

Chimie

3^e année de l'Enseignement Secondaire

Sciences Expérimentales

Les auteurs

Fadhel Daha
Inspecteur principal

Khaled Boujlel
Professeur universitaire

Hamadi Hamadi
Professeur principal

Mongi Kerrou
Professeur principal hors classe

Les évaluateurs

Ftough Daoud
Inspecteur général de l'éducation

Manef Abderraba
Professeur universitaire

Slaheddine Mimouni
Inspecteur

Mise à jour et adaptation

Mouldi Taalouche
Inspecteur

Riadh Ben Slama
Professeur principal

Riadh Besbes
Inspecteur

Les évaluateurs de la mise à jour

Béchir Mosbah
Inspecteur

Mohamed Jedli
Inspecteur



Préface

Le contenu de ce manuel est conforme au nouveau programme officiel de chimie destiné aux élèves de 3ème année Sciences expérimentales applicable à partir de la rentrée scolaire 2009 - 2010.

Il porte sur cinq thèmes:

- les réactions d'oxydoréduction ;
- les acides et les bases de Bronsted;
- la chimie organique ;
- la mesure en chimie ;
- l'évolution d'un système chimique.

La démarche utilisée pour le développement des chapitres de ce manuel est celle de l'investigation constructive, de l'expérimentation et du raisonnement inductif. Cette approche, utilisée généralement pour l'enseignement des sciences physiques, est intéressante car elle s'appuie sur le réel vécu par l'élève.

Chaque chapitre de ce manuel comporte:

- Des prérequis exigés pour la construction de nouvelles connaissances.
- Un contenu de savoir et de savoir-faire pouvant être traité en séance de travaux pratiques et permettant d'initier l'élève à la pratique d'une démarche scientifique.
- Un exercice résolu avec des indications sur la démarche à suivre pour la résolution du problème.
- Un résumé du cours.
- Des exercices variés permettant à l'élève de faire le point sur ses connaissances et visant la consolidation et l'intégration du savoir acquis. Des réponses courtes, aux questions proposées dans ces exercices, sont données à la fin de ce manuel.
- Un document portant sur des sujets d'actualité (texte scientifique, article d'histoire des sciences, application technologique, etc.) et dont le contenu scientifique est en relation directe avec le contenu de la leçon;
- Des adresses de sites Web pouvant être consultées par l'élève pour enrichir et consolider davantage ses acquis.

Les auteurs.

Sommaire

THEME I : LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Chapitre n° 1	Les réactions d'oxydoréduction	6
Chapitre n° 2	Classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène	31
Chapitre n° 3	Etude de quelques réactions d'oxydoréduction	46

THEME II : LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Chapitre n° 4	Les acides et les bases de bronsted	74
Chapitre n° 5	Les couples acide base et les réactions acide base	96

THEME III : LA CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre n° 6	Analyse des composés organiques	112
Chapitre n° 7	Les alcools aliphatiques saturés	132
Chapitre n° 8	Les acides carboxyliques aliphatiques saturés	165
Chapitre n° 9	Les amines aliphatiques	192
Chapitre n° 10	Les acides aminés aliphatiques et les protéines	212
Chapitre n° 11	Notion de fonction organique	234

THEME IV : LA MESURE EN CHIMIE

Chapitre n° 12	Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique	254
Chapitre n° 13	Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique	281

THEME V : EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE

Chapitre n° 14	Avancement d'une réaction chimique . Transformation totale et transformation limitée	303
----------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Thème

Chapitre

Notions essentielles
regroupées en fin de la
leçon

Adresses de sites Internet

Exercice
entièrement résolu

Conseils
de résolution

Activités
d'apprentissage

Exercices

Exercice documentaire

LES FEUX D'ARTIFICE

Les feux d'artifice sont attrayants à cause de la lumière qu'ils produisent (**document ci-contre**).

Le principe de base des feux d'artifice repose sur la combustion explosive d'un mélange pyrotechnique formé par un mélange de réducteurs (tels que le soufre, le carbone, le silicium, le bore...) et d'oxydants (tels que le nitrate de potassium KNO_3 , le nitrate de barium, etc.).

La combustion du mélange est complexe et donne essentiellement du diazote N_2 , du dioxyde de carbone CO_2 et d'autres oxydes métalliques.



Document scientifique

Thème N° 1

LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION



Chapitre n° 1

Les réactions d'oxydoréduction

Chapitre n° 2

Classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène

Chapitre n° 3

Etude de quelques réactions d'oxydoréduction

LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION



Comment expliquer la formation de l'image latente (le négatif) lors de la prise de vue à l'aide d'un appareil photographique classique ?

Plan

- I. PRESENTATION SOMMAIRE DES METAUX ET DE LEURS IONS
- II. ACTION DES ACIDES SUR LES METAUX
- III. ACTION D'UN CATION METALLIQUE SUR UN METAL
- IV. REACTION D'OXYDOREDUTION. OXYDATION ET REDUCTION
- V. LES COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR OU COUPLE REDOX.
- VI. ECRITURE D'UNE EQUATION D'OXYDO-REDUCTION.

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Interpréter l'action d'un acide sur un métal et celle d'un cation métallique sur un métal par le transfert d'électrons.
- Définir un oxydant, un réducteur et une réaction d'oxydoréduction.
- Distinguer l'oxydation de la réduction et l'oxydant du réducteur.
- Définir un couple oxydant réducteur.
- Représenter un couple oxydant réducteur par son symbole ou son équation formelle.
- Ecrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Constituants de l'atome

- 1) L'atome est constitué d'un noyau chargé positivement et de particules chargées négativement appelées électrons.
- 2) Lorsqu'un atome perd des électrons il se transforme en un cation.
- 3) Lorsqu'un atome capte des électrons il se transforme en un anion.
- 4) Une réaction chimique fait intervenir les électrons externes des atomes.

- Solutions aqueuses d'acide et de base.

A 25°C, une solution aqueuse est dite:

- acide si sa concentration en ion hydronium est supérieure à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- basique si sa concentration en ion hydronium est inférieure à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

- pH d'une solution aqueuse

- 1) Le pH d'une solution aqueuse est estimé à l'aide d'un papier pH ou mesuré à l'aide d'un pH-mètre.
- 2) Le pH d'une solution aqueuse dépend de sa concentration en ion hydronium H_3O^+ .
- 3) Une solution aqueuse de pH inférieur à 7 est une solution acide.

- Tests d'identification des ions : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+}

- 1) Une solution aqueuse contenant des ions Cu^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité bleu.
- 2) Une solution aqueuse contenant des ions Zn^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité blanc gélatineux.
- 3) Une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité vert.
- 4) Une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité rouille.

- Ecriture correcte d'une équation chimique

- 1) L'équation chimique : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ est équilibrée.
- 2) L'équation chimique: $2 \text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$ n'est pas équilibrée.

LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

I PRESENTATION SOMMAIRE DES METAUX ET DE LEURS IONS

Dans les expériences que nous allons décrire dans ce chapitre, nous allons souvent utiliser des métaux.

Un **métal** est un corps simple, donc formé d'un seul élément. A l'état de solides ou de liquides les métaux possèdent tous une bonne conductibilité électrique et thermique et peuvent réfléchir la lumière. Cette dernière propriété est responsable de leur éclat particulier, appelé éclat métallique (**fig.1**).



Figure 1. L'or est un métal précieux recherché pour son éclat inaltérable

Le métal est représenté par le symbole de l'élément auquel il correspond. Ainsi le métal fer est représenté par le symbole Fe. Tous les atomes métalliques peuvent au cours d'une réaction chimique céder des électrons et donner des ions positifs, appelés **cations** (tableau 1).

Nom et symbole du métal		Cation correspondant
Cuivre	Cu	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$
Fer	Fe	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
Zinc	Zn	Zn^{2+}
Argent	Ag	Ag^+
Aluminium	Al	Al^{3+}
Calcium	Ca	Ca^{2+}
Plomb	Pb	Pb^{2+}
Nickel	Ni	Ni^{2+}
Sodium	Na	Na^+
Potassium	K	K^+
Magnésium	Mg	Mg^{2+}
Or	Au	Au^{3+}

Tableau 1. Symbole de quelques métaux et des ions correspondants

En examinant le tableau périodique simplifié (**fig.2**), on constate que les éléments qui se trouvent à gauche (à l'exception de l'hydrogène) sont des métaux. Les éléments dans la partie droite du tableau (à l'exclusion des gaz rares) sont des non métaux.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca						

Figure 2. Les vingt premiers éléments du tableau périodique

II ACTION DES ACIDES SUR LES METAUX

A. Réaction entre une solution diluée d'acide chlorhydrique et le fer

A.1 Expérience et observation

A l'aide du papier pH, déterminer la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Introduire quelques grammes de limaille de fer dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser avec précaution 2 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la limaille de fer (**fig.3a**) et se dégagent à l'air libre.



Figure 3a. Réaction entre l'acide chlorhydrique et le fer



Figure 3b. Identification du dihydrogène gaz



Le gaz obtenu est incolore et inodore. Au contact d'une flamme, il brûle en produisant une légère détonation : c'est le dihydrogène H_2 (**fig.3b**).

Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, noter que le pH de la solution a légèrement augmenté.

Filtrer ensuite le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) (**fig.4**) de formule $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence d'ions fer (II) de symbole Fe^{2+} .



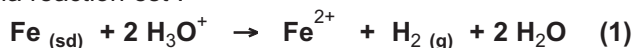
Figure 4. Mise en évidence des ions Fe^{2+}

A.2 Interprétation

Les ions Fe^{2+} ne peuvent provenir que du fer métallique Fe.

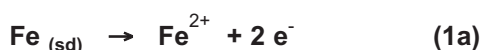
La faible augmentation du pH indique une diminution de la concentration des ions hydronium H_3O^+ qui sont consommés au cours de la réaction. Le dihydrogène dégagé ne peut provenir que de ces ions H_3O^+ . L'élément hydrogène passe de l'état ionique H_3O^+ à l'état moléculaire H_2 .

L'équation chimique de la réaction est :

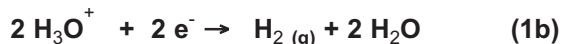


D'après cette équation on pourrait croire que des charges positives sont passées des ions hydronium H_3O^+ au fer Fe. Or nous savons que les charges positives d'un atome (ou d'un ion) sont portées par le noyau, qui n'est pas modifié au cours des réactions chimiques. En conséquence certains électrons, faisant partie de la couche externe, peuvent être mis en commun ou transférés. On peut donc penser qu'il s'est produit un **transfert d'électrons** du fer aux ions hydronium au cours de la réaction du fer avec l'acide chlorhydrique.

Le fer métallique donne naissance à des ions Fe^{2+} : chaque atome de fer a donc cédé deux électrons. Cette transformation peut être représentée par la **demi équation** :

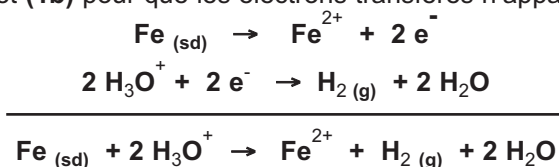


Les ions hydronium H_3O^+ donnent un dégagement de dihydrogène : chacun d'eux a capté un électron selon la demi équation :



Ces deux demi équations ne sont que des écritures commodes pour mettre en évidence le transfert d'électrons entre le fer et les ions hydronium. En effet les électrons n'existent pas à l'état libre dans les systèmes étudiés en chimie : un atome de fer ne cède ses deux électrons que si deux ions hydronium sont là pour les capter.

L'équation chimique (1) de la réaction entre le fer et les ions hydronium est obtenue en combinant les deux demi équations (1a) et (1b) pour que les électrons transférés n'apparaissent pas :



La réaction entre le fer métallique et l'acide chlorhydrique est appelée **une réaction d'oxydo-réduction**.

Le fer Fe qui **cède** des électrons est **un réducteur**.

L'ions hydronium H_3O^+ qui **capte** un électron est un **oxydant**.

Remarque

Les ions chlorure Cl^- sont présents dans le milieu mais ne participent pas à la réaction ; donc il n'est pas nécessaire de les faire figurer dans l'équation chimique.

B. Réaction entre une solution diluée d'acide sulfurique et le zinc

B.1 Expérience et observation

A l'aide du papier pH, déterminer la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'acide sulfurique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ. Introduire un peu de grenaille de zinc dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une pro pipette verser avec précaution 2 mL de la solution d'acide sulfurique.

Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la grenaille de zinc (**fig.5a**): il s'agit du dihydrogène.



Figure. 5a. Réaction entre la solution diluée d'acide sulfurique et le zinc



Figure. 5b. Mise en évidence des ions Zn^{2+}

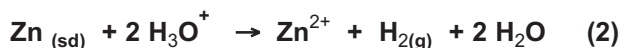
Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, noter que le pH de la solution a légèrement augmenté.

Filtrer ensuite le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Il se forme un précipité blanc gélatineux d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence d'ions zinc Zn^{2+} (**fig.5b**).

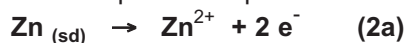
B.2 Interprétation

Comme dans l'expérience précédente on peut conclure que les ions Zn^{2+} proviennent des atomes de zinc et le dihydrogène dégagé provient des ions hydronium H_3O^+ . L'équation chimique de la réaction observée est :



Au cours de cette réaction deux ions hydronium H_3O^+ arrachent au zinc deux électrons pour donner une molécule de dihydrogène H_2 ; il se forme alors un ion Zn^{2+} qui passe en solution. Il s'agit là aussi d'une réaction de transfert d'électrons.

