE BACCALAUREAT 2011

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous

Le composé de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & | & & | & & & | & & \\ & & \text{OH} & & \text{NH}_2 & & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

est appelé : (i)-Acide 5-hydroxy- 2,4-diaminohexanoïque

(ii)-Acide 3,5-diamino -2-hydroxyhexanoïque

(iii)-Acide 2,4-diamino- 5-hydroxyhexanoïque

2-Un alcool A qui contient, en masse, 21,6 % d'oxygène est obtenu par hydratation d'un alcène B à chaîne carbonée ramifiée.

2-1- Déterminer la formule brute du composé A.

2-2- Donner les formules semi-développées possibles de l'alcool A qui répondent aux données de l'énoncé.

2-3-Déterminer la formule semi-développée et le nom de l'alcène B.

2-4-En déduire, en le justifiant, la formule réelle de l'alcool A, sachant qu'il est le produit majoritaire de l'hydratation précédente.

-Préciser le nom et la classe de l'alcool A.

3- Un acide α-aminé naturel C de masse molaire M=103 g/mol est constitué d'une chaîne carbonée saturée non cyclique.

3-1-Déterminer la formule brute de C

-En déduire sa formule semi-développée et son nom.

3-2-La molécule C est-elle chirale ? Justifier.

-Dans l'affirmative, représenté en perspective ses deux énantiomères.

3.3-Par décarboxylation, on élimine une molécule de dioxyde de carbone sur la molécule C : il se forme alors une amine D.

3.3.1-La formule de l'amine D s'écrit CH₃-CH₂-CH₂-NH₂

-Nommer le composé D

3.3.2-On fait réagir le chlorure de benzoyle C₆H₅COCl sur l'amine D

-Ecrire l'équation de la réaction

-Donner la fonction et le nom du produit de réaction

-Données : Masses molaires atomiques (en g/mol) :

H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Cl : 35,5 ; N : 14

EXERCICE -2 : CHIMIE GENERALE

1-Définir les termes suivants relatifs à l'excitation de l'atome d'hydrogène : Etat fondamental ; Energie d'ionisation ; Photon ; Transition.

2-Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule :

$$E_0 = -\frac{E_0}{n^2} \quad \text{Avec } E_0 = 13,6 \text{ eV et } n \in \mathbb{N}^*$$

2.1-Déterminer l'énergie (en eV) correspondant au niveau $n=1$

2.2-Donner l'expression de la variation d'énergie d'un atome d'hydrogène dont l'électron passe d'un niveau n à un niveau supérieur P

2.3-Un photon d'énergie 12,09 eV arrive sur un atome d'hydrogène situé au niveau d'énergie $n=1$.

2.3.1-Déterminer le niveau d'énergie final de l'atome d'hydrogène

2.3.2-Déterminer la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Données : $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $C=3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ $1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

Pour une solution d'acide faible HA, le pH est donné par la relation :

(i)- $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$; (ii) - $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ (ii)- $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

2- On dose à 25°C un volume $V_b=20 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac par une solution décimolaire d'acide chlorhydrique. L'évolution du pH de la solution en fonction du volume V_a d'acide versé est donné dans le tableau ci-dessous :

$V_a(\text{mL})$	0	2,0	4,2	8,6	14	17	19,0	19,6	19,8
pH	11	10,3	10	9,5	9	8,7	8,2	7,7	7

$V_a(\text{mL})$	20	20,2	20,8	21,2	21,8	22,5	24	28	33
pH	6,5	6	4	3,3	2,8	2,5	2,2	2	1,8

2.1-Tracer, sur un papier millimétré la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume V_a d'acide versé.

Echelle : 0,5 cm pour 1 mL et 1 cm pour 1 unité de pH

2.2- En utilisant la méthode des tangente, déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.

2.3-Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique

2.4-Déterminer la concentration molaire de la solution d'ammoniac

2.5-Déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution à l'équivalence

2.6-Déduire de la courbe précédente le $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

2.7-Quel est, parmi les indicateurs colorés ci-dessous, celui qui aurait permis de déterminer l'équivalence ? Justifier

L'hélianthine : [3,1 - 4,4] ; Rouge de méthyle : [4,2 - 6,2] ; Phénolphthaléine : [8,2 - 10,0]

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

Un élève de Tle C constate que pour désinfecter ses blessures ou décolorer ses cheveux, il peut utiliser une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 encore appelé eau oxygénée.

L'expérience montre qu'en présence des ions fer (II), l'eau oxygénée se décompose suivant une réaction d'équation bilan : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

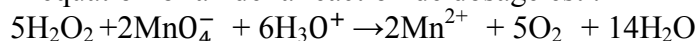
Cet élève se propose alors d'étudier la cinétique de cette réaction.

Pour cela, il prépare huit béchers contenant chacun $V_r=10 \text{ mL}$ d'eau oxygénée de concentration $C_r=5,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, qu'il place en suite a dans une enceinte adiabatique, où la température est maintenue constante à 20°C .

A la date $t=0 \text{ s}$, il ajoute dans chaque bécher quelques gouttes d'une solution d'ions fer (II). A intervalles de temps réguliers, il retire un bécher de l'enceinte, y ajoute une grande quantité d'eau glacée et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Il se propose alors de doser l'eau oxygénée restant dans chaque bécher par une solution aqueuse de permanganate de potassium fraîchement préparée. Il note V_o le volume versé de solution de solution oxydante à l'équivalence.

L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



1-Quel est le rôle des ions fer (II) introduits dans l'eau oxygénée ?

2-Quelle verrerie utilise-t-on pour le prélèvement de $10,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée ? Justifier

3-A quoi sert l'eau glacée ajoutée à chaque bécher ?

Quel nom donne-t-on à ce phénomène ?

4-Faire un schéma annoté du montage utilisé pour le dosage.

5-Comment reconnaît-on l'équivalence lors de ce dosage ?

6- L'élève prépare 200 mL d'une solution S de permanganate de potassium de concentration $C_s=1,0^{-2} \text{ mol/L}$, à partir d'une solution mère de concentration $C_m=1,0.10^{-1} \text{ mol/L}$.

6.1-Quel volume de la solution mère faut-il prélever pour préparer la solution S de permanganate de potassium ?

6.2-Décrire en quelques lignes, en précisant la verrerie utilisée, la préparation de cette solution S.

7-Ecrire l'expression de la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ en eau oxygénée restante à une date t, en fonction de C_s , V_r et V_o .

8-Représenter l'allure de la courbe de variation de cette concentration en fonction du temps. $[\text{H}_2\text{O}_2]_t=f(t)$.

-Comment évolue cette concentration au cours du temps ?

EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2013

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL.

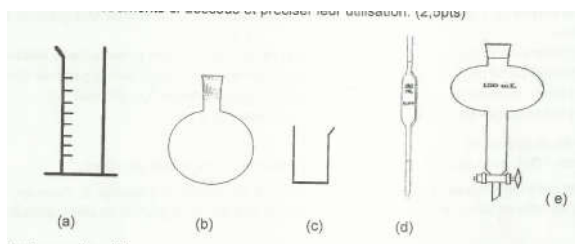
1-1-Nommer les instruments

ci-dessous et préciser leur utilisation.

1-2-Quelles sont les éléments de verrerie

Utilisés lors de la distillation du vin de Palme ?

1-3-Citer deux instruments de mesure du p^H et indiquer le plus précis.



2-SECURITE AU LABORATOIRE.

2-1-Dans un laboratoire, où se manipulent et se stockent les produits corrosifs dégageant des gaz ?

2-2-Citer quatre mesures de sécurité à prendre dans un laboratoire.

2-3-Donner la signification des pictogrammes.



3-MANIPULATION.

3-1-L'élève MBALLA doit préparer 500 ml d'une solution diluée d'acide sulfurique à partir d'une solution mère de concentration $C=10 \text{ mol/L}$. Il prélève 10 ml de cette dernière.

3-1-1-Quelles sont les éléments de la verrerie à utiliser pour cette préparation ?

3-1-2-Doit-il verser l'acide dans l'eau, ou l'inverse ?

3-1-3-Détermination du degré d'acidité d'un vinaigre.

Un vinaigre de degré d'acidité d° renferme d gramme d'acide éthanóïque de formule CH_3COOH dans 100g de solution.

3-2-1-Matériel et produits par poste de travail :

-Une burette de 25 ml -un support -une éprouvette graduée de 25 ml -2 béchers de 50 ml pour vinaigre et la solution de soude -1 erlenmeyer de 50 ml -une pissette d'eau distillée
-un flacon contenant la solution de soude NaOH de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol/L}$
-un flacon contenant le vinaigre de masse volumique $1,02 \text{ g mL}^{-1}$

3-2-2-Mode opératoire

Prélever 10 ml de la solution de vinaigre et le verser dans l'erlenmeyer de 100ml. Ajouter dans l'erlenmeyer environ 90 ml d'eau distillée. On obtient une solution S. Prélever 10 ml de cette solution, le verser dans un erlenmeyer et y ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine.

Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium, puis ajuster correctement le zéro. Faire couler progressivement la solution de soude dans l'erlenmeyer tout en agitant le mélange jusqu'au virage de l'indicateur coloré. Noter le volume V_{b1} . Refaire la manipulation et noter le nouveau volume V_{b2} .

Calculer le volume moyen V_{Be}

Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer la concentration C_a du vinaigre

Calculer son degré d'acidité

Données : Masses molaires atomiques en g/mol : H :1 ; O :16 ; C :12 ; S :32 ; Na :23.

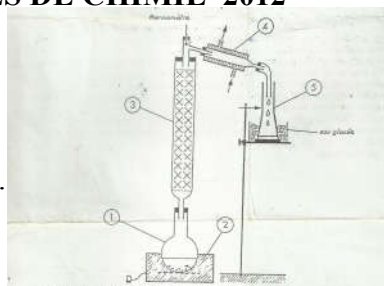
EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2012

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL.

1-1-A qui sert le dispositif expérimental ci-dessous ?

1-2-Dans ce dispositif, chaque élément est repéré par un numéro.

Donner le nom de chaque élément et préciser son rôle.



2-SECURITE EN CHIMIE.

2-1-Donner un exemple de comportement interdit dans un laboratoire de chimie.

2-2-Quel risque y a-t-il à verser de l'acide nitrique concentré dans l'évier ?

2-3-Votre petit frère qui avait soif vient de boire un verre d'eau de javel de 10° qu'il a pris pour de l'eau.

Avant de le conduire à l'hôpital, que faut-il faire ? Que faut-il éviter de faire ?

2-4-Quel risque y a-t-il à brûler les pneus de véhicule près des habitations ?

3-PREPARATION DE REACTIF

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique on lit :

« Acide chlorhydrique 37% pur ; HCl $d=1,19$; corrosif ; toxique »

3-1-Que signifie corrosif ? Toxique ?

3-2-On veut préparer 250 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$, à partir de la solution ci-dessus.

3-2-1-Quel volume de solution mère faut-il prélever ?

3-2-2-Décrire, en quelques lignes, le protocole correspondant, en précisant la verrerie utilisée.

4-MANIPULATION

4-1-Objectif : Distillation du vin de palme

4-2-Matériel et produits chimiques par poste de travail

-1 pipette de 10 ml -25 ml de vin de palme -1 ballon de 250 ml - 100 ml d'eau distillée

-Des grains de pierre ponce -100 ml d'eau glacée - 1 colonne à distiller munie d'un condenseur -1 fiole jaugée de 100ml - 1 cristalliseur - 1 chauffe-ballon

4-3-Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, prélever 10 ml de vin de palme et les verser dans un ballon de 250 ml. Ajouter environ 60 ml d'eau et quelques grains de pierre ponce. Adapter une colonne à distiller munie d'un condenseur. Installer à son extrémité une fiole jaugée de 100ml contenant 30 ml d'eau glacée. Compléter la fiole jaugée à 100ml, l'homogénéiser et boucher.

4-3-1-A quelle température apparaissent les premières gouttes de distillat ?

4-3-2-Quels corps constitue ce distillat ?

4-3-3-Quel est le rôle de la pierre ponce ? De l'eau glacée contenue dans la fiole ?

4-3-4-Au vu de cette expérience, pourquoi est-il déconseillé de consommer l'alcool produit de façon artisanale dans nos villages ?

EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2011

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL :

1.1-Donner le rôle de chacun des éléments suivants utilisé au laboratoire :

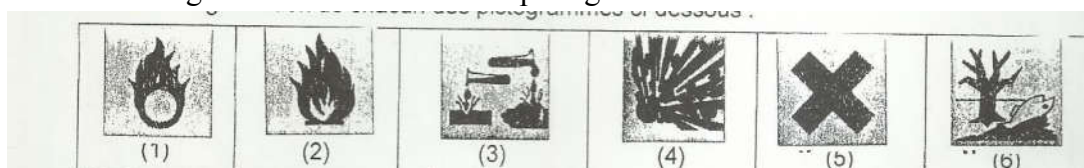
-Entonnoir de Büchner ; -Bain marie ; -Poire propipette

-Etuve ; -Lunettes de protection ; -Banc chauffant de KOFER

1.2- Indiquer, en quelques lignes, comment utiliser une ampoule à décanter pour séparer deux solutions non miscibles

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2.1- Donner la signification de chacun des pictogrammes ci-dessous :



2.2-Que faire lorsqu'une solution concentrée d'acide chlorhydrique se verse sur votre corps ?

3-MANIPULATION :

3.1-dans le laboratoire de chimie du Lycée, on rencontre une boîte dont l'étiquette porte comme indications : « Sel de Mohr : sulfate ferreux ammoniacal : $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M=392,13$; $d=1,86$ »

On voudrait préparer 100 mL de solution d'ions fer (II) de concentration $C=0,10 \text{ mol/L}$

3.1.1-Que signifient les inscriptions $d=1,86$ et $M=392,13$?

3.1.2-Quelle masse de solide faut-il prélever pour préparer cette solution ?

3.1.3-Décrire, en quelques lignes, le mode opératoire nécessaire pour préparer cette solution et préciser la verrerie utilisée.

3.1.4- Quelle est la couleur de la solution obtenue ?

-Quelle couleur aura cette solution dans six mois, si elle est laissée à l'air libre ? Justifier

3-2-Dosage d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

3-2-1-Matériel et produits chimiques par poste de travail

-1 support avec burette -2 pipettes de 10 ml - 1 éprouvettes graduée de 10 ml

- 1 agitateur -1 bécher de 50 ml -3 Erlenmeyers -Solution NaOH

-Solution acide à titrer -Phénolphthaléine

3-2-2-Mode opératoire

Pipeter 10 ml de solution de NaOH et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 3 gouttes de Phénolphthaléine. Remplir la burette avec la solution d'acide chlorhydrique, puis ajuster correctement le zéro, faire couler progressivement la solution acide dans l'erlenmeyer, tout en agitant le mélange, jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Noter le volume de la solution versée à l'équivalence. Faire deux autres essais.

-Déterminer le volume moyen V_A d'acide obtenu

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction
- Détermination la concentration C_A de la solution acide.

EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2010

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL :

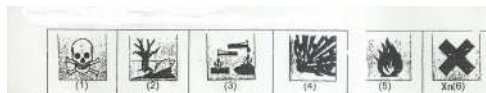
1.1-Donner le rôle de chacun des éléments suivants utilisé au laboratoire :

- Entonnoir de Büchner ; -Etuve ; -Erlenmeyer
- Hotte aspirante ; -Réfrigérant à boules ; -pissette

1.2- Indiquer, en quelques lignes, comment utiliser une pipette à deux traits pour prélever un volume donné de solution de base diluée.

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2.1- Donner la signification de chacun des pictogrammes ci-dessous :



2.2-Pour chacun des pictogrammes N° 1 et 2, donner un exemple de précaution à prendre pour utiliser le produit concerné.

3-manipulation :

3.1- dans un laboratoire de chimie du Lycée, on rencontre une bouteille portant pour seules indication : « Solution d'acide sulfurique ; 900 mL ; pourcentage massique en acide : 96 % ; $d=1,83$; $M=98,08$. »

3.1.1- Quelle est la masse d'acide sulfurique pur contenu dans la bouteille ?

3.1.2-Quelle est sa concentration massique ? Quelle est sa concentration molaire ?

3.1.3- Pour préparer 1 L de solution diluée, on utilise un volume $V=20$ mL de l'acide concentré contenu dans cette bouteille.

- Quelle est la concentration molaire de la solution diluée d'acide sulfurique ?

-Décrire, en quelques lignes, le protocole de préparation de l'acide dilué, en précisant la verrerie utilisée.

3-2-Dosage d'une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique

3-2-1-Matériel et produits chimiques par poste de travail

-1 support -1 bécher de 50 ml -Solution NaOH -2 pipettes de 10 ml - 3 Erlenmeyers de 50 ml -Solution acide à titrer -1 Eprouvette graduée de 10 ml -1 agitateur -phénolphtaléine

3-2-2-Mode opératoire

Pipeter 10 ml de solution de NaOH ($C_1=10^{-2}$ mol/L ou $C_2=1,5$ mol/L) et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes de phénolphtaléine. Remplir la burette avec la solution d'acide acétylsalicylique (aspirine 500), puis ajuster correctement le zéro.

Faire couler progressivement la solution acide dans l'erlenmeyer, tout en agitant le mélange, jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Noter le volume de la solution acide versé à l'équivalence. Faire un autre essai.

3-2-2-1-Réalisation du montage expérimental.

-Utilisation du matériel

-Respect des consignes de sécurité au laboratoire et de propreté dans la manipulation.

3-2-2-2-Déterminer le volume moyen V_A d'acide obtenu.

3-2-2-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction, si la formule de l'acide acétylsalicylique est : $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.

3-2-2-4-Que signifie l'expression « aspirine 500 » inscrite sur l'étiquette de ces comprimés ?

3-2-2-5-Déterminer la concentration C_A de la solution acide.

3-2-2-6-Calculer la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine.

-Y a-t-il accord avec l'expression « aspirine 500 » ?

Données :Masse molaire de l'acide acétylsalicylique ; $M=180\text{g/mol}$

Masses molaires en g.mol^{-1} H :1 ; S :1 ; O :16

CORRECTION DU SUJET DE L'EXAMEN BLANC DU COSTI :MAI 2013

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-1-ii) une amide 1-2-ii) Parce que l'alcène est symétrique 1-3-ii) nucléophile des amines

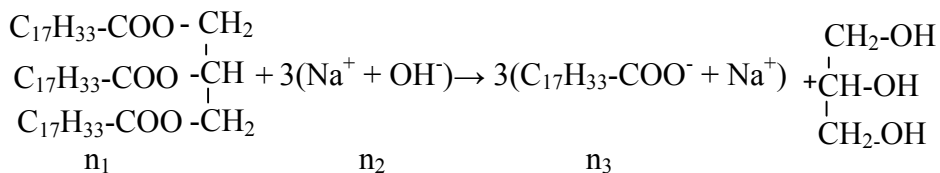
2-1-) Propanoate de 1-phénylméthyle 2-2-) N-éthylpropanamide

3-1-Rôle :

-Chauffage : Accélérer la réaction

-Reflux : Condenser les vapeurs de composés volatiles et éviter leur perte

3-Equation-bilan de la réaction et nom du savon obtenu :



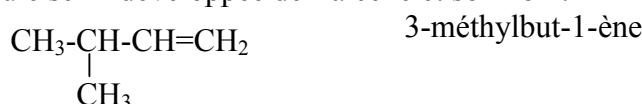
3- Calcul de la masse du savon obtenu : Recherche du réactif limitant

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho \cdot V}{M_1} = \frac{0,9 \times 11}{884} = 1,12 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{n_{\text{soude}}}{3} = \frac{C_m \cdot V}{3M} = \frac{8 \times 0,2}{3 \times 40} = 1,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

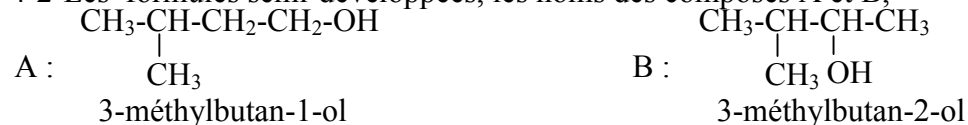
Puisque $n_1 < \frac{n_{\text{soude}}}{3}$ donc l'oléine est le réactif limitant

$$n_1 = \frac{n_3}{3} \leftrightarrow n_1 = \frac{m_3}{3M_3} \leftrightarrow m_3 = 3n_1 \cdot M_3 \quad \text{A.N.} \quad m_3 = 3 \times 1,12 \times 10^{-2} \times 304 = 10,21 \text{ g}$$

4-1-La formule semi-développée de l'alcène et son nom.

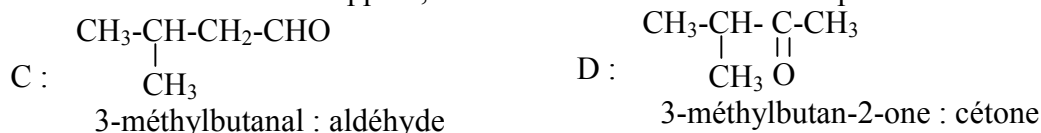


4-2-Les formules semi-développées, les noms des composés A et B,

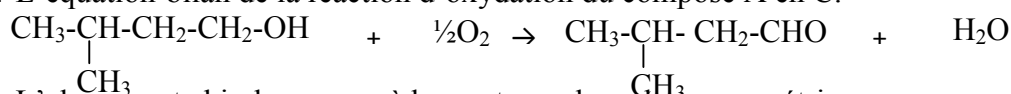


Le composé B est majoritaire parce qu'il obéit à la règle de Markovnikov.

4-3-Les formules semi-développées, les noms et les natures des composés C et D.

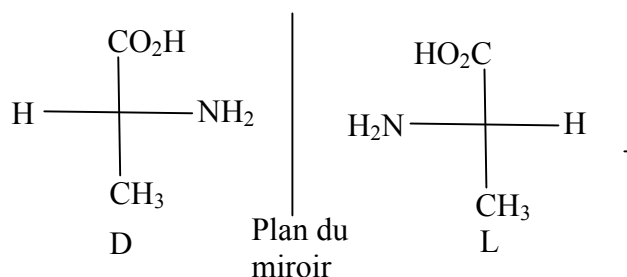


4-4-L'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé A en C.

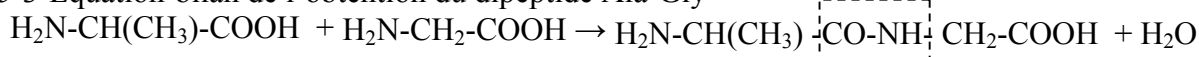


5-1-L'alanine est chirale car possède un atome de carbone asymétrique

5-2-Représentation de Fisher de la molécule d'alanine :



5-3-Equation-bilan de l'obtention du dipeptide Ala-Gly



EXERCICE 2 : CHIMIE GENERALE

1-LA CINETIQUE CHIMIQUE

1-1-La vitesse instantanée volumique de formation de diiode se définit par la relation :

$$V(I_2)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t$$

1-2-Calcul de cette vitesse à la date $t=300s$.

$$V(I_2)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t = \frac{[I_2]_B - [I_2]_A}{t_B - t_A} \text{ AN :}$$

$$V(I_2) = \frac{7,4 \times 10^{-3} - 4,4 \times 10^{-3}}{500 - 140} = 8,33 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$$

En déduisons celle de disparition de l'ion iodure

$$\text{au même instant : } \frac{V(I^-)_t}{2} = \frac{V(I_2)_t}{1} \leftrightarrow V(I^-)_t = 2V(I_2)_t$$

$$\text{AN : } V(I^-)_t = 2 \times 8,33 \times 10^{-6} = 1,67 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$$

1-3-Avant le dosage, on introduit 50 ml d'eau glacée pour stopper l'évolution de la réaction

1-4- La vitesse volumique de formation de diiode diminue avec le temps, car graphiquement la pente de la courbe diminue avec le temps.