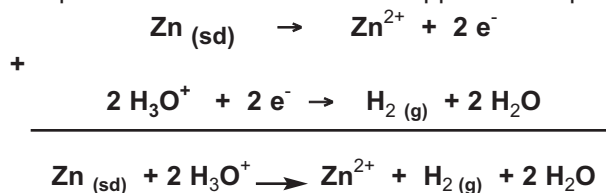
Le zinc métallique donne naissance à des ions Zn^{2+} : chaque atome de zinc a donc cédé deux électrons. Cette transformation peut être représentée par la demi équation :



Les ions hydronium H_3O^{+} donnent un dégagement de dihydrogène : chacun d'eux a gagné un électron selon la demi équation :



L'équation chimique (2) de la réaction d'oxydoréduction est obtenue en combinant les deux demi équations (2a) et (2b) pour que les électrons transférés n'apparaissent pas :



La réaction entre le zinc et l'acide chlorhydrique est une réaction d'oxydoréduction.

Le zinc Zn qui **cède** des électrons est un **réducteur**.

L'ion hydronium H_3O^{+} qui **capte** un électron est un **oxydant**.

III ACTION D'UN CATION METALLIQUE SUR UN METAL

A. Réaction entre une solution contenant l'ion cuivre (II) et le fer

A.1 Expérience et observation

Introduire de la limaille de fer dans un tube muni d'un robinet et dont le fond est garni d'un tampon d'ouate (ou de coton) placé au dessus d'un bécher vide. Ajouter dans le tube une solution diluée de sulfate de cuivre (II).

En ouvrant le robinet la solution traverse lentement la couche de limaille de fer et on récupère, dans le bécher, un filtrat presque incolore ; en même temps un dépôt rouge de cuivre métallique apparaît sur la limaille de fer (fig.6).

Verser quelques millilitres du filtrat dans un tube à essais et ajouter quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence d'ions Fe^{2+} (fig.7).

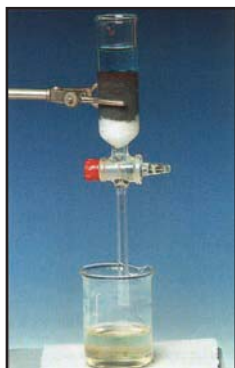


Figure 6. Réaction entre les ions Cu^{2+} et le fer métallique

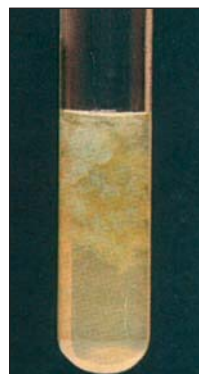


Figure 7. Identification des ions fer (II)

Pour effectuer la réaction entre les ions Cu^{2+} et le fer, on pourrait introduire simplement une plaque de fer dans une solution diluée de sulfate de cuivre (II).



A.2 Interprétation

L'absence de la couleur bleue dans le filtrat prouve la disparition des ions cuivre (II). Le dépôt de cuivre provient des ions Cu^{2+} initialement présents dans la solution. Cette transformation n'aurait pas pu se produire s'il n'y avait pas eu un transfert d'électrons du fer aux ions Cu^{2+} .

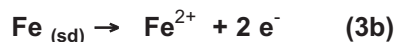
L'équation chimique de la réaction observée est :



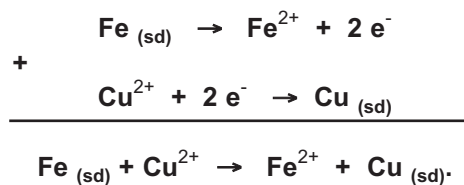
Au cours de cette réaction chaque ion cuivre Cu^{2+} arrache à un atome de fer Fe deux électrons pour donner du cuivre métallique. Cette transformation peut être représentée par la demi équation :



Le fer métallique Fe donne naissance à des ions Fe^{2+} . Chaque atome de fer a donc cédé deux électrons. Cette transformation est traduite par la demi équation:



L'équation chimique (3) de la réaction d'oxydoréduction est obtenue en combinant les deux demi équations (3a) et (3b) :



La réaction entre le fer et les ions cuivre Cu^{2+} est une réaction d'oxydoréduction.

Le fer Fe qui cède des électrons est **un réducteur**.

L'ion cuivre Cu^{2+} qui capte des électrons est un **oxydant**.

B. Réaction entre une solution contenant l'ion argent (I) et le cuivre

B.1 Expérience et observation

Dans un erlenmeyer contenant une solution de nitrate d'argent 0,1 M environ, plonger un fil de cuivre bien décapé (au papier abrasif) en forme de spirale.

Au bout de quelques temps, la partie immergée du fil de cuivre se couvre d'un dépôt gris noirâtre d'argent métallique. La solution initialement incolore bleuit progressivement du fait de la formation d'ions Cu^{2+} (fig.8).

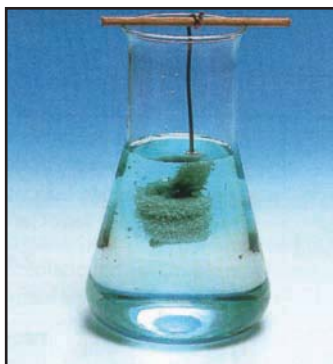


Figure 8. Réaction du cuivre métallique avec les ions argent

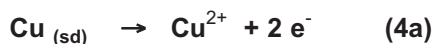
B.2 Interprétation

L'expérience réalisée précédemment montre que les ions Ag^+ ont réagi avec le cuivre métallique Cu pour donner un dépôt d'argent métallique et des ions Cu^{2+} . L'équation chimique de la réaction est :



Cette transformation n'aurait pas pu se produire s'il n'y avait pas eu de transfert d'électrons du cuivre aux ions Ag^+ .

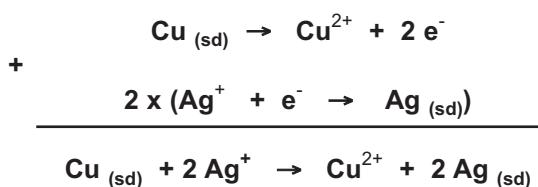
Au cours de cette réaction d'oxydoréduction le cuivre est transformé en ions cuivre Cu^{2+} selon la demi équation :



Les ions argent Ag^+ sont transformés en argent métallique Ag selon la demi équation:



Pour retrouver l'équation chimique (4) de la réaction d'oxydoréduction il faut multiplier la demi équation (4b) par deux et l'ajouter à (4a) pour que les électrons n'apparaissent pas :



Le cuivre Cu qui cède des électrons est un **réducteur**. L'ion argent Ag^+ qui capte des électrons est un **oxydant**.

IV REACTIONS D'OXYDOREDUCTION. OXYDATION ET REDUCTION

A. Définition d'une réaction d'oxydoréduction

Les expériences décrites dans les paragraphes (II) et (III) nous ont permis de montrer que les réactions chimiques (1), (2), (3) et (4) sont des réactions de transfert d'électrons.

Une réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox.

B. Définition d'un oxydant et d'un réducteur

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction:

- le réactif qui cède les électrons est appelé **réducteur** ;
- le réactif qui capte les électrons est appelé **oxydant**.

C. Définition d'une oxydation et d'une réduction

Une oxydation est une transformation correspondant à une perte d'électrons.

Une réduction est une transformation correspondant à un gain d'électrons.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Les ions cadmium Cd^{2+} réagissent avec l'argent métallique Ag pour donner un dépôt de cadmium métallique et des ions argent Ag^+ .

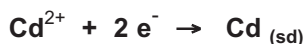
1. Ecrire les deux demi-équations électroniques représentant les transformations subies par les ions cadmium Cd^{2+} et l'argent Ag.
2. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
3. Préciser l'entité qui joue le rôle d'oxydant et celle qui joue le rôle de réducteur.
4. Préciser l'entité qui subit l'oxydation et celle qui subit la réduction.

Solution

1. Au cours de la réaction:

- l'ion cadmium Cd^{2+} capte deux électrons et se transforme en cadmium métallique Cd.

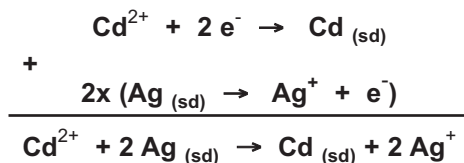
La demi équation est :



- l'argent métallique Ag donne naissance à des ions argent Ag^+ ; chaque atome d'argent cède donc un électron. La demi équation est :



2. L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en faisant la somme des deux demi équations électroniques précédentes de telle manière que les électrons transférés n'apparaissent pas :



3. L'ion Cd^{2+} capte des électrons : c'est un oxydant.
L'argent Ag cède des électrons : c'est un réducteur.
4. L'argent Ag étant le réducteur: c'est l'entité qui subit l'oxydation. L'ion Cd^{2+} joue le rôle d'oxydant : c'est l'entité qui subit la réduction.

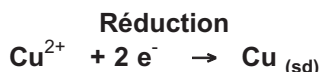
V LES COUPLES OXYDANT REDUCTEUR OU COUPLE REDOX

A. Exemples de couples oxydant réducteur simples

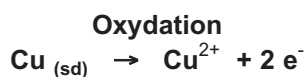
A.1 Le couple Cu^{2+}/Cu

Les expériences décrites dans le paragraphe III montrent que l'élément cuivre intervient de deux manières différentes.

Dans l'expérience III.A.1, les ions Cu^{2+} captent les électrons fournis par le fer ; ils subissent une réduction selon la demi équation :

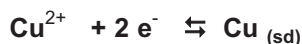


Dans l'expérience III.B.1, le cuivre Cu cède des électrons aux ions argent Ag^{+} ; le cuivre subit une **oxydation** selon la demi équation :



Suivant les réactifs mis en jeu, on observe l'une ou l'autre des transformations précédentes.

Le réducteur Cu et l'oxydant Cu^{2+} sont liés par la demi équation :



Les entités Cu^{2+} et Cu forment **un couple oxydant réducteur ou couple redox** qu'on symbolise par **Cu^{2+}/Cu** (fig.9). Cu^{2+} est la forme oxydée du couple et Cu est sa forme réduite.



Figure 9. Les deux formes du couple Cu^{2+}/Cu .

Le cuivre Cu se présente en copeaux ou en poudre rouge.

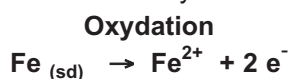
Les ions Cu^{2+} colorent en bleu une solution de sulfate de cuivre (II).

Remarque

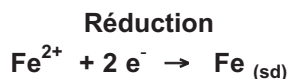
La demi équation associée au couple redox **Cu^{2+}/Cu** est appelée aussi **équation formelle**.

A.2 Le couple Fe^{2+}/Fe

L'expérience décrite dans le paragraphe III.A.1 montre que le métal fer Fe peut céder des électrons pour donner des ions fer Fe^{2+} . Le fer Fe subit une oxydation selon la demi équation :



Dans d'autres expériences on peut avoir réduction des ions Fe^{2+} selon la demi équation :



Le réducteur Fe et l'oxydant Fe^{2+} sont liés par la demi-équation ou équation formelle :



Les entités Fe^{2+} et Fe forment le couple redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

A.3 Le couple Zn^{2+}/Zn

Le métal zinc Zn peut céder des électrons pour donner des ions Zn^{2+} . Dans d'autres expériences les ions Zn^{2+} peuvent gagner des électrons et se transformer en Zn métal. Les entités Zn^{2+} et Zn forment un couple redox (**fig.10**) pour lequel l'équation formelle est :

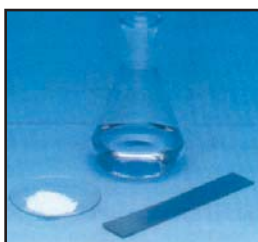


Figure 10. Les deux formes du couple Zn^{2+}/Zn .

Le zinc Zn se présente en lame ou en poudre grise.

Les ions Zn^{2+} colorent en blanc une solution de sulfate de zinc (II).

A.4 Autres exemples de couple oxydant réducteur simples

Dans le tableau ci-dessous (**tableau 2**) nous donnons d'autres exemples de couples redox simples ainsi que les équations formelles correspondantes.

Equation formelle	Forme oxydée	Forme réduite	Couple Ox/Red
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{sd})}$	Ag^+	Ag	Ag^+/Ag
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{sd})}$	Al^{3+}	Al	Al^{3+}/Al
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	Hg^{2+}	Hg	Hg^{2+}/Hg
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{sd})}$	Sn^{2+}	Sn	Sn^{2+}/Sn
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	Cl_2	Cl^-	Cl_2/Cl^-
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	Br_2	Br^-	Br_2/Br^-

Tableau 2. Exemples de couples redox simples

En mettant en jeu deux de ces couples redox on obtient une réaction d'oxydoréduction dont l'équation chimique peut être obtenue par la combinaison des équations formelles correspondant aux deux couples redox.

Exercice d'entraînement

Enoncé

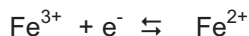
On considère les entités chimiques suivantes : Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , Fe^{3+} , Sn^{2+} et $\text{Al}_{(sd)}$.