Le facteur cinétique qui est mis en jeu est la concentration des réactifs.

1-5-Calcul de la vitesse moyenne de formation de diiode aux instants $t_1=120s$ et $t_2=580s$

$$V_m(I_2) = \frac{[I_2]_{t_2} - [I_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ AN : } V_m(I_2) = \frac{7,2 \times 10^{-3} - 3,6 \times 10^{-3}}{580 - 120} = 7,83 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$$

2-NIVEAUX D'ENERGIE DANS L'ATOME

2- 1-1-Transition : Passage d'un niveau d'énergie à un autre.

2-1-2-Etat fondamental : Etat correspondant à l'énergie la plus basse de l'atome.

$$2-2\text{-Calculons : } E_1 = -\frac{E_0}{1^2} = -E_0 = -13,6\text{eV.} \quad E_2 = -\frac{E_0}{2^2} = -\frac{E_0}{4} = -\frac{13,6}{4} = -3,4\text{eV}$$

$$E_3 = -\frac{E_0}{3^2} = -\frac{13,6}{9} = -1,51\text{eV} \quad E_4 = -\frac{E_0}{4^2} = -\frac{13,6}{16} = -0,85\text{eV}$$

2-3- Les transitions que cet électron peut provoquer :

Calculer les énergies des transitions :

$1 \rightarrow 2 : E_{12} = E_2 - E_1 = -3,39 + 13,6 = 10,21\text{eV} < 12,2\text{eV}$ donc cet électron peut provoquer la transition du niveau 1 au niveau 2

$1 \rightarrow 3 : E_{13} = E_3 - E_1 = -1,51 + 13,6 = 12,09\text{eV} < 12,2\text{eV}$ Il peut plus provoquer la transition du niveau 1 au niveau 3.

$1 \rightarrow 4 : E_{14} = E_4 - E_1 = -0,85 + 13,6 = 12,75\text{eV} > 12,2\text{eV}$ Il ne peut plus provoquer une autre transition

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1-1- K_A d'un couple acido-basique : C'est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.

1-2-acide fort : Acide qui s'ionise totalement en solution aqueuse.

2-1-i) HClO car appartient au couple de plus grand p^{KA}

2-2- ii) égal à 7

2-3- ii) Faciliter l'agitation du mélange

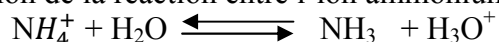
3-1-1-L'équation de dissolution de ce composé : $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

3-1-2-Calcul de la concentration molaire de cette solution :

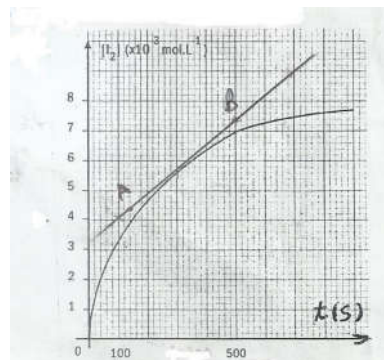
$$C = \frac{m}{M.V} \text{ AN : } C = \frac{0,32}{53,5 \times 0,1} = 5,98 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3-1-3- Montrons qu'il s'agit d'un acide faible. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 6,31 \times 10^{-6} \text{ mol/L} < C$

3-1-4-L'équation de la réaction entre l'ion ammonium et l'eau.



-Définition de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction :



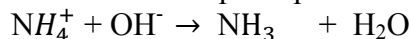
$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

-Déterminons sa valeur numérique. $K_A = 10^{-pK_A}$ AN : $K_A = 10^{-9,2} = 6,31 \times 10^{-10}$

-Les espèces chimiques majoritaires dans la solution sont : ions ammonium et chlorure

3-2-On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à la solution précédente.

3-2-1-Réaction a lieu principalement lors du mélange des deux solutions :



-Justification de la réponse en utilisant les valeurs des p^{KA} des couples acide/base auxquels appartiennent les deux espèces chimiques mises en présence.

C'est la réaction entre l'acide le plus fort et la base forte la plus du milieu réactionnel par respect de la règle du gamma.

-Calculons la constante d'équilibre associée à l'équation

$$de \text{ cette réaction. } K_r = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+][OH^-][H_3O^+]} \leftrightarrow$$

$$K_r = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pK_e}} = 10^{pK_e - pK_A}$$

$$AN : K_r = 10^{14-9,2} = 6,31 \times 10^4$$

Conclusion : $K_r > 10^4$ d'où la réaction est quasi-totale. ($\Delta p^{pka} = 14-9,2 = 4,8 > 4$)

3-3-Déterminons le volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=0,2$ mol/L qu'il faut ajouter aux 100 ml de la solution de chlorure d'ammonium initiale pour obtenir une solution de pH=9,2.

$$A \text{ la demi-équivalence, } pH = p^{KA} = 9,2 : n_b = \frac{n_a}{2} \leftrightarrow C_b \cdot V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2} \leftrightarrow V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2 \cdot C_b}$$

$$AN : V_b = \frac{5,98 \times 10^{-2} \times 100}{2 \times 0,2} = 14,95 \text{ cm}^3$$

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

1-Le mode opératoire de la préparation de la solution S en précisant la verrerie utilisée.

$$\text{Calcul du volume de la solution de vinaigre à prélever : } C_s = \frac{C}{10} \leftrightarrow C_s \cdot V_s = C \cdot V \leftrightarrow \frac{C}{10} \cdot V_s = C \cdot V \leftrightarrow$$

$$V = \frac{V_s}{10} \quad AN : V = \frac{100}{10} = 10 \text{ ml}$$

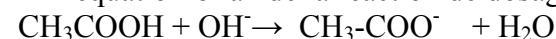
A l'aide d'une pipette jaugée de 10 ml, prélever 10 ml de vinaigre que l'on introduit dans la fiole jaugée de 100ml à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.

2-Tracé de la courbe donnant les variations du p^H en fonction du volume V_b de soude ajouté.

3- La courbe obtenue est croissante et a deux points d'inflexion. Les coordonnées du point d'équivalence E sont : E(16,3ml ; 8,8)

La solution est basique a l'équivalence car elle est une solution aqueuse d'éthanoate de sodium qui est une base.

4-L'équation-bilan de la réaction de dosage :



5-Calcul de :

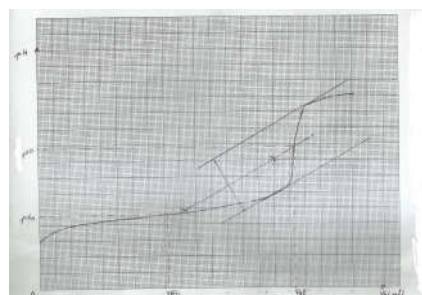
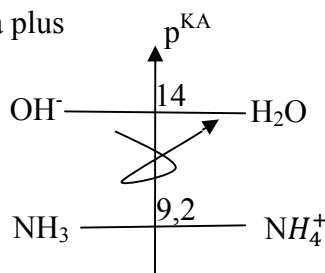
- la concentration de la solution S :

$$A \text{ l'équivalence : } n_a = n_b \leftrightarrow$$

$$C_s \cdot V_s = C_b \cdot V_{bE} \leftrightarrow C_s = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_s} \leftrightarrow AN : C_s = \frac{0,1 \times 16,3}{20} = 8,15 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

- la concentration du vinaigre. $C = 10 \cdot C_s$ AN : $C = 10 \times 8,15 \times 10^{-2} = 0,815 \text{ mol/L.}$

6-Calcul du degré d'acidité du vinaigre.



$$\frac{m}{M} = C.V \leftrightarrow C = \frac{n}{V} \text{ Or } V = \frac{m'}{\rho} \text{ et } n = \frac{m}{M} \leftrightarrow C = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m'}{\rho}} = \frac{m.\rho}{M.m'} \leftrightarrow C = \frac{m.\rho}{M.m'} \leftrightarrow m = \frac{C.M.m'}{\rho} \text{ or } m' =$$

$$100g \text{ et } \rho = d.\rho_e \leftrightarrow m = D^\circ = \frac{100.C.M}{d.\rho_e} \text{ AN : } m = \frac{100 \times 0,815 \times 60}{1 \times 1000} = 4,89g \approx 5g \leftrightarrow D^\circ = 5g$$

7- Graphiquement le p^{KA} du couple CH_3COOH/CH_3-COO^- est 4,6

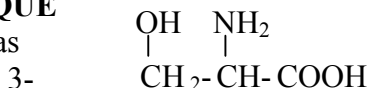
8-L'indicateur coloré le plus approprié pour ce dosage est la phénolphthaléine parce que le p^{HE} appartient à sa zone de virage.

CORRECTION DU SUJET DE L'EXAMEN BLANC DU LYCEE DE NJOMBE 2013

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-1-c)miroir d'argent 1-2-b) corps gras

2- N-phényléthanamide



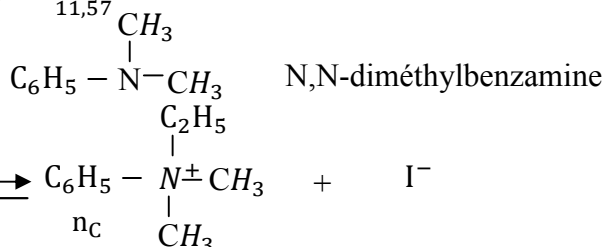
4-1-Déterminons la formule brute de A : C_xH_yN

$$\%C = \frac{x.M_C.100}{M} \leftrightarrow x = \frac{\%C.M}{100.M_C} \text{ or } \%N = \frac{M_N.100}{M} \leftrightarrow M = \frac{100.M_N}{\%N} \leftrightarrow x = \frac{\%C.100.M_N}{100.M_C.\%N} \leftrightarrow x = \frac{\%C.M_N}{M_C.\%N}$$

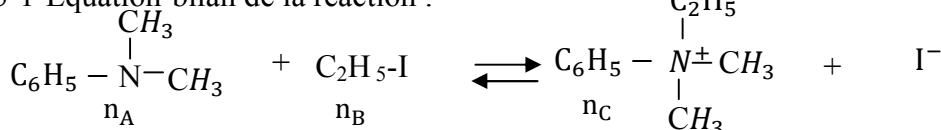
$$\text{AN: } x = \frac{79,34 \times 14}{12 \times 11,57} = 8 \quad y = \frac{\%H.M_N}{\%N.M_H} \text{ AN: } y = \frac{9,09 \times 14}{11,57} = 11$$

D'où $C_8H_{11}N$

4-2-Formule développée et nom :



4-3-1-Equation-bilan de la réaction :



Nom du produit : iodure d'éthyldiméthylphénylammonium

4-3-2-La propriété nucléophile

4-3-3-Calcul du rendement : η . Recherche du réactif limitant :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{12,1}{121} = 0,1 \text{ mol} \quad n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{13,26}{156} = 0,085 \text{ mol} \quad \text{donc l'iodoéthane est le réactif}$$

$$\text{limitant : } n_B.\eta = n_C \leftrightarrow n_B.\eta = \frac{m_C}{M_C} \leftrightarrow \eta = \frac{m_C}{M_C.n_B} \text{ AN : } \eta = \frac{22,16}{277 \times 0,085} = 0,94$$

5-1- Formule semi-développée et nom de l'alcène : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ 2-méthylbut-2-ène

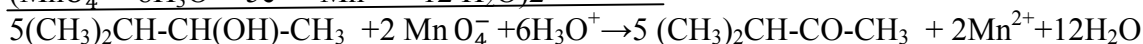
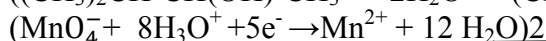
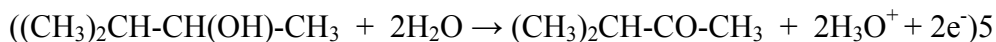
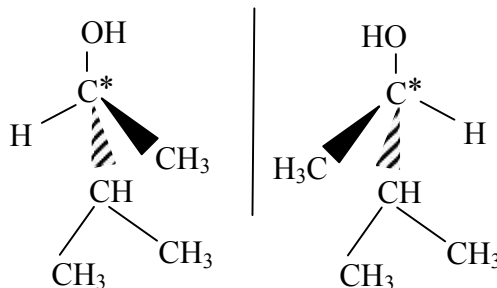
5-2- A $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$: 3-méthylbutan-2-ol B : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 2-méthylbutan-2-ol

B est majoritaire parce qu'il obéit à la règle de Markonikov.

5-3-Le composé A est chiral parce qu'il possède un atome carbone asymétrique.

5-4-Représentation des deux énantiomères de la molécule chirale :

5-4-Equation-bilan de la réaction :

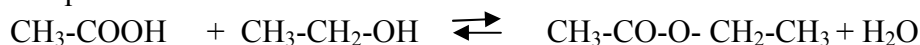


Nom de C: 3-méthylbutan-2-one

EXERCICE 2 : CHIMIE MINÉRALE

A-CINETIQUE CHIMIQUE

1-Equation-bilan de la réaction d'estérification



2-On plonge les ampoules dans l'eau glacée pour bloquer l'évolution de la réaction.

3-1- La vitesse volumique moyenne de formation de l'ester se définit par la relation :

$$V_m(\text{es}) = \frac{1}{V} \frac{\Delta n_{\text{es}}}{\Delta t} \text{ ou } V_m(\text{es}) = \frac{1}{V} \frac{(n_{\text{es}})_{t_2} - (n_{\text{es}})_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ ou}$$

$$V_m(\text{es}) = \frac{[\text{es}]_{t_2} - [\text{es}]_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ ou } V_m(\text{es}) = \frac{\Delta [\text{P}]}{\Delta t}$$

Calcul de sa valeur pour $t_1=10\text{s}$ et $t_2=46\text{s}$

$$V_m(\text{es}) = \frac{1}{V} \frac{(n_{\text{es}})_{t_2} - (n_{\text{es}})_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ AN :}$$

$$V_m(\text{es}) = \frac{6,6 \times 10^{-2} - 3,2 \times 10^{-2}}{11,7 \times 10^{-3} (46 - 10)} = 8,07 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$$

3-2-La vitesse volumique de formation de l'ester se définit par la relation :

$$V(\text{es})_t = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{\text{es}}}{dt} \right)_t \text{ ou } V(\text{es})_t = \left(\frac{d[\text{es}]}{dt} \right)_t$$

Calcul de cette vitesse pour $t=22\text{s}$

$$V(\text{es}) = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{\text{es}}}{dt} \right)_t = \frac{1}{V} \frac{(n_{\text{es}})_B - (n_{\text{es}})_A}{t_B - t_A} = \frac{5,8 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-2}}{11,7 \times 10^{-3} (32 - 14)} = 8,55 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{S}^{-1}$$

NB: Lorsque la courbe est celle de variation de quantité de matière avec le temps, la vitesse volumique s'obtient en multipliant les pentes des tangentes et sécantes par l'inverse du volume du mélange réactionnel.

3-4-La vitesse diminue au cours du temps. Le facteur cinétique qui explique cette évolution est la concentration des réactifs.

B-NIVEAUX D'ENERGIE

1-L'énergie d'ionisation est la valeur minimale de l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.

Calcul de la valeur de l'énergie d'ionisation : $E_i = E_\infty - E_1 \leftrightarrow E_i = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

2-Calons d'abord l'énergie du photon et comparons sa valeur à celle de l'énergie

d'ionisation. $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ AN : $E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{102,82 \times 10^{-9} \times 1,6 \times 10^{-19}} = 12,09 \text{ eV} < E_i$. Le photon ne sera absorbé

que si cette énergie correspond à celle de la transition d'énergie $1 \rightarrow p$ tel que : $E = E_p - E_1$

$$\leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} - (-E_0) \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} + E_0 \leftrightarrow E - E_0 = -\frac{E_0}{p^2}$$

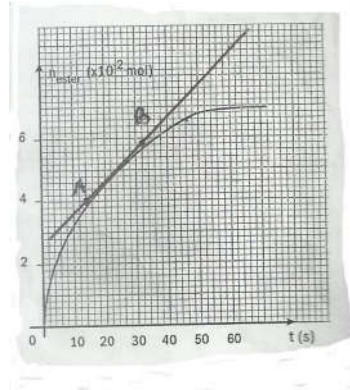
$$\frac{E_0}{p^2} = E_0 - E \leftrightarrow p^2 = \frac{E_0}{E_0 - E} \leftrightarrow p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E}} \text{ AN : } p = \sqrt{\frac{13,6}{13,6 - 12,09}} = 3 \in N^* \text{ donc le photon est}$$

absorbé et le photon sera dans l'état excité niveau 3.

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

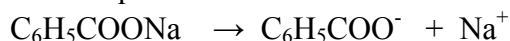
1-1-Un couple acido-basique est un ensemble formé de deux espèces chimiques conjuguées qui s'échangent un proton

1-2-Base faible : Base dont la réaction avec l'eau est partielle.

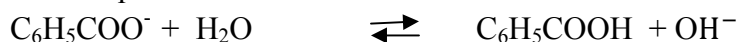


2-1-b) ClO^- 2-2-c) $\text{p}^{\text{H}} = -\log(2C)$ 2-3- c) $5,5 \times 10^{-14}$

3-1-1-Equation de dissolution du benzoate de sodium



3-1-2-Equation de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau :



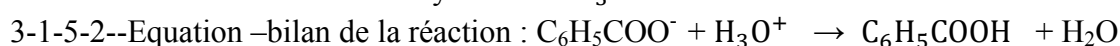
3-1-3-Constante de la réaction :

$$K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_A} \frac{K_e}{10^{-\text{p}K_A}} = K_e \cdot 10^{\text{p}K_A} \quad \text{AN :}$$

$$K_1 = 10^{-14} \times 10^{4,2} = 1,58 \times 10^{-10}$$

3-1-4-Calcul de la concentration : $C = \frac{m}{M.V}$ AN : $C = \frac{72}{144 \times 0,1} = 5 \text{ mol/L}$

3-1-5-1-Ce sont les ions Cl^- et hydronium H_3O^+



C'est la réaction entre l'acide fort et la base forte du milieu réactionnel.

La constante d'équilibre associée à cette équation :

$$K_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-\text{p}K_A}} = 10^{\text{p}K_A} \quad \text{AN : } K_r = 10^{4,2} = 1,58 \times 10^4$$

Cette réaction est quantitative car $K_r > 10^4$

3-1-5-3-Calcul de V' : A la demi-équivalence: $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}}{2} \leftrightarrow C' \cdot V' = \frac{C.V}{2} \leftrightarrow$

$$V' = \frac{C.V}{2C'} \quad \text{AN : } V' = \frac{5 \times 100}{2 \times 0,1} = 2500 \text{ ml}$$

3-1-5-4- $\text{p}^{\text{H}} = \text{p}K_A = 4,2$ car $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$

EXECICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

1-Schéma du montage (voir cours)

Le matériel qui a servi à prélever 10 ml de solution d'acide est la pipette jaugée de 10 ml

2-1-Tracé du graphe

Les coordonnées du point d'équivalence sont : E(8,5 ml ; 8,7)

2-2-Calcul de Ca A l'équivalence : $n_a = n_b \leftrightarrow \text{Ca} \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$

$$\leftrightarrow \text{Ca} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} \quad \text{AN : } \text{Ca} = \frac{0,1 \times 8,5}{10} = 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-3-L'acide est effectivement faible car la

courbe présente deux points d'inflexion ou alors

$$-\log C = -\log(8,5 \times 10^{-2}) = 1,07 < 2,6$$

2-4-Graphiquement $\text{p}K_A = 4,1$ Il s'agit de l'acide benzoïque

2-5-L' indicateur coloré le plus approprié pour ce dosage est la phénolphthaléine car le p^{HE} appartient à sa zone de virage.

2-6-Calcul des concentrations

Recensement des espèces chimiques en solution : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, OH^- , Na^+ , H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{p}^{\text{H}}} \quad \text{AN : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,05} = 8,91 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

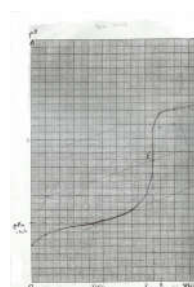
$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{p}^{\text{H}}-14} \quad \text{AN : } [\text{OH}^-] = 10^{4,05-14} = 1,12 \times 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{10 \times 0,1}{10 + 10} = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation d'électroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \quad \text{or les ions } \text{OH}^- \text{ sont minoritaires devant les ions } \text{Na}^+$$

$$\leftrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$



AN: $[C_6H_5COO^-] = 2,86 \times 10^{-2} + 8,91 \times 10^{-5} \approx 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

L'Equation de conservation de la matière

$n_0 C_6H_5COOH = n_s C_6H_5COOH + n_s C_6H_5COO^- \leftrightarrow$

$C_a V_a = [C_6H_5COOH] \cdot (V_a + V_b) + [C_6H_5COO^-] \cdot (V_a + V_b) \leftrightarrow$

$[C_6H_5COOH] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} - [C_6H_5COO^-]$ AN:

$[C_6H_5COOH] = \frac{8,5 \times 10^{-2} \times 10}{10 + 4} - 2,86 \times 10^{-2} = 3,21 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

CORRECTION DU SUJET DE L'EXAMEN BLANC DU LYCEE DE NJOMBE ET DU COSTI MAI 2012

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-a) L'acide 2-amino-5-méthylhexanoïque

2-La formule semi-développée du N,N-diméthylbutanamide : $CH_3-CH_2-CH_2-CO-N(CH_3)_2$

3-1-Molécule chirale : C'est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan

3-2-La molécule de butan-2-ol est chirale car elle possède un atome de carbone asymétrique.

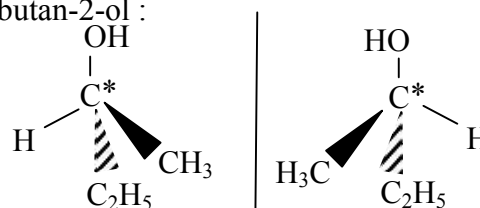
3-3-Représentation spatiale des deux énantiomères du butan-2-ol :

3-4-Nom et formule semi-développée de cet

Alcène : but-1-ène : $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

3-5-Equation-bilan de la réaction et nom du

Composé B formé :



$(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH + 5H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-COOH + 4H_3O^+ + 4e^-) \times 5$

$(MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O) \times 4$

$5 CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH + 4 MnO_4^- + 12H_3O^+ \rightarrow 5 CH_3-CH_2-CH_2-COOH + 4Mn^{2+} + 23H_2O$

Nom de B: acide butanoïque

3-6- Equation-bilan de la réaction et nom du composé C formé :

$2CH_3-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow (CH_3-CH_2-CH_2-CO)_2O + H_2O$: nom: Anhydride butanoïque

4-1-Equation-bilan de la réaction et nom du produit formé:

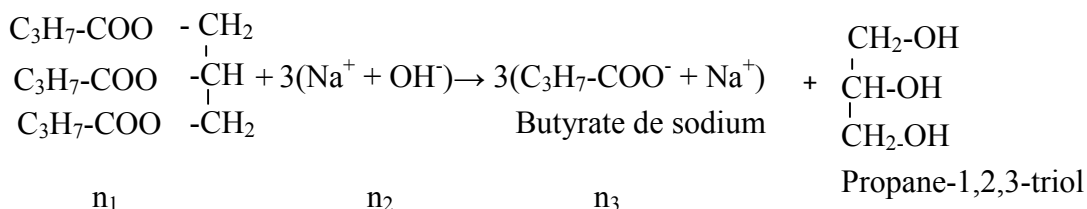
$(C_2H_5)_3N + CH_3-I \rightarrow (C_2H_5)_3N^+ -CH_3 + I^-$ Nom: iodure de triéthylméthylammonium

4-2-La propriété nucléophile

4-3-La réaction de substitution nucléophile

5-1-La saponification set la réaction d'une base forte sur un ester conduisant à la formation d'un carboxylate de sodium ou de potassium.

5-2-1-Equation-bilan de la réaction et nom du produit formé :



5-2-2-Le but est de précipiter le savon formé. L'opération est appelée relargage.

5-2-3- Calcul de la masse du savon formé :

$\eta n_1 = \frac{n_3}{3} \leftrightarrow \frac{\eta m_1}{M_1} = \frac{m_3}{3M_3} \leftrightarrow m_3 = \frac{3\eta m_1 M_3}{M_1}$ AN : $m_3 = \frac{3 \times 0,95 \times 30 \times 103}{302} = 29,16 \text{ g}$

EXERCICE 2 : CHIMIE MINERALE.

1-Equation-bilan de la réaction :

$CH_3-COOH + CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + H_2O$

1-2-1-Définition de la vitesse volumique

De formation de l'ester à l'instant t :

$$V(es)t = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{es}}{dt} \right)_t$$

Sa valeur à la date $t=1h$ s'obtient par la relation :

$$V(es)t = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{es}}{dt} \right)_t = \frac{1}{V} \frac{(n_{es})_B - (n_{es})_A}{t_B - t_A} \quad \text{AN :}$$

$$V(es)t = \frac{1}{30 \times 10^{-3}} \cdot \frac{0,16 - 0,035}{2,69 - 0,15} = 1,64 \text{ molL}^{-1} \text{h}^{-1}$$

1-2-2-La vitesse moyenne de formation de l'ester se définit par la relation :

$$V_m(es) = \frac{(n_{es})_{t_2} - (n_{es})_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{AN : } V_m(es) = \frac{0,11 - 0,045}{1,5 - 0,5} = 6,5 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{h}^{-1}$$

1-3-Cette opération est appelée la trempe. Son rôle est de stopper l'évolution de la réaction.

3-1-L'énergie d'ionisation est la valeur minimale d'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.

Calcul de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :

$$E_i = E_\infty - E_1 \leftrightarrow E_i = [0 - (-13,6)] = 13,6 \text{ eV}$$

3-2-1-La transition est le passage d'un niveau d'énergie à un autre.

3-2-2-Calcul de la longueur d'onde de la radiation émise :

$$\frac{hc}{\lambda} = |E_3 - E_5| \leftrightarrow \frac{hc}{\lambda} = -\frac{E_0}{9} + \frac{E_0}{25} \leftrightarrow \frac{hc}{\lambda} = \frac{16E_0}{225} \leftrightarrow \lambda = \frac{225hc}{16E_0} \quad \text{AN : } \lambda = \frac{225 \times 6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{16 \times 13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}}$$

$$1,28 \times 10^{-6} \text{ m}$$

Cette radiation appartient au domaine de l'infrarouge.

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1-c) $0,3 \times 10^{-14}$

2-b)acide nitreux

3-1-La pipette jaugée de 10ml

3-2-On ajoute de l'eau distillée pour assurer une bonne immersion des électrodes du p^H -mètre et faciliter l'agitation

3-3-Il faut étalonner le du p^H -mètre

3-4-Equation-bilan de la réaction : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

3-5-Tracé du graphe

Les coordonnées du point d'équivalence : E(7,5 ; 7)

3-6-A l'équivalence : $nH_3O^+ = nOH^- \leftrightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \leftrightarrow$

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} \leftrightarrow \text{AN : } C_a = \frac{0,02 \times 7,5}{10} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

3-7-Le rouge neutre est le plus adapté

5-1-Montrons que l'ammoniac est une base faible

$$[OH^-] = 10^{pH-14} \quad \text{AN : } [OH^-] = 10^{10,6-14} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol/L} < C = 10^{-2} \text{ mol/L. Donc}$$

l'ammoniac est une base faible

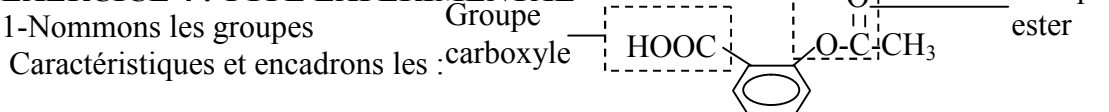
5-2-Calcul du volume de solution d'acide sulfurique : A la demi-équivalence $p^H = p^{KA}$ et :

$$nH_3O^+ = \frac{n_{NH_3}}{2} \leftrightarrow 2C_a \cdot V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2} \leftrightarrow V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2C_a}$$

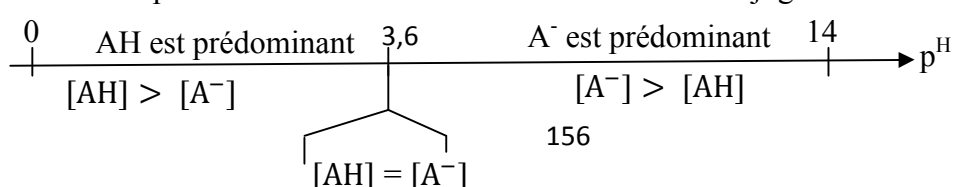
$$\text{AN : } V_a = \frac{0,01 \times 100}{2 \times 0,05} = 10 \text{ ml}$$

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

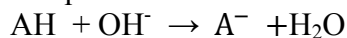
1-Nommons les groupes



2-Domaine de prédominance de l'acide AH et de sa base conjuguée A⁻



3-Equation-bilan de la réaction :



4-1-Les coordonnées du point d'équivalence : E(11,2ml ; 7,8)

4-2-Déterminons la concentration

Ca de la solution S₀

A l'équivalence : $n_{AH} = n_{OH^-}$

$$\leftrightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \leftrightarrow$$

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$$

$$AN : C_a = \frac{10^{-2} \times 11,2}{10} = 1,12 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

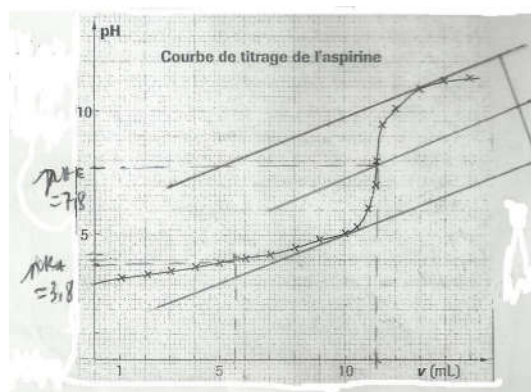
4-3-Déterminons la masse acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé :

$$m = C_a \cdot V \cdot M \quad AN : m = 1,12 \times 10^{-2} \times 0,25 \times 180 = 0,504g$$

4-4-Le nom de cette réaction est la saponification

-Pour éviter cette réaction, il faut manipuler rapidement et à froid.

5-Graphiquement le $p^{KA} = 3,7$



CORRECTION DU SUJET DU BACCALAUREAT 2013

EXERCICE-1 : CHIMIE ORGANIQUE.

1-1-(c) de configuration 1-2-(b) en solution neutre

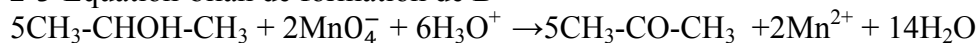
2-2-1-Flacon -1 : le papier p^H humide rougit : le produit est un acide, c'est donc l'acide 2-aminopropanoïque

Flacon-2 : Décoloration de la solution de permanganate de potassium : oxydation de l'alcool avec production du composé A qui donne un test positif avec le réactif de Tollens (l'alcool est primaire car conduit à A qui est un aldéhyde) : Le flacon-2 contient le 2-méthylbutan-1-ol.

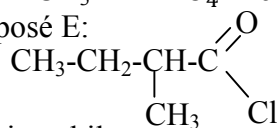
Flacon -3 : Décoloration de la solution de permanganate de potassium : oxydation de l'alcool avec production du composé B qui donne un test positif avec la 2,4-DNPH et un test négatif avec le réactif de Tollens (l'alcool est secondaire car conduit à B qui est une cétone) : Le flacon-3 contient le propan-2-ol

2-2-Formules semi-développées: A : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO$ B : $CH_3-CO-CH_3$

2-3-Equation-bilan de formation de B

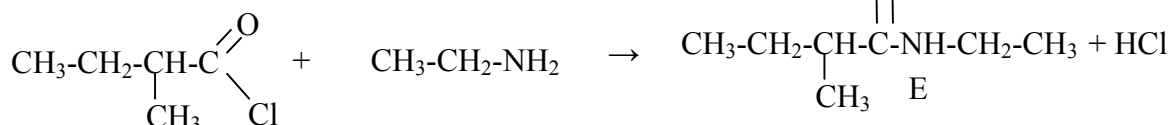
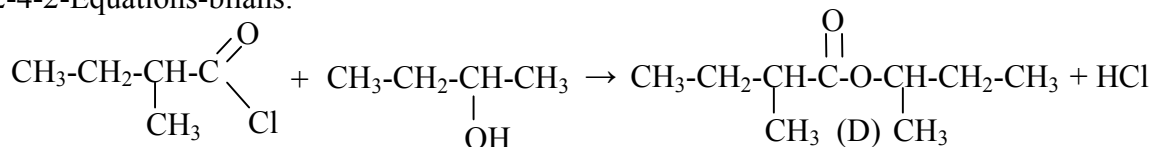


2-4-1-Composé E:



Nom: chlorure de 2-méthylbutanoyle

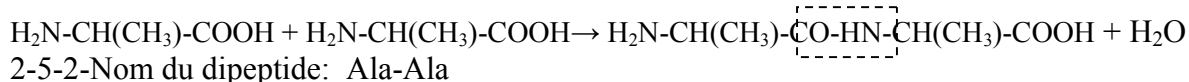
2-4-2-Equations-bilans:



2-4-3-Noms des composés : D : 2-méthylbutanoate de 1-méthylpropyle

E : N-éthyl 2-méthylbutanamide

2-5-1-Equation-bilan de la réaction :



2-5-2-Nom du dipeptide: Ala-Ala

EXERCICE 2: ACIDES ET BASES

1-n représente le nombre quantique principal. Sa plus grande valeur est ∞ et sa plus petite valeur est 1.

2-L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale nécessaire à fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron.

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$$

3-Ce passage s'appelle : transition

$$4\text{-Calcul de l'énergie du niveau fondamental : } E_1 = -\frac{E_0}{1^2} = -\frac{13,6}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$$

5-Valeur de l'énergie reçue (transition 1→4):

$$E = E_4 - E_1 = -\frac{13,6}{4^2} - \left(-\frac{13,6}{1^2}\right) = -\frac{13,6}{16} + 13,6 = 12,75 \text{ eV}$$

$$\text{Energie supplémentaire à recevoir : } E_s = E_i - E = 13,6 - 12,75 = 0,85 \text{ eV}$$

6-1-Il y a 5 séries d'émission

Cette émission appartient à la série de Balmer.

6-2-Calcul de la longueur d'onde émise. Transition : 3→2

$$\frac{h \cdot c}{\lambda} = |E_2 - E_3| \leftrightarrow \frac{h \cdot c}{\lambda} = E_3 - E_2 \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E_3 - E_2} \text{ AN : } \lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-1,51 + 3,4) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 6,58 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$7\text{-Calcul de l'énergie de la radiation : } E = h \nu \text{ AN : } E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 2 \times 10^{15}}{1,6 \times 10^{-19}} = 8,29 \text{ eV}$$

Cette énergie étant inférieure à l'énergie d'ionisation, vérifions si elle permet une transition

$$1 \rightarrow p, p \text{ étant un nombre entier. : } E = E_p - E_1 \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} - (-E_0) \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} + E_0 \leftrightarrow$$

$$E - E_0 = -\frac{E_0}{p^2} \leftrightarrow \frac{E_0}{p^2} = E_0 - E \leftrightarrow p^2 = \frac{E_0}{E_0 - E} \leftrightarrow p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E}} \text{ AN } p = \sqrt{\frac{13,6}{13,6 - 8,29}} = 1,6 \text{ qui n'est pas}$$

un nombre entier donc la radiation n'est pas absorbée.

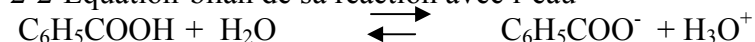
EXERCICE -3 : ACIDES ET BASES

1-QCM : (iii)-reste constante

2-1-Montrons que l'acide benzoïque est un acide faible : $C_a = 0,4 \text{ mol/L}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ AN : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3} = 5,01 \times 10^{-3} \text{ mol/L} < C_a$ donc l'acide benzoïque est un acide faible.

2-2-Equation-bilan de sa réaction avec l'eau



2-3-Calcul de la concentration molaire de toutes les espèces chimiques en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ AN : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3} = 5,01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \text{ AN : } [\text{OH}^-] = 10^{2,3-14} = 2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \text{ or les ions OH}^- \text{ sont minoritaires devant les ions H}_3\text{O}^+$$

$$\leftrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

L'Equation de conservation de la matière :

$$n_0 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} = n_s \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} + n_s \text{ C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \leftrightarrow$$

$$C_a V_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_a + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_a \leftrightarrow C_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = C_a - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \text{ AN: } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,4 - 5,01 \times 10^{-3} = 0,395 \text{ mol/L}$$

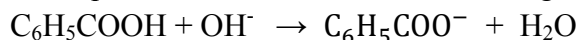
$$2\text{-4-Déterminons le coefficient d'ionisation: } \alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{C_a} \text{ AN : } \alpha = \frac{5,01 \times 10^{-3}}{0,4} = 1,25 \times 10^{-2}$$

$$\text{Calcul du p}^{\text{Ka}} : \text{p}^{\text{Ka}} = \text{p}^{\text{H}} - \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \text{ AN : } \text{p}^{\text{Ka}} = 2,3 - \log \frac{5,01 \times 10^{-3}}{0,395} = 4,2$$

2-5-Si $p^H=2 \leftrightarrow p^{K_a}=p^H$, alors la solution est une solution tampon.

3-1-Schéma du dispositif

3-2-Equation-bilan de la réaction de dosage :



3-3-Les coordonnées du point d'équivalence :

E(13,3 ml ; 8,72)

Concentration C_a à l'équivalence :

$$n_a = n_b \leftrightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \leftrightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$$

$$AN : C_a = \frac{3 \times 10^{-1} \times 13,3}{10} = 0,399 \approx 0,4 \text{ mol/L.}$$

3-4-L'indicateur le plus approprié est la phénolphthaléine car le p^H_E appartient à sa zone de virage.

EXERCICE -4 : TYPE EXPERIMENTAL.

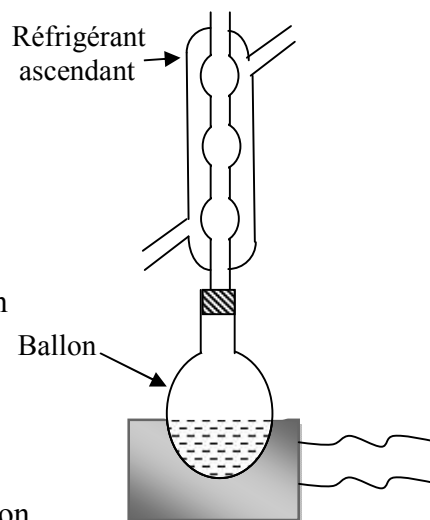
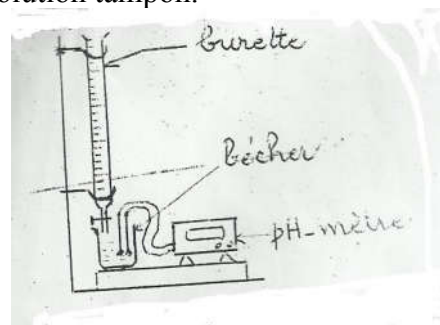
1-Schéma du dispositif expérimental :

2-Le chauffage à reflux sert à réaliser une transformation à température élevée et à condenser les vapeurs formés évitant ainsi les pertes de produits et réactifs volatiles.

3-L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

La pierre ponce régule l'ébullition

La réaction qui se produit dans le ballon est l'estérification.



Son équation-bilan est :



5-On utilise l'un des réactifs en excès pour améliorer le rendement de la réaction

-Recherche du réactif en excès : alcool : $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$ AN : $n_2 = \frac{16}{88} = 0,18 \text{ mol}$

Acide éthanoïque : $n_1 = \frac{m_1}{M_1}$ AN : $n_1 = \frac{32}{60} = 0,53 \text{ mol}$ d'où $n_1 > n_2$ donc l'acide éthanoïque est le réactif en excès

6-Déterminons la masse du produit formé :

$$\eta n_2 = n_3 \leftrightarrow \eta n_2 = \frac{m_3}{M_3} \leftrightarrow m_3 = \eta n_2 M_3 \text{ AN : } m_3 = 0,6 \times 0,18 \times 130 = 14,18 \text{ g.}$$

CORRECTION DU SUJET DU BACCALAUREAT 2012

EXERCICE 1

1-1-(b)-pyramidale 1-2-a)alcool primaire

2-1-a)N-phényléthanamide 2-2-b)2-méthylpropanoate d'éthyle

3-1-Déterminons la formule brute de A : $C_nH_{2n+2}O$

$$\%O = \frac{M_O \times 100}{M} \leftrightarrow 21,6 = \frac{1600}{14n+18} \leftrightarrow n = \frac{1600}{21,6 \times 14} - \frac{18}{14} = 4 \text{ D'où } C_4H_{10}O$$

Toutes les formules semi-développées de B : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

$CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$; $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$ et $(CH_3)_2COH-CH_3$

3-2-Cette formule est : $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$ car étant unique produit d'hydratation de l'alcène qui est symétrique.

3-3-Noms des stéréo-isomères sont : (E)-but-2-ène et (Z)-but-2-ène

3-4-L'autre alcène est le but-1-ène

4-1-Sa formule semi-développée et son nom :

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$: acide 2-aminopropanoïque

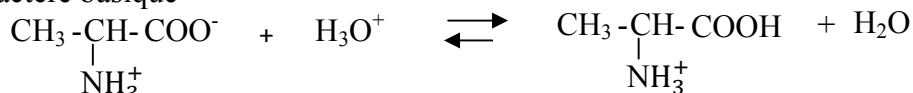
4-2-Cette molécule est chirale car possède un atome de carbone asymétrique

4-3-Donnons les configurations :

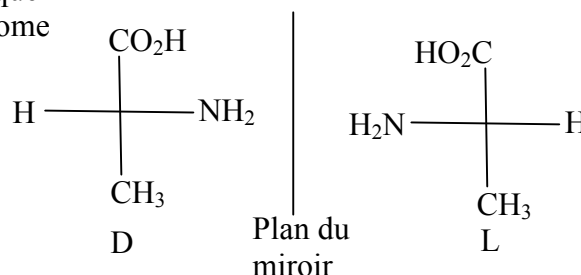
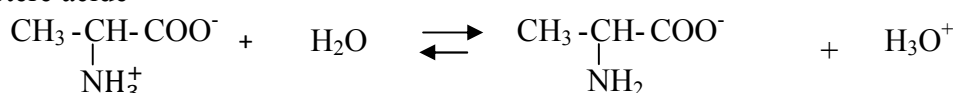
4-4-Le zwitterion est un ion dipolaire électriquement neutre.

Les équations montrant le caractère ampholyte du zwitterion issu de C :

-Caractère basique

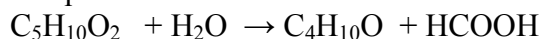


-Caractère acide



EXERCICE 2 : CHIMIE GENERALE

1-Equation-bilan de la réaction :



B est un acide carboxylique et son nom est : acide méthanoïque.

2-1-Représentation graphique :

2-2-Définition de la vitesse volumique

instantanée de disparition de l'ester : $V(\text{es})_t = -\left(\frac{d[\text{es}]}{dt}\right)_t$

Graphiquement :

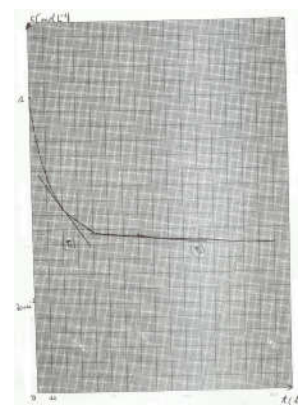
$$\text{à } t_1=20\text{h} \quad V = -\frac{0,56-0,69}{30-10} = 6,5 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

$$\text{A } t_2=60\text{h}, \quad V = -\frac{0,53-0,54}{70-50} = 5 \times 10^{-4} \text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

Conclusion : la vitesse volumique instantanée diminue quand le temps augmente.

2-3-Graphiquement la concentration molaire de l'ester est : 0,58 mol/L

La concentration molaire de l'acide carboxylique B au même moment est : $[\text{HCOOH}]_t = [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2]_0 - [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2]_t = 1-0,58 = 0,42 \text{mol/L}$



EXERCICE 2 : ACIDES ET BASES

1-1-a) $\text{p}^{\text{H}} = 14 + \log C$ 1-2-(b)-supérieur à 7

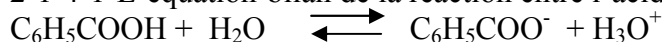
2-1-1-Un acide est un composé chimique pouvant céder un proton H^+ au cours d'une réaction chimique

-Formule de l'ion benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

2-1-2-Calcul de la masse d'acide benzoïque : $m = M.C.V \text{ AN} : m = 122 \times 0,01 \times 0,2 = 0,244\text{g}$

2-1-3-Il s'agit d'un acide faible car $-\log C = -\log 0,01 = 2 < \text{p}^{\text{H}}$

2-1-4-1-L'équation-bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau :

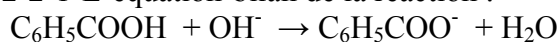


2-1-4-2-La valeur de la constante de réaction K_A correspondante

$$K_A = 10^{-\text{p}K_A} \text{ AN} : K_A = 10^{-4,2} = 6,31 \times 10^{-5}$$

2-1-4-3-L'espèce chimique prédominante à $\text{p}^{\text{H}} = 3,1$ est l'acide benzoïque car $\text{p}^{\text{H}} < \text{p}^{\text{K}A}$

2-2-1-L'équation-bilan de la réaction :



2-2-2- La réaction est totale car $\Delta p^{KA} = p^{KA}(H_2O / OH^-) - p^{KA}(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 14 - 4,2 = 9,8 > 4$. Ou alors la constante de réaction $K_r = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH].[OH^-]}$

$$K_r = \frac{[C_6H_5COO^-].[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH].[OH^-].[H_3O^+]} \leftrightarrow K_r = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-pKA}}{10^{-pK_e}} = 10^{pK_e - pKA}$$

AN : $K_r = 10^{14-4,2} = 6,31 \times 10^9 > 10^4$ d'où la réaction est totale

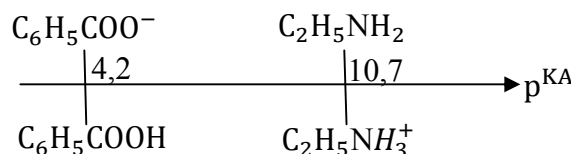
2-2-3-Le p^H à l'équivalence est supérieur à 7 car la solution contient l'ion benzoate qui est majoritaire et qui est une base.