1. Donner les symboles des couples redox qu'on peut former avec ces entités.
2. Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple redox.
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydation de l'aluminium par les ions fer (III) Fe^{3+} et mettant en jeu les couples redox choisis.

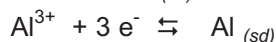
Solution

1. Les couples redox à considérer sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(sd)}$ car les entités Fe^{3+} et Fe^{2+} correspondent à l'élément fer et les entités Al^{3+} et Al correspondent à l'élément aluminium.

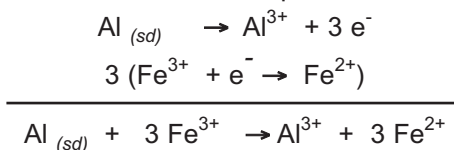
2. L'équation formelle associée au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est :



L'équation formelle associée au couple redox $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(sd)}$ est :



3. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en faisant la somme des deux demi équations électroniques précédentes de telle manière que les électrons transférés n'apparaissent pas :



B. Exemples de couples oxydant-réducteur complexes

B.1 Le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

Les expériences décrites dans les paragraphes II-A et II-B montrent que les ions hydronium H_3O^+ captent des électrons pour donner du dihydrogène H_2 . Les entités H_3O^+ et H_2 forment le couple redox $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ pour lequel l'équation formelle est :



Cette équation formelle fait intervenir en plus de la forme oxydée H_3O^+ et de la forme réduite H_2 , une autre entité H_2O . Le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ n'est pas un couple oxydant-réducteur simple.

B.2 Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Certaines équations formelles sont très faciles à écrire correctement. Dans des cas plus difficiles il est recommandé de procéder méthodiquement.

L'exemple du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ sera utilisé pour illustrer la méthode à suivre pour écrire correctement l'équation formelle associée à un couple oxydant réducteur complexe.

Etapes	Recommandations	Application
1 ^{ère} étape	Ecrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite de la double flèche ou inversement.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \dots$
2 ^{ème} étape	Procéder à la conservation des atomes de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur autre que H et O (ici le chrome Cr).	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + \dots$
3 ^{ème} étape	Respecter la conservation des atomes d'oxygène O en ajoutant des molécules d'eau.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
4 ^{ème} étape	Respecter la conservation des atomes d'hydrogène H en ajoutant des ions H^+ .	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
5 ^{ème} étape	Respecter la conservation des charges électriques en choisissant le nombre d'électrons adéquat.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
6 ^{ème} étape	Remplacer les ions H^+ par autant d'ions H_3O^+ et ajouter dans l'autre membre de l'équation formelle autant de molécules d'eau H_2O .	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$

Remarques

- Les pointillés signalent que l'équation formelle n'est pas encore complète.
- La méthode proposée doit être appliquée strictement dans l'ordre indiqué.

C. Définition d'un couple oxydant réducteur ou couple rédox

Un couple oxydant réducteur ou couple redox est constitué de deux entités chimiques l'une correspondant à la forme oxydée Ox et l'autre à la forme réduite Red d'un même élément chimique. On le note Ox/Red.

A chaque couple redox on associe une équation formelle ou demi équation écrite avec une double flèche. Pour les couples redox simples cette demi équation est de la forme:



Pour les couples redox complexes cette demi équation est de la forme :



Les coefficients a, b, c, d et n sont choisis de manière à respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques.

Remarque

L'entité chimique correspondant à la forme oxydée figure en premier lieu dans l'écriture du symbole d'un couple redox.

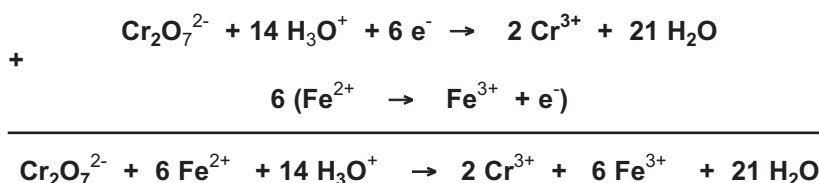
VI ECRITURE D'UNE EQUATION D'OXYDO-REDUCTION

Les coefficients stœchiométriques servant à équilibrer une équation d'oxydoréduction sont déterminés à partir des équations formelles associées à chaque couple redox. Il suffit de combiner ces équations formelles de telle sorte que les électrons n'apparaissent pas dans l'équation d'oxydoréduction.

Exemple

La réaction d'oxydoréduction entre les ions bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les ions fer (II) Fe^{2+} met en jeu les couples redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pour écrire l'équation chimique d'oxydoréduction on dispose les deux équations formelles des deux couples redox l'une au dessus de l'autre pour qu'on puisse les additionner membre à membre. L'équation formelle du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est multipliée par six avant de l'ajouter à celle du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ce qui permet d'éliminer les électrons par simplification.



Exercice d'entraînement

Enoncé

La préparation du dichlore Cl_2 peut être réalisée au laboratoire en faisant réagir une solution d'acide chlorhydrique HCl sur des cristaux de permanganate de potassium KMnO_4 (fig.11). Les couples redox mis en jeu par cette réaction sont: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et Cl_2/Cl^- .

1. Etablir l'équation formelle associée au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Ecrire l'équation formelle associée au couple Cl_2/Cl^- .
3. Etablir l'équation chimique de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit entre l'ion permanganate MnO_4^- et l'ion chlorure Cl^- .

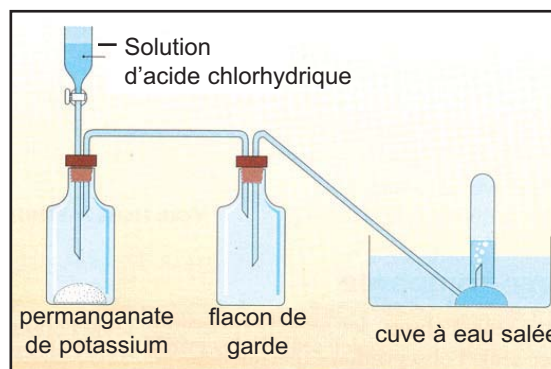


Figure 11. Dispositif pour la préparation du dichlore

Nota

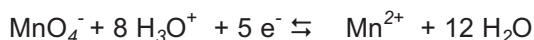
Le dichlore est un gaz toxique, il doit être préparé et manipulé sous la hotte.