2-2-4-Déterminons V_{bE} : à l'équivalence $n_a = n_b \leftrightarrow C_a.V_a = C_b.V_{bE} \leftrightarrow V_{bE} = \frac{C_a.V_a}{C_b}$ AN :

$$V_{bE} = \frac{0,01 \times 20}{0,02} = 10 \text{ ml}$$

-Le p^H du mélange pour $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$ (à la demi-équivalence) alors $p^H = p^{KA} = 4,2$

2-3-1-Placement des couples sur une échelle de p^{KA}



2-3-2-La réaction la plus probable est celle entre l'acide benzoïque et l'éthylamine
d'équation-bilan : $C_6H_5COOH + C_2H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5COO^- + C_2H_5NH_3^+$

2-3-3-Cette réaction est totale car :

$\Delta p^{KA} = p^{KA}(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2) - p^{KA}(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 14 - 4,2 = 9,8 > 4$
donc la réaction est totale.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL.

1-1-Calcul du volume V_o de la solution S_o à prélever : $C_o V_o = C_1 V_1 \leftrightarrow V_o = \frac{C_1.V_1}{C_o}$

$$\text{AN : } V_o = \frac{5 \times 10^{-2} \times 100}{1} = 5 \text{ ml}$$

1-2-Mode opératoire :

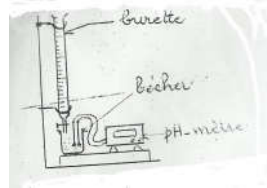
Pipeter 5 ml de la solution S_o à l'aide de la pipette jaugée de 5 ml munie d'une poire, introduire ce volume dans la fiole jaugée de 100ml à moitié remplie d'eau distillée.

Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette.

Homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

2-1-Schéma du dispositif expérimental

-La précaution à prendre est d'étalonner le p^H -mètre.



2-2-1-L'équivalence représente l'instant où les

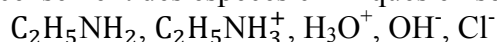
réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2-2-2-Concentration molaire de la solution d'éthylamine : A l'équivalence : $n_a = n_b \leftrightarrow$

$$C_1 V_1 = C_b V_b \leftrightarrow C_b = \frac{C_1.V_1}{V_b} \quad \text{AN : } C_b = \frac{5 \times 10^{-2} \times 40}{20} = 0,1 \text{ mol/L.}$$

3-1-Calcul de la concentration molaire de toutes les espèces en solution:

Recensement des espèces chimiques en solution :



$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{AN : } [H_3O^+] = 10^{-10,3} = 5,01 \times 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

$$[OH^-] = 10^{pH-14} \quad \text{AN : } [OH^-] = 10^{10,3-14} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V_M + V_B} = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_b} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 30}{30 + 20} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [H_3O^+] + [C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$[C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [H_3O^+]$ or les ions H_3O^+ sont minoritaires devant les ions Cl^-
 \leftrightarrow

$[C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] + [Cl^-]$ AN: $[C_2H_5NH_3^+] = 2 \times 10^{-4} + 3 \times 10^{-2} = 3,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 Equation de conservation de la matière

$n_0 = n_s C_2H_5NH_2 + n_s C_2H_5NH_3^+ \leftrightarrow C_b.V_b = [C_2H_5NH_2].(V_1 + V_b) + [C_2H_5NH_3^+].(V_1 + V_b)$
 \leftrightarrow

$[C_2H_5NH_2] = \frac{C_b.V_b}{V_1 + V_b} - [C_2H_5NH_3^+]$ AN: $[C_2H_5NH_2] = \frac{0,1 \times 20}{30 + 20} - 3 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

3-2- $p^{KA} = p^H - \log\left(\frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]}\right)$ AN : $p^{KA} = 10,3 - \log\left(\frac{1 \times 10^{-2}}{3,02 \times 10^{-2}}\right) = 10,78 \approx 10,8$

CORRECTION DU SUJET DU BACCALAUREAT 2011

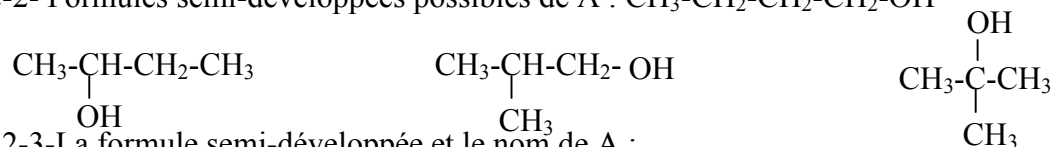
EXERCICE-1

1-QCM : (iii)

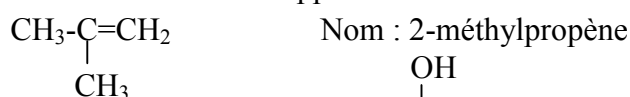
2-1-La formule brute du composé A : formule de A : $C_nH_{2n+2}O$

$\%O = \frac{M_O \times 100}{M_{C_nH_{2n+2}O}} \leftrightarrow 21,6 = \frac{1600}{14n+18} \leftrightarrow n = \frac{1600}{14 \times 21,6} - \frac{18}{14} = 4$ d'où : $C_4H_{10}O$

2-2- Formules semi-développées possibles de A : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$



2-3-La formule semi-développée et le nom de A :



2-4-La formule réelle de A est : $CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{C}-CH_3$ car il obéit à la règle de Markovnikov

-Nom et de classe de A : 2-méthylpropan-2-ol ; alcool tertiaire

3-1-La formule brute de C : $C_nH_{2n+1}NO_2$: $M = 103 \leftrightarrow 14n+1+32+14 = 103 \leftrightarrow n = \frac{103-(47)}{14} = 4$
 D'où : $C_4H_9NO_2$

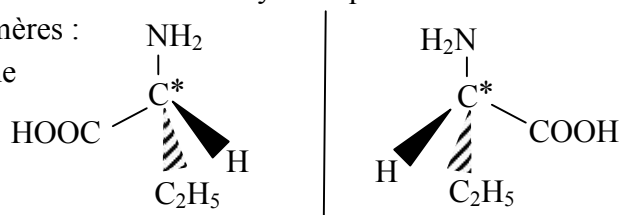
-Formule semi-développée et nom : $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH}-COOH$ Acide 2-aminobutanoïque

3-2-La molécule C est chirale car possède un atome carbone asymétrique.

Représentation en perspective des énantiomères :

3-3-1-Nom du composé D : propan-1-amine

3-3-2-Equation-bilan de la réaction :



$C_6H_5COCl + CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 \rightarrow C_6H_5CO-NH-CH_2-CH_2-CH_3 + HCl$

-Fonction et nom du produit: amide ; N-propylbenzamide

EXERCICE -2 : CHIMIE GENERALE

1-Définissons des termes suivants :

Energie d'ionisation : énergie minimale à fournir à un atome pris dans son état fondamental pour lui arracher un électron.

Photon : Particule de masse et de charge nulles se déplaçant à la vitesse de la lumière.

Transition : C'est le passage d'un niveau d'énergie à un autre.

2-1-L'énergie du niveau 1 est : $E_1 = -\frac{13,6}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$.

2-2-L'expression de la variation d'énergie au cours de la transition $n \rightarrow p$

$$E = E_p - E_n = -\frac{E_0}{p^2} - \left(-\frac{E_0}{n^2}\right) = -\frac{E_0}{p^2} + \frac{E_0}{n^2} = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = E_0 \left(\frac{p^2 - n^2}{n^2 \cdot p^2}\right)$$

2-3-1-Déterminons le niveau d'énergie final p de l'atome d'hydrogène pour $1 \rightarrow p$, p étant un nombre entier. : $E = E_p - E_1 \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} - (-E_0) \leftrightarrow E = -\frac{E_0}{p^2} + E_0 \leftrightarrow$

$$E - E_0 = -\frac{E_0}{p^2} \leftrightarrow \frac{E_0}{p^2} = E_0 - E \leftrightarrow p^2 = \frac{E_0}{E_0 - E} \leftrightarrow p = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 - E}} \quad \text{AN } p = \sqrt{\frac{13,6}{13,6 - 12,09}} = 3$$

2-3-2-Longueur d'onde de la radiation utilisée:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad \text{AN : } \lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{12,09 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,03 \times 10^{-7} \text{ m}$$

EXERCICE -3 : ACIDES ET BASES

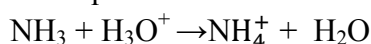
1-QCM: (ii)- $p^H = p^{K_a} + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

2-1-Tracé de la courbe $p^H = f(V_a)$

2-2-Coordonnées du point

d'équivalence $E(20,4 \text{ ml} ; 5,5)$

2-3-Equation-bilan :



2-4-Concentration molaire de la

solution d'ammoniac : à l'équivalence :

$$n_a = n_b \leftrightarrow C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b \leftrightarrow C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_b}$$

$$\text{AN : } C_b = \frac{1 \times 10^{-1} \times 20,4}{20} = 0,102 \text{ mol/L.}$$

2-5-Concentrations molaires de toutes les espèces en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^H} \quad \text{AN : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} = 3,16 \times 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{p^H - 14} \quad \text{AN : } [\text{OH}^-] = 10^{5,5 - 14} = 3,16 \times 10^{-9} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_{aE} + V_b} = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_{aE} + V_b} = \frac{1 \times 10^{-1} \times 20,4}{20,4 + 20} = 5,05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Equation d'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{or les ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ et } \text{OH}^- \text{ sont minoritaires devant les ions } \text{Cl}^-$$

$$\leftrightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] \quad \text{AN: } [\text{NH}_4^+] = 5,05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-6-Graphiquement le $p^{K_a} = 9,3$

2-7-L'indicateur coloré qui aurait permis de déterminer l'équivalence est la phénolphthaléine car le p^{HE} appartient à sa zone de virage.

EXERCICE -4 : TYPE EXPERIMENTAL

1-Les ions fer(II) joue le rôle de catalyseur

2-La verrerie utilisée pour le prélèvement de 10 ml d'eau oxygéné est la pipette jaugée de 10 ml car c'est un matériel de précision.

3-L'eau glacée ajouté à chaque bécher sert à stopper l'évolution de la réaction

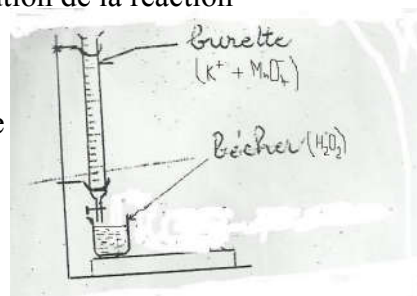
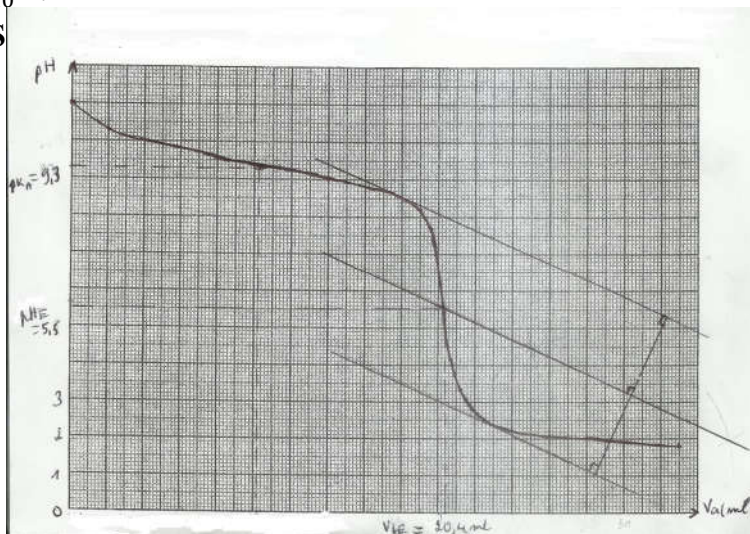
-Ce phénomène est appelé trempe de la prise d'essai.

4-Schéma annoté du dispositif expérimental de dosage :

5- On reconnaît l'équivalence par l'apparition persistante de la couleur violette.

6-1-Volume de la solution mère à prélever pour préparer

$$\text{La solution S : } C_m V_m = C_s V_s \leftrightarrow V_m = \frac{C_s \cdot V_s}{C_m}$$



$$\text{AN : } V_0 = \frac{1 \times 10^{-2} \times 200}{1 \times 10^{-1}} = 20 \text{ ml}$$

6-2-Mode opératoire de la préparation de cette solution :

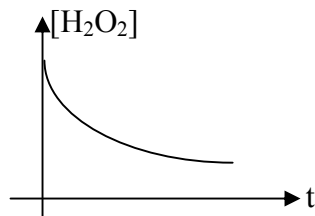
A l'aide d'une pipette jaugée de 20 ml, prélever 20 ml de la solution mère que l'on introduit dans une fiole jaugée de 200 ml à moitié remplie d'eau distillée, homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.

7-Expression de $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} \leftrightarrow \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V_r}{5} = \frac{c_s \cdot V_0}{2} \leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_t = \frac{5c_s \cdot V_0}{2V_r}$$

8- Allure de la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = f(t)$

-Cette concentration diminue au cours du temps



CORRECTION DE L'ÉPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2013

1-IDENTIFICATION DU MATÉRIEL

1-1-Nommons les instruments et précisons leur utilisation

(a)-éprouvette graduée : sert à mesure les volumes de liquide

(b)-Ballon à fond rond : sert à contenir le mélange à distiller

(c)-Bécher : sert à contenir la solution à doser ou à recueillir les distillats et filtrats, pour placer le liquide à pipeter pour un prélèvement

(d)-Pipette jaugée à deux traits : sert à mesurer de façon précise les petits volumes de liquide

(e)-Ampoule à décanter : sert à séparer un mélange non miscible de liquide

1-2-Les éléments de la verrerie utilisée lors de la distillation du vin de palme : le ballon, la colonne vigreux, réfrigérant et l'ermenmeyer.

1-3-Deux instruments de mesure du p^H : le papier indicateur de p^H et le p^H -mètre.

L'instrument le plus précis est le p^H -mètre.

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2-1-Dans un laboratoire, les produits corrosifs dégagant des se manipulent et se stockent sous la hotte.

2-2-Quatre mesures de sécurité à prendre dans un laboratoire de chimie :

-Porter une blouse en coton toujours boutonnée

-Utiliser des lunettes de protection

-Etiqueter les contenants

-Manipuler debout

2-3-La signification des pictogrammes :

(a)-corrosif (b)-irritant ou nocif (c)-inflammable

3-MANIPULATION

3-1-1-Les éléments de verrerie à utiliser pour cette préparation :une pipette jaugée de 10 ml et une fiole jaugée de 500 ml.

3-1-2-On doit verser l'acide dans l'eau

3-1-3-Calcul de la concentration molaire C' de la solution diluée : $CV = C'V' \leftrightarrow C' = \frac{CV}{V'}$

$$\text{AN : } C' = \frac{10 \times 10}{500} = 0,2 \text{ mol/L}$$

3-2-Détermination du degré d'acidité du vinaigre d°

$$\text{Calcul du volume moyen } V_{bE} = \frac{V_{b1} + V_{b2}}{2}$$

Calcul de la concentration du vinaigre :

L'équation-bilan de la réaction est : $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence : $n_a = n_b \leftrightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \leftrightarrow C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$

Calcul du degré d'acidité :

$$\frac{m}{M} = C_a \cdot V \leftrightarrow C_a = \frac{n}{V} \text{ Or } V = \frac{m'}{\rho} \text{ et } n = \frac{m}{M} \leftrightarrow C_a = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m'}{\rho}} = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow C_a = \frac{m \cdot \rho}{M \cdot m'} \leftrightarrow m = \frac{C_a \cdot M \cdot m'}{\rho} \text{ or}$$

$$m' = 100g \leftrightarrow m = d^\circ = \frac{100 \cdot C_a \cdot M}{\rho} \text{ avec } \rho = 1020 \text{ g/L}$$

CORRECTION DE L'EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2012

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL

1-1-Le dispositif expérimental ci-dessous sert à la distillation de mélange liquide

1-2-Nom de chaque élément et rôle :

1-Ballon : sert à contenir le mélange liquide à distiller

2-Chauffe-ballon : sert à chauffer le milieu réactionnel et le porter à ébullition

3-Colonne vigreux : sert à conduire les vapeurs du ballon au réfrigérant

4-Réfrigérant : sert à condenser les vapeurs

5-Erlenmeyer : sert à recueillir le distillat

2-SECURITE EN CHIMIE

2-1-Un exemple de comportement interdit au laboratoire : -Boire -Manger -Pipeter à la bouche -courir

2-2-Le risque qu'il y a à verser de l'acide nitrique concentré dans l'évier : oxydation de l'évier.

2-3-Ce qu'il faut faire : rincer sa bouche avec de l'eau

-Ce qu'il faut éviter de faire : faire boire, faire vomir.

2-4-Le risque qu'il y a à brûler des pneus de véhicules des habitations : l'intoxication des personnes et incendie.

3-PREPARATION DE REACTIF.

3-1-Corrosif signifie qu'il attaque les tissus organiques et les métaux

-Toxique signifie qu'il est nocif pour la santé

3-2-1-Calcul du volume V de la solution mère à prélever : $CV = C'V' \leftrightarrow V = \frac{C'V'}{C}$

$$\text{Or } C = \frac{\rho \cdot d \cdot t}{100M} \leftrightarrow V = \frac{100 \cdot C' \cdot V' \cdot M}{\rho \cdot d \cdot t} \text{ AN : } V = \frac{100 \times 0,01 \times 250 \times 36,5}{1,19 \times 1000 \times 37} = 0,2 \text{ mL}$$

3-2-2-Description du protocole : A l'aide d'une pipette graduée de 1ml munie d'une poire, prélever 0,2 mL de la solution mère que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 mL à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Homogénéiser.

4-MANIPULATION

4-3-1- Les premières gouttes de distillat apparaissent à autour de 75°C.

4-3-2- Les corps qui constituent le distillat sont : l'eau et l'éthanol.

4-3-3-La pierre ponce permet de réguler l'ébullition. L'eau glacée contenue dans la fiole permet de refroidir le distillat afin d'éviter l'éthanol de se volatiliser.

4-3-4-Il est déconseillé de consommer l'alcool produit de façon artisanale dans nos villages parce sa production n'est pas contrôlée et il contient des composés chimiques dangereux pour la santé.

CORRECTION DE L'ÉPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2011

1-IDENTIFICATION DU MATÉRIEL

1-1-Donnons le rôle de chacun des éléments suivants :

- Entonnoir de Büchner : sert à la filtration sous vide.
- Etuve : sert à stériliser et à sécher le matériel de laboratoire.
- Bain marie : sert à chauffer et à maintenir à température constante un milieu réactionnel.
- Lunettes de protection : sert à protéger ses yeux contre les projections de produits chimiques.
- Poire propipette : Pour pipeter un liquide en toute sécurité.
- Banc chauffant de Köfler : sert à mesurer la température de fusion d'un composé chimique solide.

1-2-Utilisation d'une ampoule à décanter pour séparer deux solutions non miscibles :

Il faut introduire le mélange dans l'ampoule, laisser reposer pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que les deux phases se forment, ouvrir le robinet pour laisser le liquide le plus dense s'écouler. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux liquides a atteint le robinet. Elle est récupérée dans un bécher.

2-SECURITE AU LABORATOIRE.

2-1-Signification de chacun des pictogrammes :

1-comburant 2- Inflammable 3- Corrosif 4-Explosif 5-Nocif ou irritant 6-Pollue l'environnement.

2-2-Lorsqu'une solution concentrée d'acide chlorhydrique se verse sur votre corps, Utiliser immédiatement la douche de sécurité pour se laver abondamment à l'eau et ôter aussitôt ses vêtements.

3-MANIPULATION

3-1-1-Signification des inscriptions suivantes : $d=1,86$: densité par rapport à l'eau

$M=392,13$: masse molaire du sulfate de fer II.

3-1-2-La masse de produit à prélever : $m = C.V.M$ AN : $m = 0,1 \times 0,1 \times 392,13 = 3,92g$.

3-1-3-Description du mode opératoire :

Sur la balance tarée sur laquelle repose le verre de montre, mesurer 3,92g de sel de Mohr préalablement prélevée grâce à la spatule. Introduire cette masse dans la fiole jaugée de 100 ml remplie à moitié d'eau distillée à l'aide l'entonnoir à solide. Rincer le verre de montre et l'entonnoir à solide et veiller à récupérer les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. Fermer la fiole, puis l'agiter jusqu'à la dissolution complète du solide. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Fermer la fiole et homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

3-1-4-La solution obtenue est de couleur vert pâle.

-Dans six mois, si la solution est laissée à l'air libre, elle aura une couleur rouille, car le dioxygène de l'air va oxyder les ions Fer II en ions fer III.

3-2-2-Volume du moyen V_A d'acide obtenu : $V_A = \frac{V_{A1}+V_{A2}}{2}$

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

Déterminons la concentration C_A de la solution acide :

A l'équivalence : $n_a = n_b \leftrightarrow C_A.V_A = C_B.V_B \leftrightarrow C_A = \frac{C_B.V_B}{V_A}$

CORRECTION DE L'ÉPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE 2010

1-IDENTIFICATION DU MATÉRIEL

1-1-Donnons le rôle de chacun des éléments suivants :

- Entonnoir de Büchner : sert à la filtration sous vide.
 - Hotte aspirante : permet la manipulation des composés volatiles toxiques et dangereux
 - Etuve : sert à stériliser et à sécher le matériel de laboratoire.
 - Réfrigérant à boules : sert à condenser les vapeurs
 - Erlenmeyers : pour placer les solutions à doser ou à pipeter pour un prélèvement, sert à recueillir les filtrats et distillats.
 - Pissette : pour dissoudre les solides, diluer les liquides, rincer les capsules et les entonnoirs
- 1-2-Mode opératoire de l'utilisation de la pipette jaugée à deux traits : Pour utiliser une pipette jaugée à deux traits, il faut prélever le liquide jusqu'au trait supérieur de jauge et pour le distribuer, le laisser couler jusqu'au trait inférieur de jauge

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2-1-Signification des pictogrammes :

1-Toxique 2- pollue l'environnement 3-corrosif 4-Explosif 5 -Inflammable 6- nocif

2-2-Exemple de précaution à prendre pour utiliser le produit concerné :

Pour 1 : Eviter tout contact avec la peau en portant des gants.

Pour 2 : Eviter la contamination du milieu ambiant par un stockage approprié.

3-MANIPULATION.

3-1-1-Calcul de la masse d'acide sulfurique pur contenue dans la bouteille :

$$m = \frac{\rho \cdot d \cdot t \cdot V}{100} \quad \text{AN : } m = \frac{1000 \times 1,83 \times 96 \times 0,9}{100} = 1581,12 \text{ g}$$

$$3-1-2\text{-Sa concentration massique } C_m = \frac{m}{V} \quad \text{AN: } C_m = \frac{1581,12}{0,9} = 1756,8 \text{ g/L}$$

$$\text{Sa concentration molaire : } C = \frac{C_m}{M} \quad \text{AN : } C = \frac{1756,8}{98,08} = 17,91 \text{ mol/L}$$

3-1-3-Concentration molaire C' de la solution diluée d'acide sulfurique

$$CV = C'V' \leftrightarrow C' = \frac{CV}{V'} \quad \text{AN : } C' = \frac{17,91 \times 20}{1000} = 0,36 \text{ mol/L}$$

Description du protocole de préparation:

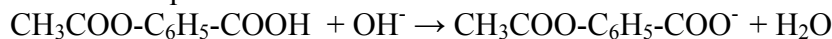
Pipeter 20 ml de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée de 20 ml munie d'une poire, introduire ce volume dans la fiole jaugée de 1000ml à moitié remplie d'eau distillée.

Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette.

Homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

$$3-2-2-2\text{-Le volume moyen d'acide obtenu est : } V_A = \frac{V_{A1} + V_{A2}}{2}$$

3-2-2-3-L'équation-bilan de la réaction :



3-2-2-4-L'expression « aspirine 500 » inscrite sur l'étiquette signifie que dans un comprimé il y a 500mg d'acide acétylsalicylique.

$$3-2-2-5\text{-Déterminons } C_A. \text{ A l'équivalence : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \leftrightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A}$$

3-2-2-6-Calcul de la masse d'acide salicylique contenue dans un comprimé :

$$m = M \cdot C_A \cdot V \quad \text{où } V \text{ est le volume d'eau dans lequel on a dissout le comprimé d'aspirine.}$$

EPREUVE DE CHIMIE BACCALAUREAT 2014

EXERCICE -1 : CHIMIE ORGANIQUE (6 points)

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

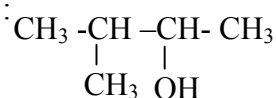
1.1-Le carbone du groupe fonctionnel des cétones a une structure :

(i)-tétraédrique ; (ii)-pyramidale ; (iii)-plane

1.2-Une molécule de chlorure d'hydrogène est un réactif électrophile :

(i)-vrai ; (ii)-faux

2-On considère un composé A de formule semi-développée :



L'oxydation ménagée de A par déshydrogénation catalytique conduit à un composé organique B

2.1-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer le composé organique B formé.

2.2-Donner un test permettant d'identifier le composé B.

2.3-Le composé organique A est obtenu par hydratation d'un alcène C.

2.3.1-Donner les formules semi-développées possibles de C.

2.3.2-Quelle est, parmi ces formules, celle du composé C qui permet d'obtenir A comme produit minoritaire de la réaction ? La nommer.

2.3.3-Donner la formule semi-développée et le nom du composé A' obtenu par hydratation du composé C.

-Ce composé A' peut-il subir une oxydation ménagée ? Pourquoi ?

2.4-Le composé A précédent est traité à froid par du chlorure de benzoyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$) .

2.4.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser le nom du produit organique formé.

2.4.2-De quel type de réaction s'agit-il ? Donner ses trois caractéristiques.

2.5-Le composé A est-il une molécule chirale ? Justifier.

-Dans l'affirmative, donner une représentation spatiale de ses deux énantiomères.

-Donner une propriété physique généralement présentée par une molécule chirale.

EXERCICE -2: CHIMIE GENERALE (4 points)

L'étude de l'interaction photon-électron montre que la valeur de l'énergie E_n d'un niveau n est donnée par la relation : $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$ avec $E_0=13,6 \text{ Ev}$.

1-Donner la signification de chaque terme de cette expression.

2-Pour un atome donné, que signifie l'expression état excité ?

-Qu'est-ce qui se passe lorsqu'un atome se désexcite ?

3-L'atome d'hydrogène se trouve à l'état fondamental et subit la réaction : $\text{H} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$

3.1-Quelle transformation l'atome d'hydrogène a-t-elle subie ?

3.2-Quelle est la valeur de l'énergie reçue par l'atome d'hydrogène dans ce cas ?

4-Pour une transition $p \longrightarrow n(p>n)$, exprimer la longueur d'onde λ de la raie émise ?

5-Déterminer la plus courte longueur d'onde λ_{\min} des différentes raies spectrales que peut émettre l'atome d'hydrogène lorsqu'il est excité.

EXERCICE -3: ACIDES ET BASES (6 points)

On considère une amine de formule R-NH_2 dans laquelle R est un groupe alkyle.

A 25°C , une solution de cette amine a une masse volumique $\rho=63,5 \text{ g.L}^{-1}$.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau, sachant que l'amine est une base faible.

2-Donner le couple acide –base correspondant à cette amine.

3-On verse progressivement la solution de cette amine dans un volume $V_a=20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a=2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le suivi de l'évolution du p^H du mélange au cours de l'addition montre une augmentation brutale du p^H correspondant à l'équivalence ; le volume de la solution d'amine versé est d'environ $4,6 \text{ cm}^3$.

3.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

3.2-La solution obtenue à l'équivalence est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier.

3.3-Déterminer la quantité de matière de l'amine, puis en déduire la masse molaire moléculaire de cette amine.

3.4-Déterminer la formule du radical R.

3.5-Ecrire la semi-développée de cette amine, sachant qu'elle possède un atome de carbone asymétrique.

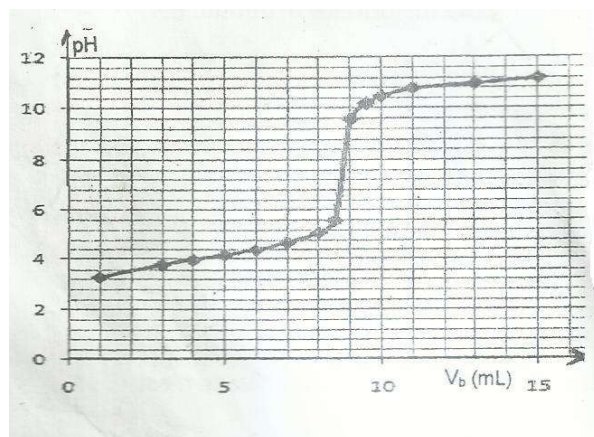
3.6-Après l'équivalence, on ajoute à nouveau une certaine quantité d'amine, le p^H du mélange est alors égale au p^{K_a} du couple constitué par la base faible.

3.6.1-Quel nom donne-t-on à une telle solution ?

3.6.2-Donner les caractéristiques d'une telle solution.

EXERCICE -4: TYPE EXPERIMENTAL (4 points)

Dans un laboratoire de Lycée, on veut déterminer, par dosage p^H -métrique, la masse de vitamine C ou acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) contenue dans un comprimé de "vitascorbol 500". Pour cela, on dissout ce comprimé dans 100ml d'eau distillée, que l'on dose par une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$.



Pour chaque volume V_b de la solution basique versée, on relève le p^H de la solution obtenue.

Le tracé du graphe $p^H=f(V_b)$ est représenté ci-contre.

1-Sachant que l'acide ascorbique est un monoacide faible, écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2-Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.

3-Déduire du graphe ci-contre :

3.1-Les coordonnées du point

d'équivalence , par la méthode des tangentes.

3.2-Le p^{K_a} du couple acide /base de la vitamine C.

4-Déterminer la masse (en mg) d'acide ascorbique contenu dans un comprimé.

-Ce résultat est-il compatible avec l'indication « 500 » du fabriquant ?

5-Si le dosage avait été colorimétrique, dire en le justifiant, l'indicateur approprié, parmi ceux cités ci-dessous :

-Rouge de méthyle : $[4,2 - 6,2]$; -Bleu de bromothymol : $[6,0 - 7,6]$

-Rouge de crésol : $[7,2 - 8,6]$; -Phénolphtaléine : $[8,2 - 10]$

Données : Masses molaires atomiques(en g.mol^{-1}) : C :12 ; H : 1 ; O : 16

EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE BACCALAUREAT 2014

1. IDENTIFICATION DU MATERIEL

1.1-Donner le rôle de chacun des éléments suivants utilisés au laboratoire :

-Pipette -Ampoule à décanter -Burette graduée -Eprouvette à pied graduée

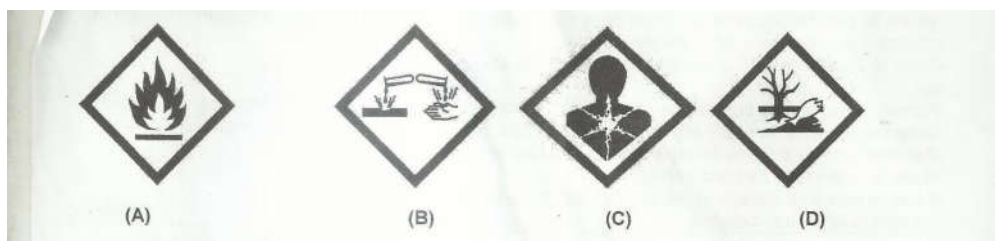
1.2-Citer deux indicateurs colorés couramment utilisés lors des dosages acido-basiques colorimétriques, avec leur couleur en milieu neutre.

1.3-Citer quatre exemples d'éléments de verrerie utilisés lors du dosage d'un acide par une base.

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2.1-Citer deux mesures de sécurité à prendre dans un laboratoire lors d'une manipulation produisant des gaz toxiques.

2.2-Donner la signification des pictogrammes ci-dessous.



2.3-Donner deux exemples de précaution à prendre lors du prélèvement d'un volume V d'acide concentré.

3-PREPARATION D'UNE SOLUTION

Sur la paillasse d'un laboratoire, le futur bachelier trouve une bouteille portant l'indication : Solution aqueuse commerciale d'acide éthanoïque ; densité $d=1,18$; 80% en masse d'acide éthanoïque pur. Il lui est demandé de préparer une solution S de volume 250 ml et de concentration $C=1,00\text{mol.L}^{-1}$ en acide éthanoïque. La densité de l'eau 1g.cm^{-3} .

3.1-Ecrire la formule semi-développée de cet acide.

3.2-Déterminer la masse d'acide éthanoïque dans un litre de solution commerciale.

3.3-En déduire la concentration massique, puis la concentration molaire d'acide éthanoïque dans la solution commerciale.

3.4-Déterminer le volume de la solution commerciale nécessaire à la préparation de la solution (S)

3.5-Décrire la préparation de la solution (S).

PARTIE PRATIQUE : Dosage d'un acide par une base.

But : Détermination de la concentration de l'acide.

3-2-1-Matériel et produits chimiques par poste de travail.

-Un support ; une burette graduée ; deux béchers ; un erlenmeyer ; une pipette de 10 ml ; une solution aqueuse de soude de concentration de concentration $C_b=1,00.10^{-1} \text{ molL}^{-1}$; une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration inconnue ; la phénolphtaléine ; une pissette contenant de l'eau distillée.

3-2-2-Mode opératoire

- Monter la burette sur le support et la remplir avec la solution aqueuse de soude.
- Noter le volume initial de NaOH(aq) dans le tableau ci-dessous ;
- Prelever 10 ml d'acide chlorhydrique à l'aide de la pipette de 10 ml et la verser dans l'erenmeyer ;
- Ajouter deux gouttes de phénolphtaléine ;
- Placer l'erenmeyer en dessous de la burette ;
- Verser la solution aqueuse de soude dans l'erenmeyer en agitant ce dernier pour homogénéiser la solution jusqu'au virage de l'indicateur coloré ;
- Noter le volume de NaOH contenu dans la burette et en déduire le volume de NaOH versé V_{b1} ;
- Remplir à nouveau la burette avec la solution de NaOH(aq) et noter le volume initial dans le tableau ;
- Vider l'erenmeyer, la rincer et y verser encore 10 ml d'acide avec deux gouttes de phénolphtaléine ;
- Recommencer le dosage en reperant le point d'équivalence à une goutte près ;
- Noter le volume V_{b2} de base versé ;
- Faire un troisième dosage et calculer le volume V_{b3} versé.
- Remplir le tableau ci-dessous

		Ordre des dosages		
		1 ^{er} dosage	2 ^{ème} dosage	3 ^{ème} dosage
Volume de NaOH(aq) en mL	Volume initial			
	Volume final			
	Volume versé			

-Manipulation

- 1-Noter la concentration de la base
- 2-Donner la couleur de la solution après ajout de l'indicateur coloré
- 3-Pourquoi y-a-t-il changement de couleur dans l'erenmeyer ?
- 4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite dans l'erenmeyer.
- 5-Déterminer le volume moyen de base versé.
- 6-Ecrire la relation traduisant l'équivalence ?
- 7-Déterminer la concentration de l'acide.

Données : Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H :1 ; O :16 ; Cl :35,5 ; Na : 23.

NB : Cette manipulation peut aussi être réalisée avec le matériel de microchimie. Pour cela, il suffit de réadapter les quantités de réactifs utilisés.

CORRECTION DU SUJET DE CHIME DU BACCALAURAT 2014

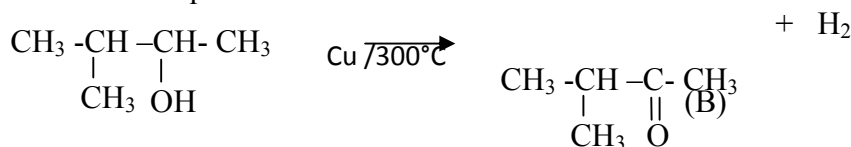
EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE.

1-QCM

1.1- iii) plane

1.2- i) vrai

2.1-Ecrivons l'équation-bilan de cette réaction :

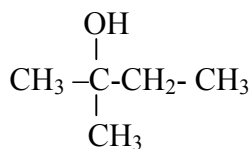


Nom du composé B : 3-Méthylbutanone

2.2-Test d'identification : test à la 2,4-DNPH avec formation d'un précipité jaune

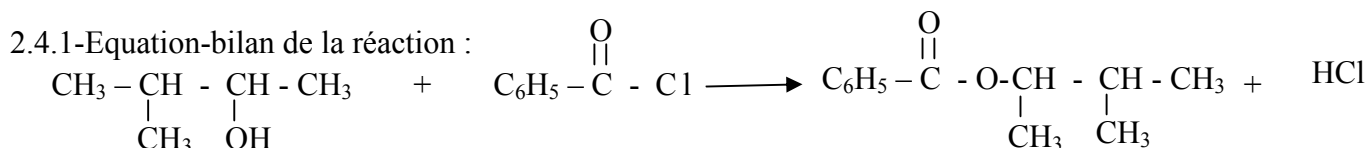
2.3.1-Formules semi-développées possibles de C : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

2.3.2-Le composé A est minoritaire lorsque C est : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; nom : 2-méthylbut-2-ène



2.3.3-Formule du composé A' : , nom : 2-méthylbutan-2-ol

- A' ne peut pas subir une oxydation ménagée car c'est un alcool tertiaire ou alors son carbone fonctionnel ne possède pas d'atome d'hydrogène.



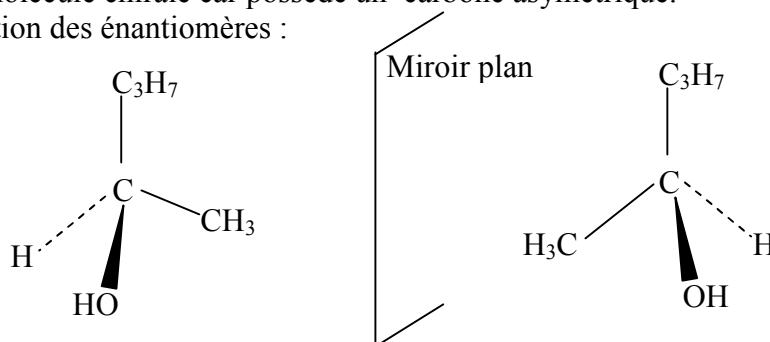
Nom du composé formé : benzoate de 1,2-diméthylpropyle.

2.4.2-Il s'agit d'une réaction d'estérification (indirecte)

-Caractéristiques : réaction rapide, totale et exothermique.

2.5-A est une molécule chirale car possède un carbone asymétrique.

-Représentation des énantiomères :



-Propriété physique d'une molécule chirale : le composé concerné est optiquement actif ou alors doué d'un pouvoir rotatoire.

EXERCICE 2 : CHIMIE MINERALE.

1-Signification de chaque terme :

-E₀ : énergie d'ionisation ou valeur théorique associée au niveau fondamental.

-n : niveau d'énergie ou nombre quantique principal.

2- L'état excité signifie que l'atome n'est pas dans son état fondamental ou alors état dans lequel l'énergie de l'atome est supérieure à celle de l'atome à l'état fondamental.

-Lorsqu'un atome se désexcite, il y a émission de photon.

3.1-L'atome d'hydrogène a subi une ionisation.

3.2-Valeur de l'énergie reçue (pour la transition $1 \longrightarrow \infty$)

$$E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV.}$$

4-Expression de la longueur d'onde λ de la raie émise ($p \longrightarrow n$) : $E = \frac{h.c}{\lambda} = |E_n - E_p| = E_p -$

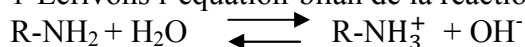
$$E_n = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \rightarrow \lambda = \frac{h.c}{E_0} \left(\frac{n^2 p^2}{p^2 - n^2} \right)$$

5-La plus courte longueur d'onde λ_{\min} des différentes raies spectrales de l'atome d'hydrogène excité correspond à l'énergie maximale (E) du photon émis ; soit la transition $\infty \rightarrow 1$: $E = |E_1 - E_{\infty}|$

$$E = \frac{h.c}{\lambda_{\min}} = E_{\infty} - E_1 = E_0 \rightarrow \lambda_{\min} = \frac{h.c}{E_0} \quad \text{AN: } \lambda_{\min} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 9,14 \times 10^{-8} \text{ m}$$

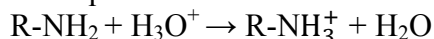
EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1-Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de cette amine avec l'eau :



2-Formule du couple acide/base correspondant à cette amine: $\text{R-NH}_3^+ / \text{R-NH}_2$

3.1-Equation-bilan de la réaction de dosage :



3.2-La solution obtenue à l'équivalence est acide car au cours de la réaction d'un acide fort avec une base faible, l'équivalence E se situe en milieu acide ou alors, la solution est acide à l'équivalence car l'espèce majoritaire en solution à l'équivalence est l'ion alkylammonium (R-NH_3^+) qui est un acide.

3.3-Déterminons la quantité de l'amine : à l'équivalence : $n_b = n_{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow n_b = C_a V_a$

$$\text{AN : } n_b = 2 \times 10^{-1} \times 20 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

-Dédution de la masse molaire moléculaire : $M_b = \frac{m_b}{n_b}$ or $m_b = \varphi \cdot V_b \rightarrow M_b = \frac{\varphi \cdot V_b}{n_b}$

$$\text{AN : } M_b = \frac{63,5 \times 4,6 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3}} \rightarrow M_b = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

3.4-Déterminons le radical $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow M_b = 16 + 12n + 1 = 14n + 17 \rightarrow n = \frac{M_b - 17}{14}$:

$$\text{AN : } n = \frac{73 - 17}{14} = 4 \rightarrow \text{Soit } n = 4 \rightarrow \text{R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

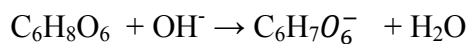
3.5-Ecrivons la formule semi-développée de cette amine :

3.6.1-Une telle solution est appelée solution tampon.

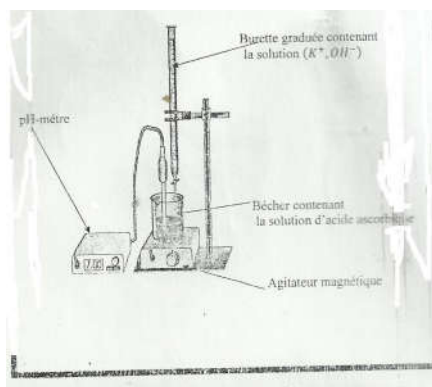
3.6.2-Les caractéristiques sont : le p^{H} de cette solution est peu sensible à la dilution et aux additions modérées d'acide et de base.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL.

1-Equation-bilan de la réaction de dosage : $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
ou



2-Schéma du montage :



3.1-Les coordonnées du point d'équivalence E, par la méthode des tangentes :E(8,7 ml ; 7,8)

3.2-Le p^{Ka} du couple acide/base de la vitamine C :

Sachant que $V_{bE} = 8,7 \text{ ml}$; $\frac{V_{bE}}{2} = 4,35 \text{ ml} \rightarrow p^{Ka} \approx 4$.

4-Déterminons la masse en mg d'acide ascorbique contenue dans un comprimé : A l'équivalence :

$$n_a = n_{OH^-} \rightarrow \frac{m_a}{M_a} = C_b \cdot V_{bE} \rightarrow m_a = C_b \cdot V_{bE} \cdot M_a$$

$$\text{AN : } M_a = 6 \times 12 + 8 \times 1 + 6 \times 16 = 176 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_a = 0,32 \times 8,7 \times 10^{-3} \times 176 = 0,489 \text{ g} \quad \text{Soit } m_a \approx 0,5 \text{ g} \approx 500 \text{ mg.}$$

-Oui, ce résultat est compatible avec l'indication "500" du fabricant.

5-L'indicateur coloré approprié est le rouge de crésol car sa zone de virage contient le p^{HE} .

CORRECTION DU SUJET DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE BACCALAURAT 2014

1.1-IDENTIFICATION DU MATERIEL.

1-Rôle de chacun des éléments de verrerie :

- Pipette : prélever et distribuer de petits volumes de solution
- Ampoule à décanter : séparer deux liquides non miscibles.
- Burette graduée : mesurer le volume de la solution dosante.
- Eprouvette à pied : mesurer de façon rapide et moins précise un volume de solution.

1.2-Deux indicateurs colorés couramment utilisés lors des dosages acido-basiques colorimétriques, avec leur couleur en milieu neutre :

Indicateur coloré	Couleur en milieu neutre
Hélianthine	Jaune
Bleu de bromothymol	Vert
phénolphthaléine	incolore

1.3-Quatre exemples d'éléments de verrerie utilisés lors du dosage d'un acide par une base : burette graduée, bécher, pipette jaugée et erlenmeyer.

2-SECURITE AU LABORATOIRE.

2.1-Deux mesures de sécurité à prendre dans un laboratoire lors d'une manipulation produisant des gaz toxiques : manipuler sous la hotte aspirante et porter des gants de protection.

2.2-Signification des pictogrammes :

A :comburant B :corrosif C :danger pour la santé D : pollue l'environnement.

2.3-Deux exemples de précautions à prendre lors du prélèvement d'un volume V d'acide concentré :

Porter gants et lunettes de protection, manipuler sous la hotte aspirante, Utiliser une pipette surmontée d'une poire ou d'une propipette ou tétine.

3-PREPARATION D'UNE SOLUTION.

3.1- La formule semi-développée de cet acide : CH_3COOH

3.2-La masse d'acide éthanoïque contenue dans un litre de solution commerciale :

$$m = \frac{\varphi_e d V t}{100} \quad \text{AN : } m = \frac{1000 \times 1,18 \times 1 \times 80}{100} = 944 \text{ g.}$$

3.3- La concentration massique de la solution commerciale est : $C_m = \frac{m}{V}$ AN : $C_m = \frac{944}{1} = 944 \text{ g/L}$.