Solution

1. Appliquons la méthode exposée au paragraphe V.B.2 pour retrouver la demi-équation associée au couple redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

Etapes	Recommandations	Application
1 ^{ère} étape	Ecrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite de la double flèche ou inversement.	$\text{MnO}_4^- + \dots \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \dots$
2 ^{ème} étape	Procéder à la conservation des atomes de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur autre que H et O (ici le manganèse Mn).	$\text{MnO}_4^- + \dots \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \dots$
3 ^{ème} étape	Respecter la conservation des atomes d'oxygène O en ajoutant des molécules d'eau.	$\text{MnO}_4^- + \dots \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
4 ^{ème} étape	Respecter la conservation des atomes d'hydrogène H en ajoutant des ions H^+ .	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + \dots \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
5 ^{ème} étape	Respecter la conservation des charges électriques en choisissant le nombre d'électrons adéquat	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
6 ^{ème} étape	Remplacer les ions H^+ par autant d'ions H_3O^+ et ajouter dans l'autre membre de l'équation formelle autant de molécules d'eau H_2O .	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$

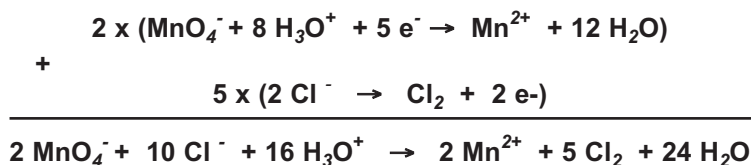
L'équation formelle associée au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est :



2. L'équation formelle associée au couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ est :



3. L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction ne doit pas comporter d'électrons. Il faut, pour cela, multiplier les coefficients stoechiométriques de l'équation formelle du couple Cl_2/Cl^- par 5 et celle du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ par 2 avant d'additionner les deux équations formelles



Exercice résolu

Enoncé

On veut déterminer la composition massique d'un échantillon de cupronickel (alliage cuivre-nickel) en l'attaquant par un excès d'une solution d'acide chlorhydrique. Suite à cette attaque le nickel Ni est oxydé en ion nickel Ni^{2+} et il se dégage du dihydrogène H_2 .

1. Ecrire les demi équations électroniques traduisant les transformations subies par le nickel Ni et l'ion H_3O^+ .
2. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydo réduction qui a eu lieu. Préciser l'oxydant et le réducteur.
3. Préciser les couples oxydant-réducteur mis en jeu au cours de cette réaction.
4. L'attaque d'un échantillon de masse m égale à 5,0 g donne un volume V égal à 381,6 cm³ de dihydrogène, mesuré dans les conditions où le volume molaire V_M est égal à 22,4 L.mol⁻¹.
 - a) Déterminer la masse m' de nickel dans l'échantillon.
 - b) En déduire le pourcentage massique du nickel dans l'alliage cuivre-nickel utilisé.
 - c) Choisir parmi les formulations données ci-dessous celle qui convient à cet alliage.

Donnée : Selon le pourcentage massique du nickel, les alliages cuivre-nickel peuvent avoir l'une des formulations suivantes : CuNi 5, CuNi 20 ou CuNi 25.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Une demi équation électronique doit respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques. - Les électrons ne figurent pas dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction. - Lors de l'écriture du symbole d'un couple oxydant-réducteur, la forme oxydée est écrite en premier lieu. 	<p>1. Le nickel Ni se transforme en ion Ni^{2+} selon la demi équation électronique : $\text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$. Les ions H_3O^+ donne du dihydrogène H_2 selon la demi équation électronique :</p> $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}.$ <p>2. L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction est obtenue en faisant la somme des deux demi équations précédentes:</p> $\begin{array}{r} \text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ + \\ 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O} \\ \hline \text{Ni}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p>Au cours de cette réaction Ni joue le rôle de réducteur et H_3O^+ joue le rôle d'oxydant.</p> <p>3. Ni et Ni^{2+} forment le couple Ni^{2+}/Ni. H_3O^+ et H_2 forment le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.</p> <p>4. a) D'après l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction on a :</p> $n_{\text{Ni}} = n_{\text{H}_2} \text{ où :}$ <p>n_{Ni} représente la quantité de matière de nickel disparue et n_{H_2} représente la quantité de matière dihydrogène formée.</p> <p>Or : $n_{\text{Ni}} = \frac{m'}{M_{\text{Ni}}}$ et $n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_M}$</p>

$$- 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ L.}$$

On en déduit que :

$$\frac{m'}{M_{\text{Ni}}} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M} \text{ soit : } m' = \frac{V(\text{H}_2) \times M_{(\text{Ni})}}{V_M}$$

Application numérique :

$$m' = \frac{381,6 \cdot 10^{-3} \cdot 58,7}{22,4} = 1 \text{ g}$$

b) Le pourcentage massique p de nickel dans l'alliage cuivre-nickel utilisé est :

$$p = \frac{m'}{m} 100 = \frac{1}{5} \times 100 = 20$$

c) L'alliage cuivre-nickel peut être désigné par la formulation CuNi 20.

L'essentiel du cours

- Toute réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction.
- Une oxydation est une transformation correspondant à une perte d'électrons.
- Une réduction est une transformation correspondant à un gain d'électrons.
- Un oxydant est une entité chimique qui peut capter des électrons.
- Un réducteur est une entité chimique qui peut céder des électrons.
- Un couple oxydant-réducteur ou couple redox est constitué d'une forme oxydée Ox et d'une forme réduite Red d'un même élément chimique.
- Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$. L'équation de cette réaction est obtenue par la somme des équations formelles associées aux deux couples redox affectées de coefficients tels que les électrons n'apparaissent pas.

Adresses de sites internet conseillés

- a)** http://perso.wanadoo.fr/physique.chimie/1S_chimie/1_S_Chimie_7_reactions_d'oxydoreduction.htm.
- c)** <http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/chimie534/oxydo.htm>.
- d)** <http://chimie.net.free.fr/index2.htm>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer le nom de trois métaux courants et donner leur symbole.
2. Citer trois exemples d'ions monoatomiques correspondant à des métaux.
3. Donner la définition des termes: oxydant, oxydation et réaction d'oxydoréduction.
4. Qu'est-ce qu'un couple oxydant réducteur ? Citer trois exemples de couples oxydant réducteur simples.
5. Identifier les couples oxydant réducteur simples parmi les couples suivants : Pb^{2+}/Pb , ClO^-/Cl^- et Al^{3+}/Al .

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un oxydant est une entité chimique capable de capter au moins un électron au cours d'une réaction chimique.
2. Une réduction est une transformation qui correspond à un gain d'électrons.
3. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le réducteur est réduit, l'oxydant est oxydé.
4. Al/Al^{3+} est le symbole du couple oxydant réducteur correspondant à l'élément aluminium.
5. Au cours de la réaction d'équation bilan : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{sd})}$, le zinc métallique réduit l'ion Cu^{2+} .
6. Les métaux sont des réducteurs.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un réducteur est une entité chimique pouvant au cours d'une réaction chimique :
 - a) donner un ou plusieurs électrons ;
 - b) capter un ou plusieurs électrons ;
 - c) donner un ou plusieurs ions hydronium ;
 - d) capter un ou plusieurs ions hydronium.
2. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ le réducteur est :
 - a) Fe^{2+} ;
 - b) H_3O^+ ;
 - c) MnO_4^-

3. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{sd})}$, l'entité réduite est :

- a) Cu^{2+} ;
- b) Ni ;
- c) Cu.

4. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}_{(\text{sd})}$, les couples redox mis en jeu sont :

- a) Fe^{2+}/Fe et Zn/Zn^{2+} ;
- b) Zn^{2+}/Zn et Fe^{2+}/Fe ;
- c) Zn^{2+}/Zn et Fe/Fe^{2+} .

5. L'équation formelle associée au couple Sn^{2+}/Sn est :

- a) $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$;
- b) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{sd})}$;
- c) $\text{Sn}_{(\text{sd})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

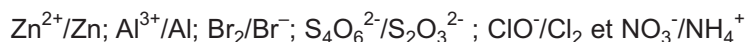
Exercice n° 1

On plonge une lame de zinc Zn dans une solution bleue contenant des ions cuivre (II) Cu^{2+} . Quelques minutes après on observe un dépôt rougeâtre sur la lame de zinc.

1. Préciser la nature de ce dépôt.
2. Ecrire les demi équations électroniques représentant les transformations subies par l'ion Cu^{2+} et le zinc Zn.
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
4. Préciser l'oxydant et le réducteur qui interviennent dans cette réaction.

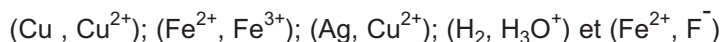
Exercice n° 2

Ecrire les équations formelles des couples oxydant réducteur suivants :



Exercice n° 3

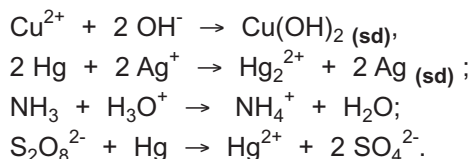
Parmi les couples d'entités suivants :



1. Donner le symbole des couples qui peuvent former un couple redox.
2. Préciser la forme oxydée et la forme réduite pour chaque couple identifié.
3. Etablir l'équation formelle associée à chaque couple redox.

Exercice n° 4

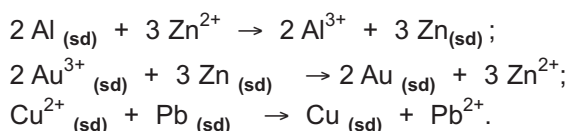
On donne les équations chimiques des réactions suivantes :



Préciser parmi ces réactions celles qui sont des réactions d'oxydoréduction.

Exercice n° 5

On donne les équations chimiques des réactions suivantes :



1. Préciser pour chaque réaction l'oxydant et le réducteur mis en jeu.
2. Montrer que chaque équation d'oxydoréduction peut être considérée comme la somme de deux demi équations que l'on précisera.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n° 6

On fait réagir une solution d'acide sulfurique 2 M sur une quantité de limaille de fer de masse 5 g.

On observe un dégagement gazeux.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction observée en ne faisant apparaître que les entités qui ont réagi.
2. Déterminer le volume minimal V_1 de la solution d'acide sulfurique qu'on doit utiliser pour oxyder toute la quantité de fer présente.
3. En déduire le volume V_2 du gaz dégagé.

Donnée : Le volume molaire des gaz est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience.

Exercice n° 7

Pour argenter de petits objets métalliques on pratiquait autrefois «l'argenture au pouce». Cette opération consistait à frotter l'objet avec un chiffon imbibé d'une bouillie contenant, entre autres, du chlorure d'argent AgCl récemment précipité.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction permettant d'expliquer le dépôt du métal argent sur un objet en cuivre.
2. Préciser les couples redox mis en jeu. Ecrire, pour chacun d'eux, l'équation formelle correspondante.

Exercice n° 8

On prépare 50 mL d'une solution dont la concentration en ion cuivre (II) est $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

1. Calculer la masse m_1 de sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 qu'il faut peser pour préparer cette solution.
2. Sachant que le métal fer est oxydé en ion fer (II) par l'ion cuivre (II), déterminer la masse m_2 de fer qui peut disparaître au contact de cette solution.

Exercice n° 9

Quand on prépare une soupe à la tomate, on constate au cours du nettoyage de la cocotte en acier qui a servi à la cuisson qu'elle est nettement décapée sur toute la surface qui a été en contact avec le potage.

1. Sachant que le jus de tomate est acide et qu'il contient des ions hydronium H_3O^+ , expliquer l'origine de cette observation.
2. Écrire l'équation chimique de la transformation qui se produit.

Donnée : L'acier est un alliage de fer et de carbone.

Exercice n° 10

A 10 mL d'eau de javel contenant $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ion hypochlorite ClO^- , on ajoute une solution d'iodure de potassium KI contenant $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ion iodure I^- . A ce mélange on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique; on observe alors une coloration brune suite à la formation du diiode I_2 .

1. L'un des couples redox mis en jeu dans cette expérience est le couple ClO^-/Cl^- . Préciser l'autre couple redox.
2. Établir l'équation formelle associée à chaque couple redox.
3. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction. Justifier l'ajout de l'acide sulfurique.
4. Déterminer la quantité de matière de diiode I_2 formé.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

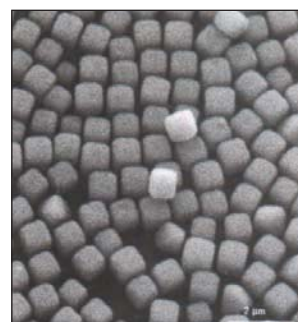
LA PHOTOGRAPHIE

La photographie comporte plusieurs opérations illustrées par les figures.12, 13 et 14.

Prise de vue

Un film photographique est constitué d'un support cellulosique transparent sur lequel on a déposé des microcristaux de bromure d'argent (AgBr) noyés dans de la gélatine. Ces cristaux sont constitués d'ions Ag^+ et Br^- (voir photo ci-contre).

Lors de la prise de vue, certains microcristaux absorbent de l'énergie lumineuse ce qui conduit à la formation d'un très petit nombre d'atomes d'argent métallique selon l'équation bilan :



Les atomes de brome se dispersent dans la gélatine. Les atomes d'argent métallique ne sont pas visibles à l'oeil nu, ils constituent l'image latente. Pour la rendre visible, il faut procéder au développement (pour obtenir le négatif) qui comporte deux étapes : la révélation et le fixage.