-La concentration molaire de la solution commerciale est : $C = \frac{C_m}{M}$ ou $C = \frac{\varphi_e dt}{100M}$
 AN : $C = \frac{944}{60} = 15,73 \text{ mol/L}$.

3.4-Volume V de la solution commerciale nécessaire à la préparation de la solution S :

$$CV = C'V' \rightarrow V = \frac{C'V'}{C} \quad \text{AN : } V = \frac{1 \times 0,25}{15,73} = 1,588 \times 10^{-2} \text{ L} \approx 16 \text{ ml}.$$

3.5-Description de la préparation :

A l'aide d'une pipette jaugée de 15 ml et d'une pipette jaugée de 1 ml, prélevons respectivement 15 ml et 1 ml de solution commerciale que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 ml à moitié remplie d'eau distillée. Homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Fermer et homogénéiser.

PARTIE PRATIQUE (COMPTE RENDU)

2- La couleur de la solution après ajout de l'indicateur coloré : incolore.

3-Il y a changement de couleur dans l'erenmeyer parce que l'équivalence est atteinte et la solution au départ acide est devenue basique.

4- L'équation-bilan de la réaction qui s'est produite dans l'erenmeyer :



5- Le volume moyen de base versé est $V_m = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$ où V_1 est le volume versé lors du premier dosage et ainsi de suite . Volume versé= volume final-volume initial

6-Relation traduisant l'équivalence : $n\text{H}_3\text{O}^+ = n\text{OH}^-$

7-Déterminons la concentration de l'acide : $C_a = \frac{C_b \cdot V_m}{V_a}$

REMARQUE IMPORTANTE SUR L'HYDRATATION DES ALCENES.

Lorsqu'un alcène est symétrique(exemple : but-2-ène), alors son hydratation conduit à un seul produit.

Lorsque l'alcène est dissymétrique, alors, son hydratation conduit à deux alcools dont l'un est majoritaire(ou prépondérant) suivant la règle de Makovnikov et l'autre minoritaire. Dans ce cas précis, lorsque l'alcène hydraté conduit à un alcool primaire alors la double liaison de l'alcène est en position 1(en bout de chaîne).Si le second produit est un alcool secondaire, alors le carbone N°2 de l'alcène(exemple : but-1-ène) ne porte pas de substituant. Par contre, si le second produit est un alcool tertiaire, alors le carbone N°2 de l'alcène(exemple : 2-méthylpropène) porte un substituant. Lorsque l'alcène dissymétrique(exemple :2-méthylbut-2-ène) hydraté produit un alcool tertiaire, alors l'un des carbones de la double liaison porte un substituant. Lorsque l'alcène dissymétrique hydraté(pent-2-ène) ne produit pas d' alcool primaire, alors la double liaison n'est pas en position 1(en bout de chaîne).

NB :L'alcool de classe supérieure est toujours le produit majoritaire.

SUITE DES EXERCICE DU CHAPITRE 1

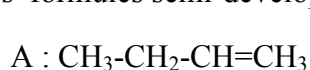
1-Donner les formules semi-développées et les noms de tous les isomères des alcènes suivants : C_4H_8 et C_5H_{10} .

2-Pour chaque alcène, donne le type d'isomérisation qui existe entre les isomères.

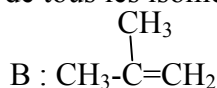
3-Pour chaque isomère, donner le nom et la formule semi-développée du ou des alcools obtenus par hydratation, puis des composés organiques que l'on peut obtenir par oxydation ménagée de ces alcools suivant les conditions expérimentales.

SOLUTION DE LA SUITE DES EXERCICES DU CHAPITRE 1.

1-Les formules semi-développées et noms de tous les isomères de l'alcène suivant : C_4H_8 .

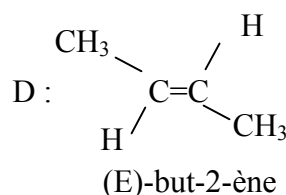
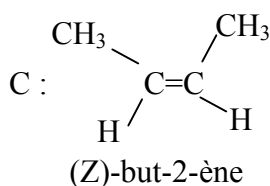


But-1-ène



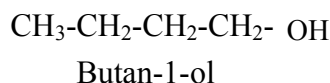
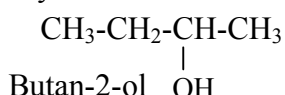
2-méthylpropène

A et B sont des isomères de chaîne.



C et D sont des isomères de configuration ou diastéréo-isomères du but-2-ène qui est un isomère de position du but-1-ène.

L'hydratation du but-1-ène (alcène dissymétrique) conduit aux alcools suivants :



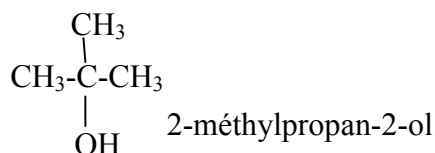
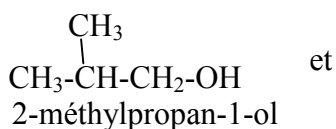
Le butan-2-ol étant un alcool secondaire, son oxydation ménagée conduit à la cétone : butanone de formule semi-développée :



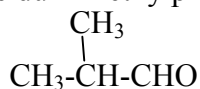
Le butan-1-ol étant un alcool primaire, son oxydation très ménagée (ou avec oxydant en défaut) conduit à l'aldéhyde : butanal : $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$. L'oxydation ménagée du butan-1-ol avec oxydant en excès conduit à l'acide carboxylique : acide butanoïque : $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$.

L'hydratation du but-2-ène (alcène symétrique) donne un seul produit qui est le butan-2-ol dont l'oxydation ménagée conduit à la cétone : butanone.

L'hydratation du méthylpropène (alcène dissymétrique avec double liaison en position 1 et dont l'un des atomes de carbone de la double liaison porte une ramification) conduit aux alcools suivants :

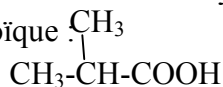


L'oxydation très ménagée du 2-méthylpropan-1-ol (avec oxydant en défaut) conduit à un aldéhyde :



2-méthylpropanal :

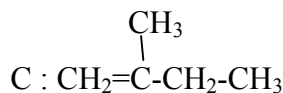
L'oxydation ménagée du 2-méthylpropan-1-ol avec l'oxydant en excès conduit à un acide carboxylique : l'acide 2-méthylpropanoïque



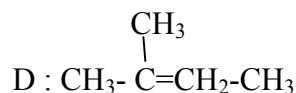
2-Les formules semi-développées et noms de tous les isomères de l'alcène suivant : C_5H_{10} .

A : $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$: pent-1-ène ; B : $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$: pent-2-ène

A et B sont des isomères de position.

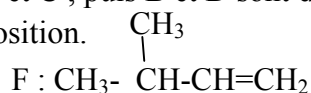


2-méthylbut-1-ène



2-méthylbut-2-ène

A et C, puis B et D sont des isomères de chaîne alors que C et D sont des isomères de position.

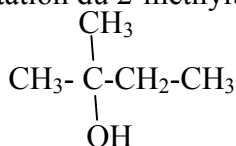


C et F sont des isomères de position.

3-méthylbut-1-ène

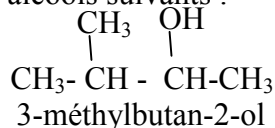
Le pent-2-ène possède deux isomères de configuration : (E)-pent-2-ène et (Z)-pent-2-ène.

L'hydratation du 2-méthylbut-2-ène conduit aux alcools suivants :



2-méthylbutan-2-ol

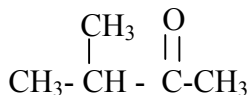
et



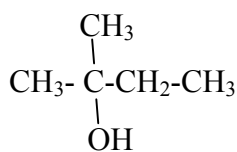
3-méthylbutan-2-ol

L'oxydation du 2-méthylbutan-2-ol est impossible parce qu'il est un alcool tertiaire.

L'oxydation avec oxydant en défaut du 3-méthylbutan-2-ol conduit à une cétone : 3-méthylbutanone de formule :

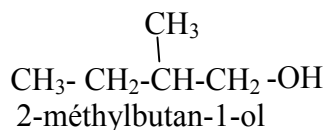


L'hydratation du 2-méthylbut-1-ène conduit aux alcools suivants :



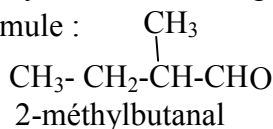
2-méthylbutan-2-ol

et



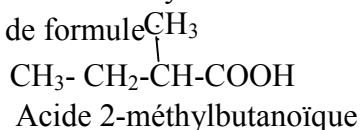
2-méthylbutan-1-ol

L'oxydation très ménagée du 2-méthylbutan-1-ol conduit à un aldéhyde : 2-méthylbutanal de formule :



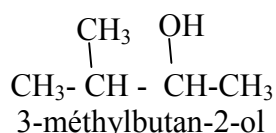
2-méthylbutanal

L'oxydation ménagée du 2-méthylbutan-1-ol avec oxydant en excès conduit à l'acide carboxylique : acide 2-méthylbutanoïque de formule

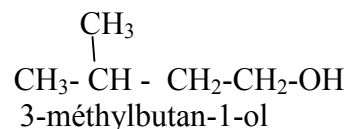


Acide 2-méthylbutanoïque

L'hydratation du 3-méthylbut-1-ène conduit aux alcools suivants :



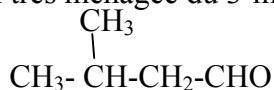
3-méthylbutan-2-ol



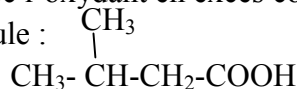
3-méthylbutan-1-ol

et

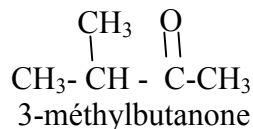
L'oxydation très ménagée du 3-méthylbutan-1-ol conduit à un aldéhyde : 3-méthylbutanal de formule



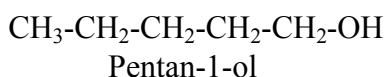
L'oxydation ménagée du 3-méthylbutan-1-ol avec l'oxydant en excès conduit à l'acide carboxylique : acide 3-méthylbutanoïque de formule :



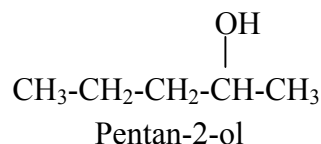
L'oxydation ménagée du 3-méthylbutan-2-ol conduit à une cétone : 3-méthylbutan-2-one de formule :



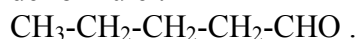
L'hydratation du pent-1-ène conduit aux alcools suivants :



et



L'oxydation ménagée du pentan-1-ol avec oxydant en défaut conduit à l'aldéhyde : pentanal de formule :



L'oxydation ménagée du pentan-1-ol avec l'oxydant en excès conduit à l'acide carboxylique : acide pentanoïque de formule : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

L'oxydation ménagée du pentan-2-ol conduit à une cétone : pentan-2-one de formule : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

L'hydratation du pent-2-ène conduit aux alcools suivants :

Le pentan-2-ol de formule : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et le pentan-3-ol de formule :



L'oxydation ménagée du pentan-2-ol conduit à une cétone : pentan-2-one de formule :



L'oxydation ménagée du pentan-3-ol conduit à une cétone : pentan-3-one de formule :



NB: L'hydratation du propène conduit à deux alcools : le propan-1-ol de formule: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (alcool primaire minoritaire) et le propan-2-ol de formule $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ (alcool secondaire majoritaire)

L'oxydation ménagée du propan-1-ol avec oxydant en défaut conduit à un aldéhyde : le propanal de formule $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

L'oxydation ménagée du propan-1-ol avec oxydant en excès conduit à un acide carboxylique : l'acide propanoïque de formule $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

L'oxydation ménagée du propan-2-ol conduit à une cétone : la propanone de formule $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

NB : L'oxydation avec oxydant en défaut signifie exactement la même chose que l'oxydation très ménagée.

EXERCICE- 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

1.1-La réaction d'un alcool avec un chlorure d'acyle est une réaction :

(i)-athermique (ii)-limitée (iii)-rapide

1.2-Une amine primaire $R-NH_2$ est un réactif :

(i)-électrophile (ii)-nucléophile (iii)-acide

1.3-La réaction de saponification est :

(i)-totale (ii)-limitée (iii)-rapide

2-Un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée à une masse molaire de 102 g.mol^{-1}

2.1-Déterminer sa formule brute

2.2-Donner les formules semi-développées de tous les isomères de cet acide.

-Nommer chacun de ces isomères.

2.3-L'un de ces isomères est une molécule chirale. De quel isomère s'agit-il ? Justifier.

-Donner une représentation en perspective de ses deux isomères.

2.4-On fait réagir sur l'acide 2-méthylbutanoïque un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5 pour former un composé organique B.

2.4.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

-Nommer le produit organique formé.

2.4.2-Le composé B précédent est traité à froid par une solution de 2,3-diméthylbutan-2-ol.

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser le type de réaction concerné.

- Nommer le produit organique formé.

2.4.3-Le même composé B est traité à froid par l'ammoniac.

-Donner la formule semi-développée et le nom du produit organique formé.

2.5-On fait maintenant agir sur l'acide 2- méthylbutanoïque un agent déshydratant puissant, l'oxyde de phosphore P_4O_{10} .

- Donner la formule semi-développée et le nom du produit organique formé

-A quelle famille de produits appartient-il ?

Données : Masses molaires atomiques(en g.mol^{-1}) : C :12 ; H :1 ; O :16.

EXERCICE-2 : CHIMIE GENERALE

On veut étudier la cinétique de la réaction entre la solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$).

Pour cela, on verse 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il se dégage du dioxyde de soufre(SO_2), et le mélange blanchit progressivement par la formation du soufre solide.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

2-L'étude de l'évolution de la formation du soufre en fonction du temps conduit à la courbe ci-contre, où n_s représente la quantité de matière soufre formé.

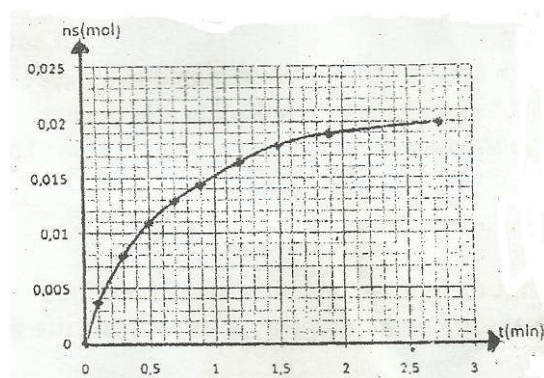
2.1-Déterminer la valeur limite de n_s .

-Quel est le réactif en excès ?

2.2-Définir la vitesse moyenne de formation du soufre, et calculer sa valeur entre les instants $t_0=0$ et $t_1=1,5 \text{ min}$.

2-3-Calculer la vitesse instantanée de formation du soufre à la date $t_1=1,5 \text{ min}$.

2.4-A partir de la courbe ci-dessus, donner l'allure de la courbe de disparition du thiosulfate de sodium.



3-On reprend l'expérience précédente avec une nouvelle solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2=3 \text{ mol.L}^{-1}$, tout en conservant les mêmes volumes de réactifs et la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium.

3.1-Dire, en justifiant la réponse, si la valeur limite n_s trouvée à la question 2.1 est modifiée.

3.2-La vitesse de formation du soufre est-elle également modifiée ?

EXERCICE-3 : ACIDES ET BASES

1-QCM : Choisir la bonne réponse parmi celles proposées ci-dessous :

1.1-Dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$, l'eau est un acide :

(i)-fort ; (ii)-faible ; (iii)-indifférent

1.2-Entre deux acides faibles, le plus fort est celui qui a :

(i)-le plus grand p^{Ka} ; (ii)-le plus petit K_a ; (iii)-le plus petit p^{Ka}

2-A 25°C , on prépare 100 mL d'une solution S, en diluant 10 fois un volume de vinaigre(dont l'acide éthanóïque est l'élément essentiel). On dose ensuite 10 mL de la solution S par une solution decimolaire d'hydroxyde de sodium. Les valeurs du p^{H} de la solution sont données par un p^{H} -mètre.

La courbe de variation du p^{H} de la solution en fonction du volume V de la solution basique versée est donnée ci-contre.

2.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2.2-Définir l'équivalence acido-basique

2.2.1-Déterminer, par la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence

2.2.2-A l'équivalence :

-Quelles sont les espèces chimiques majoritaires ?

-La solution est-elle acide ou basique ? Justifier.

2.3-Déterminer la concentration molaire C en acide éthanóïque de la solution S.

-En déduire la concentration C_0 en acide éthanóïque du vinaigre.

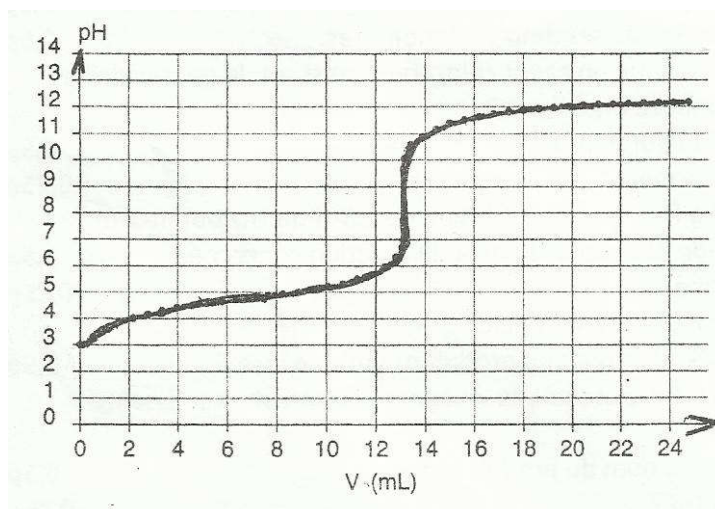
2.4-Déterminer graphiquement le p^{H} de la solution à la demi-équivalence du dosage.

-Donner trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence.

-Comment appelle-t-on ce type de solution ?

2.5-Montrer comment préparer 100 mL de solution de $p^{\text{H}}=4,8$ à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b=1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide éthanóïque de même concentration. Préciser le volume de chaque solution.

Données : $p^{\text{Ka}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$



EXERCICE-4 : TYPE EXPERIMENTAL

On introduit dans un ballon 12,2 g d'acide benzoïque, 40 mL de méthanol, 3 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise ensuite un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant une heure.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu, et donner deux de ses caractéristiques.

2-Dans cette expérience, quel est le rôle de chacun des éléments suivants :

(a)-Montage à reflux ; (b)-Hotte ; (c)-Acide sulfurique ; (d)-Pierre ponce.

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

-Quel intérêt y a-t-il à utiliser un réactif en excès ?

4-Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 50 mL d'eau froide. On obtient alors deux phases. Celle qui contient le produit a une masse $m=10,2\text{g}$.

4.1-Faire le schéma d'une ampoule à décanter avec les deux phases ci-dessus que l'on précisera.

4.2-Quelle serait la masse d'ester obtenue si la réaction était totale ?

-En déduire le rendement de la réaction.

Données : tableau de solubilité dans l'eau et des masses volumiques des composés :

Composé	Masse volumique (g.cm^{-3})	Solubilité dans l'eau	Masse molaire (g.mol^{-1})
Acide benzoïque	1,3	Peu soluble	122
Méthanol	0,8	Soluble	32
Benzoate de méthyle	1,1	Insoluble	136

Données : Masses molaires atomiques(en g.mol^{-1}) : C :12 ; H :1 ; O :16.

CORRIGE DU SUJET DE CHIMIE DU BACCALAUREAT 2015

EXERCICE- 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-QCM : 1.1-(iii) ; 1.2-(ii) ; 1.3-(i)

2.1-La formule brute de cet acide est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, or sa masse molaire est : $M=102\text{g.mol}^{-1}$
 $14n+32=102 \Leftrightarrow n=5$. D'où : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

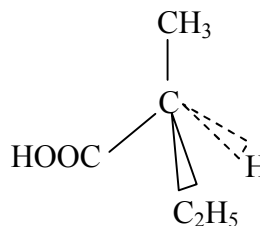
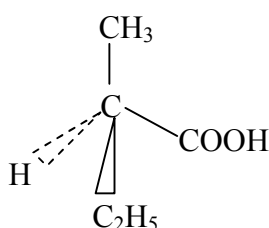
2.2-Les formules semi-développées et noms des isomères :
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide pentanoïque ; $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \end{array}$: acide 2-méthylbutanoïque

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$
 Acide 3-méthylbutanoïque
 diméthylpropanoïque

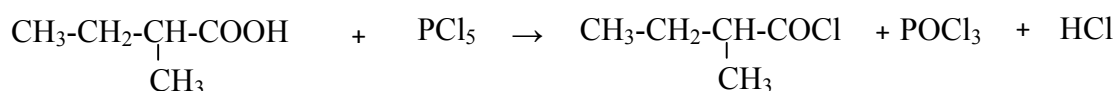
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: acide 2,2-

2.3-La molécule chorale est l'acide 2-méthylbutanoïque, car possède un atome de carbone asymétrique.

Représentation en perspectives de ses deux énantiomères :

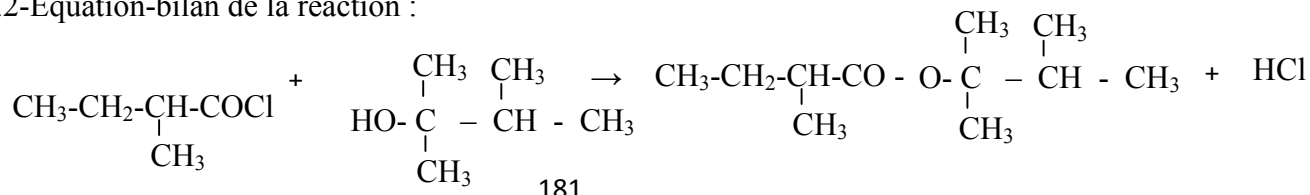


2.4.1-Equation-bilan de la réaction :



B :chlorure de 2-méthylbutanoyle

2.4.2-Equation-bilan de la réaction :



-Type de réaction : Réaction d'estérification(indirecte).

--Nom du produit : 2-méthylbutanoate de 1,1,2-triméthylpropyle.

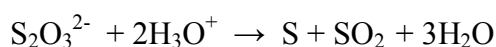
2.4.3-Formule semi-développée du produit : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CO-NH}_2$ Nom : 2-méthylbutanamide
 CH_3
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CO-O-OC-CH-CH}_2\text{-CH}_3$
 CH_3 CH_3

2.5-Formule-semi-développée et nom du produit formé :

Anhydride 2-méthylbutanoïque, famille de produits : anhydride d'acide.

EXERCICE-2 : CHIMIE GENERALE

1-Equation-bilan de la réaction qui a lieu :



2.1-Valeur limite de n_s , d'après la courbe $n_s=0,02$ mol

-Réactif limitant : les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques si :

$$n\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{n\text{H}_3\text{O}^+}{2}$$

$$n\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = C_1 \cdot V_1 \quad \text{AN : } n\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,5 \times 40 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\frac{n\text{H}_3\text{O}^+}{2} = \frac{C_0 \cdot V_0}{2} = \frac{5 \times 10 \times 10^{-3}}{2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, n\text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \frac{n\text{H}_3\text{O}^+}{2} \text{ donc l'acide chlorhydrique est le réactif en excès(le thiosulfate de sodium est l'un le réactif en défaut).}$$

2.2-Définition : la vitesse moyenne de formation du soufre est égale à l'augmentation de la quantité du soufre au cours du temps.

Calcul de la vitesse de formation du soufre entre $t_0=0$ et $t_1=1,5$ min

$$V_m = \frac{n_{t_1} - n_{t_0}}{t_1 - t_0} \quad \text{AN : } V_m = \frac{0,018 - 0}{1,5 - 0} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la vitesse instantanée de formation du soufre à $t_1=1,5$ min.

$$V(S)_t = \left(\frac{dn_s}{dt} \right)_t = \text{pente de la tangente à la courbe } n_s = f(t) \text{ à la date } t_1 = 1,5 \text{ min}$$

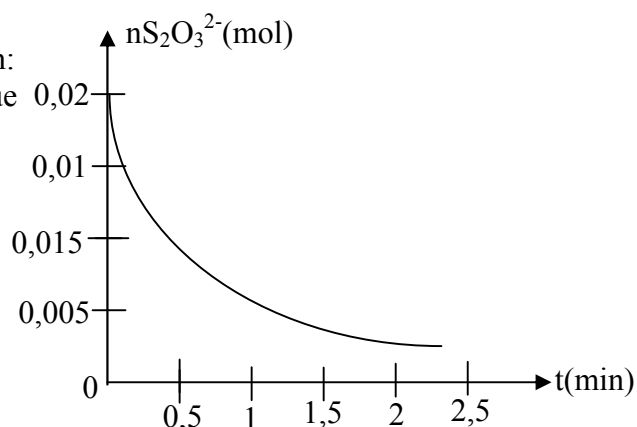
$$\text{AN : } V(S)_t = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$$

Allure de la courbe de disparition du thiosulfate de sodium:

3.1-Si on diminue la concentration de l'acide chlorhydrique

de $C_1=5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $C_2=3 \text{ mol.L}^{-1}$, la valeur limite de n_s trouvée est modifiée car n_s dépend du nombre de mole de H_3O^+ ; cette valeur limite diminue.

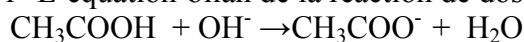
3.2-La vitesse de formation du soufre est également Modifiée, car la vitesse de formation diminue car la concentration initiale de l'un des réactifs diminue.



EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES.

1-QCM : 1.1-(iii) 1.2-(iii)

2.1- L'équation-bilan de la réaction de dosage :



2.2-Equivalence acido-basique : c'est un point où les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2.2.1-Les coordonnées du point d'équivalence : $V_E=13,2$ ml et $p^H_E= 8,5$.

2.2.2-Les espèces majoritaires à l'équivalence : CH_3COO^- et Na^+

-La solution est basique car $p^H > 7$ ou alors l'une des espèces majoritaires en solution est l'ion acétate qui est une base, donc la solution est basique car l'ion sodium est indifférent.

2.2.3-Calcul de la concentration molaire C en acide éthanóïque de la solution S :

$$\text{On a : } n=n_b \leftrightarrow C.V = C_b.V_b \leftrightarrow C = \frac{C_b.V_b}{V} \quad \text{AN: } C = \frac{0,1 \times 13,2}{10} = 0,132 \text{ mol.L}^{-1}$$

-Concentration C_0 en acide éthanóïque du vinaigre:

$$C = \frac{C_0}{10} \leftrightarrow C_0 = 10.C \quad \text{AN : } C_0 = 1,32 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.4-Graphiquement le p^H à la demi-équivalence est: $p^H_{\frac{1}{2}} = 4,8$

-Trois propriétés particulières de la solution à la demi-équivalence : La quantité de matière d'acide éthanóïque est égale à celle de l'ion éthanóate, $p^H_{\frac{1}{2}} = p^K A$ et le p^H de la solution est peu sensible à la dilution et aux additions modérées de base et d'acide.

-Type de solution : solution tampon

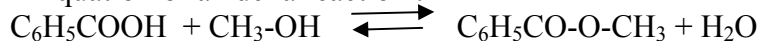
2-5-Indicateur coloré approprié : la phénolphtaléine. Lors du virage, la teinte passe de l'incolore au rouge violacé.

2.6-Préparation de 100 ml de solution de $p^H=4,8$

$$\text{A la demi-équivalence : } nOH^- = \frac{n_{\text{acide éthanóïque}}}{2} \leftrightarrow C_B.V_B = \frac{C_a.V_a}{2} \quad \text{et } V_a + V_B = 100 \text{ ml} \leftrightarrow V_a = 66,7 \text{ ml et } V_B = 33,3 \text{ ml.}$$

EXERCICE 4

1-Equation-bilan de la réaction :



Deux caractéristiques de la réaction: lente, limitée et athermique.

2-Rôle de chacun des éléments suivants :

Hotte : évacuer à l'extérieur du laboratoire des gaz toxiques.

Montage à reflux : permet de chauffer un liquide sans perte de matières

Acide sulfurique : catalyseur de la réaction

Pierre ponce : régule l'ébullition de la solution lors du chauffage

3-Montrons que l'un des réactifs est en excès :

$$\text{La quantité de matière de l'acide benzoïque est : } n_{ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\text{La quantité de matière de méthanol est : } n_{al} = \frac{m_{al}}{M_{al}} = \frac{\rho_{al} \times V}{M_{al}} = \frac{0,8 \times 40}{32} = 1 \text{ mol}$$

$n_{al} > n_{ac}$, donc l'alcool est en excès.

-L'intérêt à utiliser un réactif en excès est d'augmenter le rendement de la réaction en déplaçant l'équilibre vers la consommation du réactif en défaut.

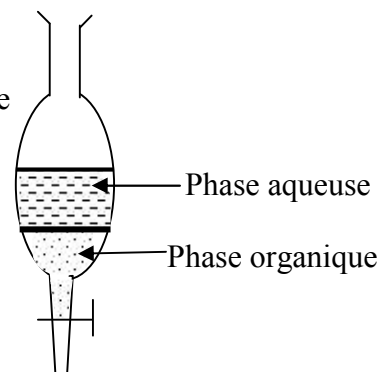
4.1-Schéma de l'ampoule à décanter :

La phase organique est formée du benzoate de méthyle et de l'acide

Benzoïque. Ces deux composés sont insolubles dans l'eau et

Sont plus denses. La phase aqueuse est formée de l'eau et du méthanol qui soluble dans l'eau.

NB : La composition de la phase dépend de la solubilité des Composés dans l'eau et la place de chaque phase dépend de la Densité des composés qui le constituent.



$$4.2\text{-Masse d'ester obtenue si la réaction était totale : } n_{ac} = n_{es} \leftrightarrow \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{m_{es}}{M_{es}} \leftrightarrow$$

$$m_{es} = \frac{m_{ac}.M_{es}}{M_{ac}} = \frac{12,2 \times 136}{122} = 13,6 \text{ g}$$

$$\text{-Le rendement de la réaction est : } R = \frac{m_{obt}}{m_{att}} \times 100 = \frac{10,2}{13,6} \times 100 = 75\%.$$

SUJET EXAMEN TP DE CHIMIE 2015

I. IDENTIFICATION DU MATERIEL

1-Distillation du vin de palme

1-1-Nommer l'instrument utilisé pour suivre la température lors de la distillation

1-2-Citer deux autres éléments de la verrerie utilisés lors de la distillation

2-Citer deux éléments de la verrerie utilisés lors de la préparation d'une solution S_1 à partir de la solution S_2 .

3-Dessiner : une ampoule à décanter, un erlenmeyer.

4-Donner le rôle des éléments suivants : réfrigérant, ballon.

II-SECRIE AU LABORATOIRE

1-Citer deux exemples de risques inhérents aux produits chimiques

2-Compléter le tableau ci-dessous.

Dangers	Gestes de première urgence
Produit avalé	
Projection dans l'œil	
Brûlure chimique	

III-MANIPULATION

1-Préparation d'une solution

Sur la paillasse d'un laboratoire, le futur bachelier trouve une bouteille portant IIII-MANIPULATION

1-Préparation d'une solution

Sur la paillasse d'un laboratoire, le futur bachelier trouve une bouteille portant l'indication : solution aqueuse commerciale d'acide éthanoïque ; densité $d=1,18$; 80% en masse d'acide éthanoïque pur. Il lui est demandé de préparer une solution S de volume 250 ml et de concentration $C=1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide éthanoïque. La densité de l'eau est 1.

3-1-Ecrire la formule semi-développée de cet acide

3-2-Déterminer la masse d'acide éthanoïque dans un litre de solution commerciale

3-3-En déduire la concentration massique, puis la concentration molaire d'acide éthanoïque dans la solution commerciale

3-4-Déterminer le volume de la solution commerciale nécessaire à la préparation de la solution S

3-5-Déterminer le mode opératoire de (S)

2-PARTIE PRATIQUE : DOSAGE

CORRECTION DU SUJET DE L'EXAMEN TP CHIMIE 2015

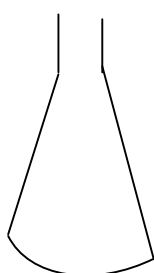
I-IDENTIFICATION DU MATERIEL.

1-1-L'instrument utilisé pour suivre la température lors de la distillation est le thermomètre

1-2- Deux autres éléments de la verrerie utilisés lors de la distillation : le ballon, le réfrigérant et la colonne vigreux

2- Deux éléments de la verrerie utilisés lors de la préparation d'une solution S_1 à partir de la solution S_2 : la fiole jaugée et la pipette jaugée.

3-Dessignons :



Erlen meyer

184



Ampoule à décanter

4-Rôle des éléments suivants :

- Réfrigérant : Condenser les vapeurs
- Ballon : contenir le mélange réactionnel à chauffer

II-SECURITE AU LABORATOIRE

1-Deux exemples de risques inhérents aux produits chimiques : intoxication et brûlure

2-Complétons le tableau :

Dangers	Gestes de première urgence
Produit avalé	Rincer la bouche
Projection dans l'œil	Laver abondamment l'œil à l'eau froide
Brûlure chimique	- Rincer immédiatement sous un filet d'eau froide et Enlever les vêtements contaminés sans toucher le visage

III-MANIPULATION

1-Préparation d'une solution

3-1-La formule semi-développée de cet acide : CH_3COOH

3-2-Déterminons la masse d'acide éthanoïque dans un litre de solution commerciale :

$$m = \rho_e \cdot d \cdot V \cdot t \quad \text{AN : } m = 1000 \times 1,18 \times 1 \times 0,8 = 944\text{g}$$

3-3-La concentration massique de la solution: $C_m = \frac{m}{V}$ AN : $C_m = \frac{944}{1} = 944\text{g/L}$

-La concentration molaire de la solution est : $C = \frac{C_m}{M}$ AN : $C = \frac{944}{60} = 15,73 \text{ mol/L}$

3-4- Volume de la solution commerciale nécessaire à la préparation de la solution S : $V = \frac{C_1 \cdot V_1}{C}$

AN :

$$V = \frac{1 \times 250}{15,73} = 15,9 \text{ ml.}$$

3-5- Mode opératoire : A l'aide d'une pipette graduée de 20 ml surmontée d'une poire, prélever 15,9 ml de la solution commerciale que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 ml à moitié remplie d'eau distillée. Fermer et homogénéiser. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Fermer et homogénéiser.

EXERCICE BONUS DU CHAPITRE 1

L'hydratation d'un alcène A_1 à cinq atomes de carbone et à chaîne carbonée ramifiée conduit à deux composés B_1 et B_2 dont B_2 est majoritaire. Le composé B_2 ne subit pas d'oxydation ménagée alors l'oxydation ménagée du composé B_1 par une solution de dichromate de potassium en milieu acide conduit au composé C_1 qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et n'a aucune action sur le réactif de Schiff.

1-Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène A_1 .

2- Cet alcène présente-t-il la stéréo-isomérisation ? Pourquoi ?

3-Donner les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B_1 , B_2 et C_1 .

4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de passage de B_1 à C_1 .

5-Soit A_2 l'isomère de chaîne de l'alcène A_1 . Déterminer sa formule semi-développée et son nom.

Représenter et nommer ses stéréo-isomères.

6-L'hydratation de l'isomère de position A₃ de A₁ conduit à deux composés B₃ et B₂ dont B₄ est majoritaire. B₄ ne subit pas d'oxydation ménagée. La déshydrogénation catalytique de B₃ conduit à un composé C₂ qui rosit le réactif de Schiff.

6-1- Donner la formule semi-développée et le nom du composé A₃,

6-2-Donner les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B₃, B₄ et C₂.

6-3- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de passage de B₃ à C₂

7- L'hydratation de l'isomère de chaîne A₄ de A₃ conduit à deux composés B₅ et B₆ dont B₆ est majoritaire. B₅ par oxydation ménagée en présence d'air et du cuivre incandescent conduit à un composé C₃ qui rougit le papier p^H humide. La déshydrogénation catalytique de B₆ conduit à un composé C₄ qui ne rosit pas le réactif de Schiff, mais donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.

7-1- Donner la formule semi-développée et le nom du composé A₃,

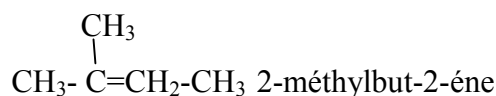
7-2-Donner les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B₅, B₆, C₃ et C₄.

7-3- Ecrire les équations-bilans des réactions de passage de B₅ à C₃ et de B₆ à C₄.

CORRECTION DE L'EXERCICE BONUS DU CHAPITRE 1

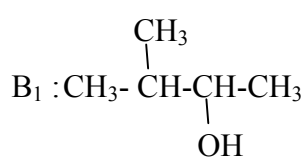
1-La formule semi-développée et le nom de l'alcène A₁

2-Cet alcène ne présente pas la stéréo-isomérisie car



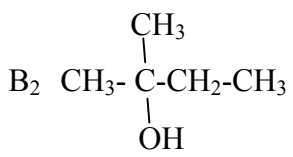
Son carbone 2 porte des substituants identiques.

2- Les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B₁, B₂ et C₁.



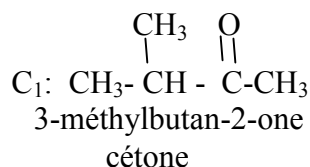
3-méthylbutan-2-ol

Alcool secondaire



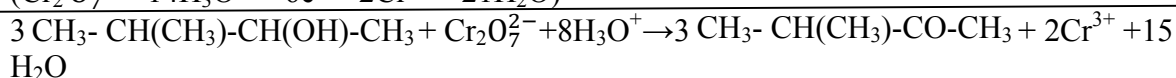
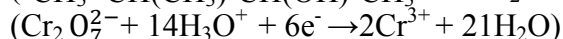
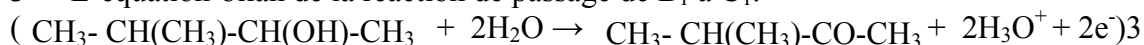
2-méthylbutan-2-ol

Alcool tertiaire



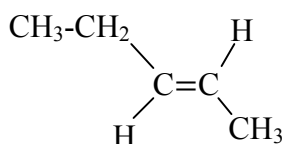
3-méthylbutan-2-one
cétone

3- L'équation-bilan de la réaction de passage de B₁ à C₁.

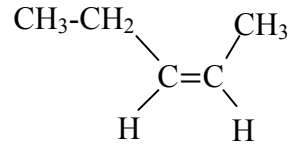


5-Soit A₂ l'isomère de chaîne de l'alcène A₁. Déterminons la formule semi-développée de l'isomère A₂ et son nom. Représentons et nommons ses stéréo-isomères :

A₂ : CH₃-CH=CH-CH₂-CH₃ : pent-2-ène

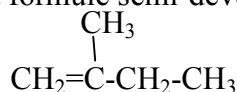


(E)-pent-2-ène



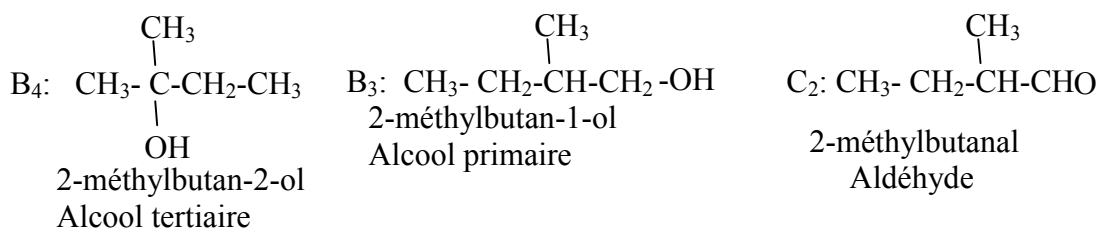
(Z)-pent-2-ène

6-1- Donner la formule semi-développée et le nom du composé A₃,

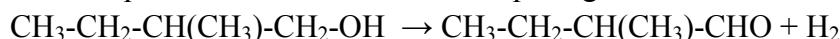


2-méthylbut-1-ène

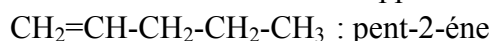
6-2-Les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B₃, B₄ et C₂



6-3- L'équation-bilan de la réaction de passage de B₃ à C₂



7-1- La formule semi-développée et le nom du composé A₃,



7-2-Les formules semi-développées, les noms et la nature des composés B₅, B₆, C₃ et C₄.

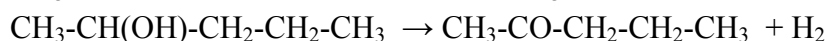
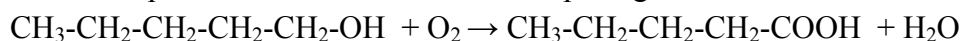
B₅ : CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH : pentan-1-ol: alcool primaire

B₆ : CH₃-CH(OH)-CH₂-CH₂-CH₃ : pentan-2-ol: alcool secondaire

C₃ : CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-COOH : acide pentanoïque : acide carboxylique

C₄ : CH₃-CHO-CH₂-CH₂-CH₃ : pentan-2-one : cétone

7-3- Les équations-bilans des réactions de passage de B₅ à C₃ et de B₆ à C₄.



SUJET DE CHIMIE BAC 2016

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1-Définir : composé carbonyle.

-Donner un exemple en écrivant sa formule semi-développée.

2.Un composé organique oxygéné A de masse molaire 88 g.mol⁻¹ contient 62.2% de carbone ; 13.6% d'hydrogène.

2.1-Déterminer les masses approximatives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

2.2-En déduire la formule brute de A.

2.3-Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. Montrer qu'il existe cinq formules semi-développées pour A.

2.4-On fait subir à ce composé de formule brute C₅H₁₂O une oxydation ménagée qui conduit à un composé B pouvant réagir sur la 2,4-D.N.P.H pour donner un précipité jaune ;

-Pourquoi ce seul test ne permet-il pas de trouver sans ambiguïté la formule semi-développée de A ?

2.5-Le composé B ne réagit pas sur la liqueur de Fehling. Montrer que ce constat permet de lever l'ambiguïté précédente ;

-Donner les formules semi-développées des composés A et B ;

-Les nommer respectivement.

2.6-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A avec l'ion MnO₄⁻ en milieu acide.

Données : Masses molaires(en g.mol⁻¹) : C :12 ; H :1 ; O : 16.

EXERCICE 2 : CHIMIE GENERALE

1.On étudie la cinétique de l'estérification en prenant dix éprouvettes graduées identiques.

Dans chacune d'elles, on réalise le mélange liquide de 5,9 cm³ constitué de 4.10⁻² mol d'acide méthanoïque et de 4.10⁻² mol de pentan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique, qui sont immédiatement introduits dans l'eau glacée à 0°C. A l'instant t=0, on plonge toutes les éprouvettes dans l'eau bouillante à température constante. A chaque instant t, on sort une

éprouvette de l'eau bouillante et on la replonge dans l'eau glacée, puis on dose la quantité d'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium.

1.1-Définir : facteur cinétique et donner un exemple

-Ce facteur cinétique modifie-t-il la limite d'estérification ?

1.2-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite dans chaque éprouvette.

1.3-A quoi sert l'eau glacée ? L'eau bouillante ?

1.4-Donner l'expression de la quantité de matière n_e d'ester formé à chaque instant en fonction de celle de l'acide disparu n_a ;

-En déduire l'expression de la concentration l'ester formé.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe [ester]=f(t) ; voir figure suivante :

1.5-Quelle est l'allure de la courbe ?

1.6-Calculer la vitesse de formation de l'ester à l'instant $t=20$ min.

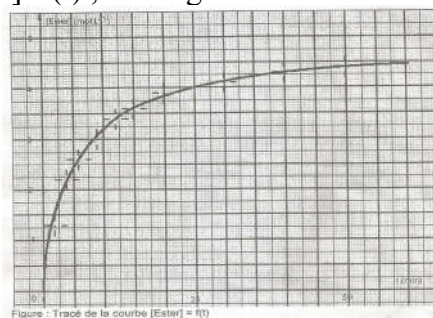


Figure : Tracé de la courbe [Ester] = f(t)

2. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ avec E_n en eV et n , entier supérieur ou égal à 1.

2.1-Donner l'énergie d'ionisation, en eV, de l'atome d'hydrogène.

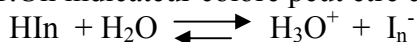
2.2-Déterminer l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer par choc l'excitation

d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental ($n=1$) à son premier niveau excité ($n=2$).

Données : Masses molaires(en g.mol⁻¹) : C :12 ; H :1 ; O : 16.

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1. Un indicateur coloré peut être considéré comme un couple acide-base suivant la réaction :



Ce couple HI_n/I_n^- a un $p^{K_a}=5$. La forme acide HI_n de cet indicateur coloré est rouge solution.

La forme basique I_n^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques de cet indicateur apparaît rouge, si

$[HI_n] > 10[I_n^-]$ et jaune si $[I_n^-] > 10[HI_n]$.

1.1-Définir : indicateur coloré ; teinte sensible.

1.2-Déterminer les valeurs du p^H qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré.

2. Dans un erlenmeyer contenant un volume $V_A = 10$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire $C_A = 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on introduit quelques gouttes d'un indicateur coloré, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 10^{-2}$ mol.L⁻¹

2.1-Exprimer les concentrations molaires des ions Na^+ et Cl^- présents dans le mélange.

2.2-A l'aide de l'équation de l'électro neutralité, donner la concentration molaire des ions H_3O^+ restant dans le mélange en fonction du volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.

2.3-Déterminer la valeur V_{B1} de V_B qui correspond au début du virage de l'indicateur coloré

2.4- Déterminer la valeur V_{B2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur coloré

3. Cet indicateur coloré est utilisé pour doser 10 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique avec la solution de soude de concentration molaire $C_B = 10^{-2}$ ml/L.

3.1-En prenant le volume de soude $V_{B1} = 9.8$ cm³ et en supposant atteinte l'équivalence, calculer la concentration molaire C'_A de la solution d'acide chlorhydrique.

3.2-Evaluer alors la précision faite en arrêtant le dosage au début du virage de l'indicateur.

(Utiliser la formule $\% = \frac{C_A - C'_A}{C_A} \times 100$)

3.3-Fait-on une précision significative en utilisant la fin du virage de l'indicateur coloré ?

Justifier votre réponse.

3.4-Quelle étape du virage de l'indicateur coloré, choisirez vous pour déterminer le point d'équivalence de la réaction ? Justifiez votre réponse.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL.

Ali désire doser un produit liquide qui sert à déboucher les tuyaux de canalisation. Il peut lire sur l'étiquette : <<DANGER. Produit corrosif ; (contient de l'hydroxyde de sodium : soude caustique) solution:20%>>

1. Ce produit est trop concentré pour être dosé sans danger. C'est pourquoi on prépare un litre de la solution diluée 50 fois.

1.1-Déterminer le volume de la solution qu'il doit prélever

1.2-Donner le mode opératoire de la préparation de la solution

1.3-Citer deux précautions qu'il faut prendre lors de la préparation

2.Ali veut réaliser un dosage p^H -métrique d'un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution diluée, avec une solution d'acide sulfurique de concentration $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2.1-Faire un schéma du montage

2.2-Quelle opération doit-il effectuer avant de mesurer le p^H de la solution ?

2.3-Lors du dosage, il ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher contenant la solution à doser ;

-Donner la raison de cet ajout

-Cet ajout a-t-il une influence sur le résultat du dosage ? Justifier la réponse.

2.4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction

2.5-L'équivalence est obtenue lorsque le volume d'acide $V_a = 24 \text{ mL}$. En déduire la concentration C' de la solution diluée, puis la concentration C du produit commercial.

SUJET DE L'EPREUVE TP CHIMIE BAC 2016

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL

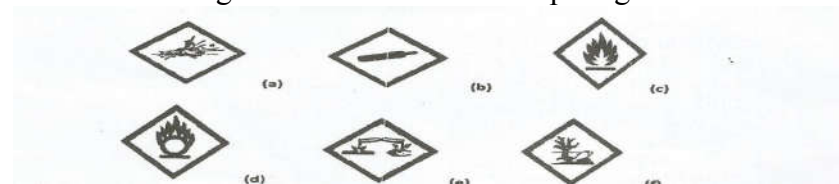
1.1-Donner un rôle des éléments suivants utilisés au laboratoire :

-agitateur magnétique -propipette - réfrigérant à boules -fiole jaugée -tube à essais – spatule

1.2-Indiquer, en quatre lignes, comment utiliser une ampoule à décanter pour séparer deux solutions non miscibles.

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2.1-Donner la signification de chacun des pictogrammes ci-dessous :



2.2-Pour le pictogramme (e), donner un exemple de précaution à prendre pour utiliser le produit concerné.

3.MANIPULATION

3.1-Sur la paillasse du laboratoire du lycée se trouve une boîte dont l'étiquette porte comme indications : « Sel de Mohr : sulfate ferreux ammoniacal : $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = 392,13$; $d = 1,86$ »

On voudrait préparer 250 mL de solution d'ions fer (II) de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$

3.1.1-Que signifient les inscriptions $d = 1,86$ et $M = 392,13$?

3.1.2-Calculer la masse de solide qu'il faut prélever pour préparer cette solution.

3.1.3-Décrire en quatre lignes, le mode opératoire à suivre pour préparer cette solution et préciser la verrerie utilisée.

3.1.4- Donner la couleur de la solution obtenue .

3.1.5-Quelle couleur aura cette solution dans cinq mois, si elle est laissée à l'air libre ? Justifier

3-2-Dosage d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

3-2-1-Matériel et produits chimiques par poste de travail

- 1 support avec burette -2 pipettes de 10 ml -1 éprouvettes graduée de 10 ml
- 1 agitateur -1 bécher de 50 ml -3 Erlenmeyers de 50mL -Solution NaOH
- Solution acide à titrer -Phénolphtaléine

3-2-2-Mode opératoire

Pipeter 10 ml de solution de NaOH et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes de Phénolphtaléine. Remplir la burette avec la solution d'acide chlorhydrique, puis ajuster correctement le zéro, faire couler progressivement la solution acide dans l'erlenmeyer, tout en agitant le mélange, jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Noter le volume de la solution versée à l'équivalence. Faire deux autres essais.

-Déterminer le volume moyen V_A d'acide obtenu

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction

-Détermination la concentration C_A de la solution acide.

CORRIGE DE CHIMIE BAC 2016

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

1. Composé carbonyle : Composé organique possédant le groupe carbonyle >C=O dans sa chaîne carbonée.

Un exemple : l'éthanal de formule semi-développée : CH_3CHO

2.

2-1.Déterminons approximativement les différentes masses :

Pour une mole du composé on a :

$$\%C = \frac{m_C}{M_A} \times 100 \text{ d'où } m_C = \frac{\%C \cdot M_A}{100} \quad \text{AN : } m_C = \frac{62,2 \times 88}{100} = 54,736 \text{g}$$

$$\%H = \frac{m_H}{M_A} \times 100 \text{ d'où } m_H = \frac{\%H \cdot M_A}{100} \quad \text{AN : } m_H = \frac{13,6 \times 88}{100} = 11,968 \text{g}$$

$$\%O = \frac{m_O}{M_A} \times 100 \text{ d'où } m_O = \frac{\%O \cdot M_A}{100} \quad \text{or } \%O = 100 - (\%C + \%H) \quad \text{AN : } \%O = 24,2 \text{ et } m_O = \frac{24,2 \times 88}{100} = 21,296 \text{g}$$

2-2. Déduisons la formule brute de A qui est un composé oxygéné de formule générale:



$$m_C = 12 \cdot x \text{ soit } x = \frac{m_C}{12} \quad \text{AN : } x = 4,52$$

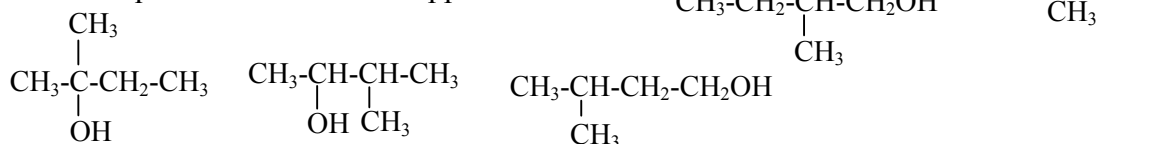
$$m_H = 1 \cdot y \text{ soit } y = m_H \quad \text{AN : } y = 11,968$$

$$m_O = 16 \cdot z \text{ soit } z = \frac{m_O}{16} \quad \text{AN : } z = 1,33$$

La formule compatible avec la masse molaire du composé A est celle qui correspond aux valeurs entières de x, y et z suivantes : $x=5$; $y=12$ et $z=1$. D'où la formule brute de A :



2-3.les cinq formules semi-développées de A sont :

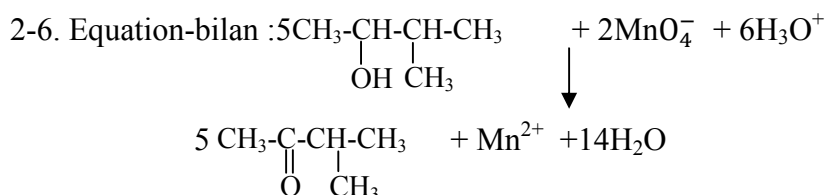


2-4. Ce test ne permet pas de trouver sans ambiguïté la formule semi-développée de A car parmi ses isomères, on retrouve des alcools primaires et secondaires dont l'oxydation ménagée donne tous des composés qui réagissent avec la 2,4-DNPH. A est soit un alcool primaire soit un alcool secondaire.

2-5.B ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. B est une cétone et A est un alcool secondaire.

-Formule semi-développée de A : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$ Nom : 3-méthylbutan-2-ol
 $\quad \quad \quad | \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3$

- Formule semi-développée de B : $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ Nom : 3-méthylbutanone



EXERCICE 2 : CHIMIE GÉNÉRALE

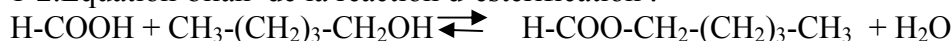
1-CINETIQUE CHIMIQUE

1-1. Facteur cinétique : paramètre susceptible de modifier la vitesse d'une réaction chimique.

Exemple : La température ; le catalyseur ; la concentration initiale des réactifs...

- La température et le catalyseur ne modifient pas la limite d'estérification mais la concentration initiale des réactifs la modifie.

1-2. Equation-bilan de la réaction d'estérification :



1-3. L'eau glacée permet de bloquer la réaction

L'eau bouillante permet d'accélérer la réaction ou d'augmenter sa vitesse.

1-4. Expression de la quantité d'ester n_e formée à chaque instant en fonction de la quantité d'acide n_a disparu :

Selon la stœchiométrie de la réaction, la quantité d'ester n_e formée à chaque instant est égale à la quantité d'acide n_a disparu donc $n_e = n_a$

- Expression de la concentration d'ester formé : $[\text{Ester}] = \frac{n_e}{V} = \frac{n_e}{5,9 \times 10^{-3}} = 169,5 n_e$
 $= 169,5 n_a$

- $[\text{Ester}] = 169,5 n_e$ ou $[\text{Ester}] = 169,5 n_a$ exprimée en mol/L

1-5. La courbe est croissante et tend vers une limite.

1-6. Vitesse de formation de l'ester à $t=20$ min

$$V(E)_{t=20 \text{ min}} = \left(\frac{d[E]}{dt} \right)_{t=20 \text{ min}} \text{ avec } E = \text{ester}$$

La tangente à la courbe à $t=20$ min passe par les points A de coordonnées (30 min ; 4,25 mol/L) et B de coordonnées (0 min ; 3,1 mol/L). Le coefficient directeur de cette tangente est donc la vitesse recherchée :

$$V(E)_{t=20 \text{ min}} = \frac{[E]_{t_A} - [E]_{t_B}}{t_A - t_B} \quad \text{AN : } V(E)_{t=20 \text{ min}} = \frac{4,25 - 3,1}{30 - 0} = 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} = 6,38 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

2. LES NIVEAUX D'ENERGIE

2-1. Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $E_i = E_\infty - E_1$ AN : $E_i = 0 - (-13,6)$. $E_i = 13,6$ eV

2-2. Déterminons l'énergie cinétique minimale : $E_{\text{cmin}} = E_2 - E_1$ AN : $E_{\text{cmin}} = -\frac{13,6}{4} - (-\frac{13,6}{1}) = 10,2 \text{ eV}$

EXERCICE 3 : ACIDES ET BASES

1-1. Définitions

-Indicateur coloré : couple acide/base dont la couleur de la forme acide est différente de la couleur de la forme basique.

-Teinte sensible : Couleur de l'indicateur coloré dans sa zone de virage

1-2. Les valeurs du p^H qui délimitent la zone de virage :

$$p^H = p^{K_a} + \log\left(\frac{[I_n^-]}{[HI_n]}\right)$$

Pour $[HI_n] > 10[I_n^-]$ alors $\log(\frac{[I_n^-]}{[HI_n]}) < -1$ et $p^H < p^{Ka} - 1$ AN : $p^H < 5 - 1 = 4$

Pour $[I_n^-] > 10[HI_n]$ alors $\log(\frac{[I_n^-]}{[HI_n]}) > 1$ et $p^H < p^{Ka} + 1$ AN : $p^H < 5 + 1 = 6$

La zone de virage du p^H est comprise entre les valeurs 4 et 6. On pouvait aussi écrire que le p^H de la zone de virage est compris entre $p^{Ka} - 1$ et $p^{Ka} + 1$ et faire l'application numérique sans démonstration.

2-1. Expression de la concentration de $[Na^+]$ et $[Cl^-]$

$$[Na^+] = \frac{nNa^+}{V_A + V_B} \rightarrow [Na^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{nCl^-}{V_A + V_B} \rightarrow [Cl^-] = \frac{C_A \times V_A}{V_A + V_B}$$

2-2. Expression de la concentration des ions H_3O^+

Selon l'équation d'électro neutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Avant l'équivalence, les ions OH^- sont ultraminoritaires. On néglige leurs concentrations donc :

$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+] \rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_A \times V_A - C_B \times V_B}{V_A + V_B} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_A(V_A - V_B)}{V_A + V_B} \text{ car } C_A = C_B$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-2}(10 - V_{B1})}{10 + V_{B1}}$$

2-3. Détermination de V_{B1} . Sachant que $p^{H1} = -\log([H_3O^+]_1)$ alors : $[H_3O^+]_1 = 10^{-p^{H1}}$. Il

$$\text{vient que : } [H_3O^+]_1 = \frac{10^{-2}(10 - V_{B1})}{10 + V_{B1}} \text{ soit : } 10^{-p^{H1}} = \frac{10^{-2}(10 - V_{B1})}{10 + V_{B1}} \rightarrow V_{B1} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-p^{H1}}}{10^{-2} + 10^{-p^{H1}}}$$

$$\text{AN : } p^{H1} = 4 \text{ on a : } V_{B1} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-4}}{10^{-2} + 10^{-4}} = 9,8 \text{ mL}$$

$$2-4. \text{ Détermination de } V_{B2} \text{ pour } p^{H2} = 6, \text{ on a : } V_{B2} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-p^{H2}}}{10^{-2} + 10^{-p^{H2}}} = \frac{10^{-1} - 10 \cdot 10^{-6}}{10^{-2} + 10^{-6}} = 9,998 \approx$$

10 mL

$$3-1. \text{ Calcul de } C'_A \text{ : à l'équivalence : } C'_A V_A = C_B V_{B1} \rightarrow C'_A = \frac{C_B \times V_{B1}}{V_A} \text{ AN : } C'_A = \frac{10^{-2} \times 9,8}{10} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3-2. Evaluation de la précision :

L'erreur relative faite sur le calcul de la concentration de la solution d'acide est ;

$$\% = \frac{C_A - C'_A}{C_A} \times 100 \text{ et la précision } p = 100 - \frac{C_A - C'_A}{C_A} \times 100 \text{ AN : } p = 100 - \frac{10^{-2} - 9,8 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 98\%$$

3-3. Oui la précision est significative car en utilisant la fin du virage de l'indicateur coloré, $V_{B2} = 10 \text{ mL}$; et $C'_A = C_A$, on ne commet aucune erreur. La précision est de 100%.

3-4. Etape du virage de l'indicateur coloré à choisir.

On choisirait la fin du virage de l'indicateur pour déterminer le point équivalent car à cette étape, la précision est plus grande qu'en début de virage.

EXERCICE 4 : TYPE EXPERIMENTAL

1 1-1. La solution est diluée 50 fois. Le volume initial V_i de la solution à prélever est :

$$C_i V_i = C_f V_f \text{ or } C_f = \frac{C_i}{50} \text{ soit } V_i = \frac{C_f \cdot V_f}{C_i} \text{ soit } V_i = \frac{V_f}{50} \text{ AN : } V_i = \frac{1000}{50} = 20 \text{ mL}$$

1-2. Mode opératoire

Prélever 20 mL de la solution de soude caustique à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL munie d'un pipetteur et l'introduire dans la fiole jaugée de 1000 mL à moitié remplie d'eau distillée. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée et enfin bien homogénéiser.

1-3. Deux précautions : Porter les gants ; porter une blouse ; ne pas pipeter à la bouche ; introduire de l'eau dans la fiole avant l'ajout de la base, protéger les yeux...

2-1. Schéma du montage. (Il n'est pas annoté)

2-2. Opération à effectuer avant de mesurer le p^H : étalonner le P^H -mètre.

2-3. L'ajout d'eau permet d'assurer une bonne immersion des électrodes du p^H -mètre

-Cet ajout n'a aucune influence sur le résultat du dosage car l'eau

distillée étant neutre, n'influence pas la quantité de matière de la base à doser.

2-4. Equation-bilan de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

2-5. A l'équivalence $n\text{H}_3\text{O}^+ = n\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]\text{V}_a = [\text{OH}^-]\text{V}$

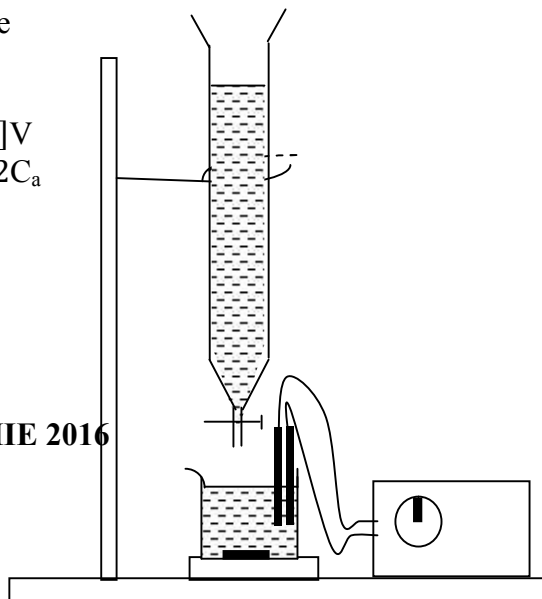
Or l'acide sulfurique est un diacide fort donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2\text{C}_a$

Donc : $2\text{C}_a \cdot \text{V}_a = \text{C}'\text{V}$ d'où $\text{C}' = \frac{2 \cdot \text{C}_a \cdot \text{V}_a}{\text{V}}$

AN : $\text{C}' = \frac{2 \times 5 \times 10^{-2} \times 24}{10} = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

Le produit commercial étant dilué 50 fois alors : $\text{C} = 50\text{C}'$

AN : $\text{C} = 50 \times 2,4 \times 10^{-2} = 12 \text{ mol/L}$



CORRIGE DU SUJET DE L'EXAMEN TP DE CHIMIE 2016

1-IDENTIFICATION DU MATERIEL

1.1-Rôle des éléments suivants :

- Agitateur magnétique : sert à homogénéiser les mélanges de solution ou de faciliter la dissolution.
- Propipette : utiliser pour aspirer en toute sécurité les liquides à travers une pipette.
- Réfrigérant à boules : permet le refroidissement et la condensation des vapeurs
- Fiole jaugée : pour préparer un volume bien déterminé de solution, pour mesurer avec précision un grand volume de solution ou d'eau
- Tube à essais : Sert à contenir de petites quantités de solide ou solution à tester.
- Spatule : pour prélever un solide

1.2-Pour séparer deux solutions non miscibles, il faut introduire le mélange dans l'ampoule, laisser reposer pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que les deux phases se forment, ouvrir le robinet pour laisser la solution la plus dense s'écouler. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux solutions a atteint le robinet. Elle est récupérée dans un bécher

2-SECURITE AU LABORATOIRE

2.1-Signification des pictogrammes :

a)Explosif b)Gaz sous pression c)Explosif d)Comburant e)Corrosif f)Dangereux pour l'environnement

2.2-Précaution pour le pictogramme (e) : porter les lunettes et gants de protection

3-MANIPULATION

3-1-1-Signification des inscriptions suivantes : $d=1,86$: densité par rapport à l'eau

$M=392,13$: masse molaire du sel de Mohr en g/mol

3-1-2-La masse de produit à prélever : $m = \text{C} \cdot \text{V} \cdot \text{M}$ AN : $m = 0,1 \times 0,25 \times 392,13 = 9,8\text{g}$.

3-1-3-Description du mode opératoire :

Sur la balance tarée sur laquelle repose le verre de montre, mesurer 9,8g de sel de Mohr préalablement prélevée grâce à la spatule. Introduire cette masse dans la fiole jaugée de 250 ml remplie à moitié d'eau distillée à l'aide l'entonnoir à solide. Rincer le verre de montre et l'entonnoir à solide et veiller à récupérer les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. Fermer la fiole, puis l'agiter jusqu'à la dissolution complète du solide. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée de la pissette. Fermer la fiole et homogénéiser. Laver le matériel et le ranger.

3-1-4-La solution obtenue est de couleur vert pâle.

3-1-5. -Dans cinq mois, si la solution est laissée à l'air libre, elle aura une couleur rouille, car le dioxygène de l'air va oxyder les ions Fer II en ions fer III.

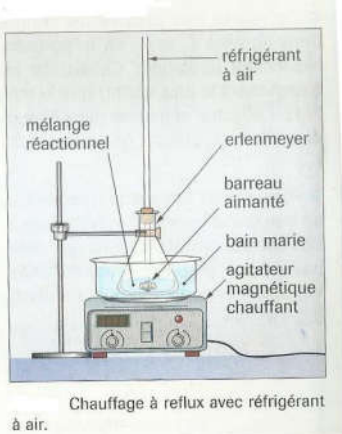
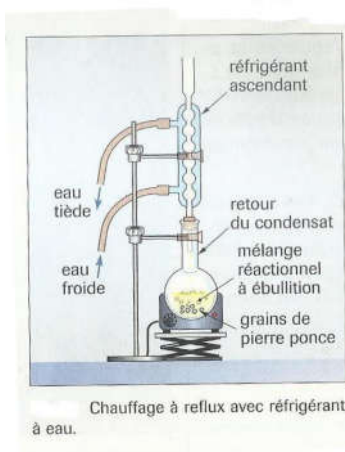
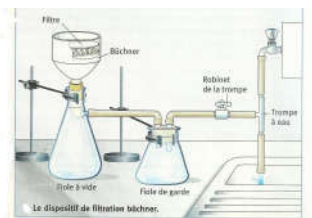
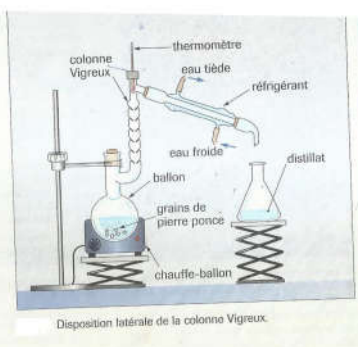
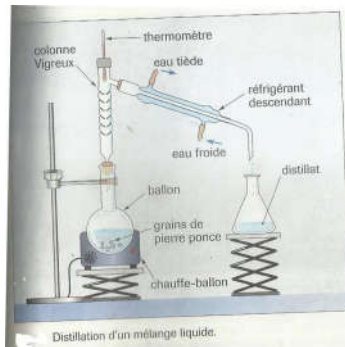
3-2-2-Volume du moyen V_A d'acide obtenu : $\text{V}_A = \frac{\text{V}_{A1} + \text{V}_{A2}}{2}$

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Déterminons la concentration C_A de la solution acide :

A l'équivalence : $n_A = n_B \leftrightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \leftrightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A}$

QUELQUES SCHEMAS DE DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX



LES NOUVEAUX(forme de losange) ET LES ANCIENS PICTOGRAMMES (forme carré) selon la nouvelle norme européenne de 2010.



SIGNIFICATION DES TERMES










Corrosif : se dit d'une substance qui possède le pouvoir d'endommager les tissus vivants et d'attaquer d'autres matières comme les métaux et le bois.

Toxique : qui empoisonne rapidement même à faible dose.

Nocif : qui empoisonne à forte dose

Irritant : qui irrite les yeux, les voies respiratoires, la peau et peut provoquer des allergies cutanées.

Les pictogrammes de danger sont au nombre de neuf.

	Corrosif Brûlures de la peau et lésions oculaires graves		Nocif ou irritant par contact cutané, par ingestion, par inhalation		Toxique par contact cutané, par ingestion, par inhalation
	Danger pour la santé Risque CMR (cancérogène, muta- gène ou reprotoxique)		Inflammable ou extrêmement inflammable		Comburant Peut provoquer ou aggraver un incendie
	Gaz sous pression ou gaz réfrigéré ; peut exploser sous l'effet de la chaleur ou provoquer des brûlures cryogéniques		Explosif		Dangereux pour l'environnement