Action du révélateur

Le révélateur permet de multiplier par un facteur d'environ 10^9 le nombre d'atomes d'argent. Ceux-ci se forment d'abord autour des germes de l'image latente selon la demi équation électronique:



Action du fixateur

Après lavage, le fixateur permet de stabiliser l'image. Il dissout les cristaux de bromure d'argent qui n'ont pas été transformés. Le constituant essentiel du révélateur est le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qui réagit selon l'équation bilan :

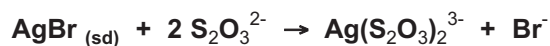




Figure 12. Négatif



Figure 13. Tirage : action du révélateur (a) et du fixateur (b)

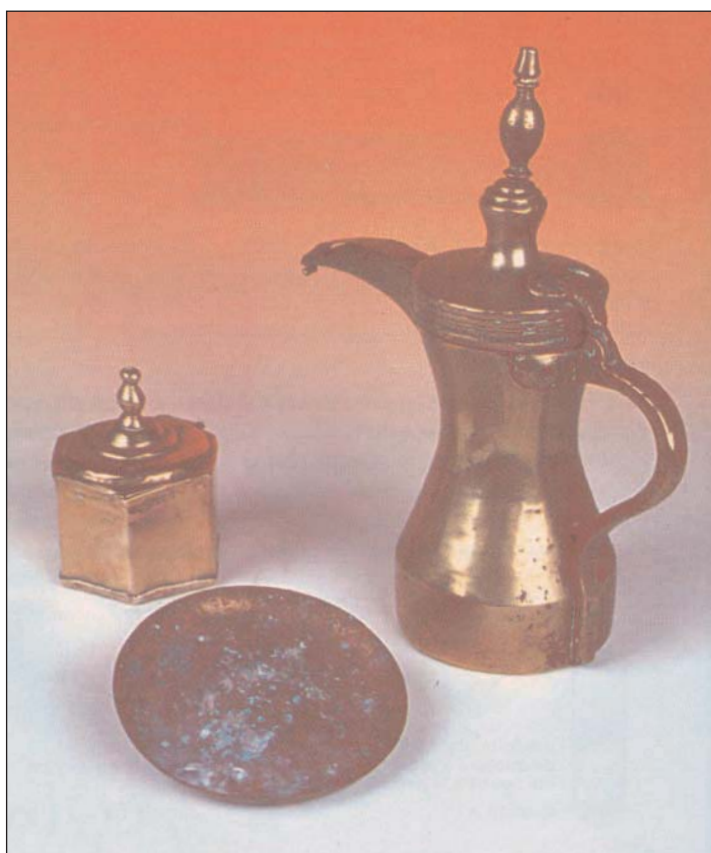


Figure 14. Photographie finale

Questions :

1. Dire si la réaction (a) est une réaction d'oxydo-réduction.
2. Préciser le rôle joué par le révélateur. Pourquoi faut-il soustraire rapidement le film à l'action du révélateur ?
3. Peut-on considérer la réaction (c) comme une réaction d'oxydoréduction? Pourquoi l'image de l'objet photographié apparaît-elle en négatif sur le film ?

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE



Des objets en cuivre

Cette photo montre des objets en cuivre qui ne présentent pas la même brillance. Les objets présentant un très bon éclat métallique ont été nettoyés par une solution d'acide chlorhydrique qui dissout les impuretés et n'attaque pas le cuivre. Pourquoi le cuivre n'est-il pas attaqué par la solution d'acide chlorhydrique ?

Plan

- I. CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX
- II. REACTION ENTRE LES SOLUTIONS AQUEUSES ACIDES A ANION NON OXYDANT ET LES METAUX
- III. CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ELEMENTS USUELS
- IV. UTILISATION DE LA CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

Exercice résolu
L'essentiel du cours
Exercices d'évaluation

Objectifs

- Etablir une classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène.
- Utiliser la classification électrochimique pour prévoir l'action d'un ion métallique ou d'un acide sur un métal.

Prérequis

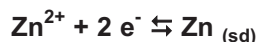
Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Définition des termes : réducteur, oxydant et réaction d'oxydoréduction

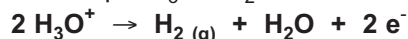
1. Un réducteur est une entité chimique qui peut perdre des électrons.
2. Un oxydant subit une oxydation.
3. Une réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction.

- Notion de couple oxydant-réducteur

1. Un couple redox est constitué d'une forme oxydée Ox et d'une forme réduite Red d'un même élément chimique.
2. L'équation formelle associée au couple Zn^{2+}/Zn est :



3. L'équation formelle associée au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est :



- Ecriture de l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction

1. L'équation bilan : $\text{Fe}^{2+} + \text{Al}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{sd})} + \text{Al}^{3+}$ est équilibrée.
2. L'équation bilan : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Zn}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ est équilibrée.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

I CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

A. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer et cuivre

A.1 Réaction entre le fer Fe et une solution contenant des ions Cu^{2+}

L'expérience décrite dans le paragraphe III.A du chapitre précédent nous a permis de montrer que le métal fer, plongé dans une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 , se recouvre de cuivre métallique Cu et qu'il se forme des ions fer Fe^{2+} .

L'équation chimique de la réaction observée est :



A.2 Réaction inverse entre le cuivre Cu et une solution contenant des ions Fe^{2+}

Dans les mêmes conditions, une lame de cuivre Cu immergée très longtemps dans une solution de sulfate de fer (II) FeSO_4 ne se recouvre pas de fer métallique (fig.1).



Figure 1. Le cuivre métallique ne réagit pas avec les ions fer (II)

D'après ces deux expériences on peut conclure que :

- Le fer Fe réduit les ions Cu^{2+} alors que le cuivre Cu ne peut pas réduire les ions Fe^{2+} .
- Le fer a une tendance plus grande que le cuivre à passer de l'état métallique à l'état cationique : le fer est plus **réducteur** que le cuivre (fig.2).

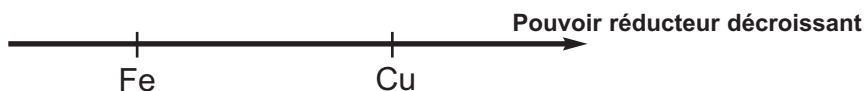


Figure 2. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux cuivre et fer

B. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux cuivre et argent

B.1 Réaction entre le cuivre Cu et une solution contenant des ions argent Ag^+

L'expérience décrite dans le paragraphe III.B du chapitre précédent nous a permis de montrer que le cuivre métallique réagit avec une solution contenant des ions argent Ag^+ , on obtient de l'argent métallique Ag et des ions cuivre Cu^{2+} .

L'équation chimique de la réaction observée est :



B.2 Réaction inverse entre l'argent Ag et une solution contenant des ions Cu^{2+}

Dans les mêmes conditions, un fil d'argent Ag immergé longtemps dans une solution de sulfate cuivre (II) CuSO_4 ne se recouvre pas de cuivre métallique (fig.3).



Figure 3. L'argent métallique ne réagit pas avec les ions cuivre (II)

D'après ces deux expériences nous en déduisons que :

- Le cuivre Cu réduit les ions argent Ag^+ alors que l'argent Ag ne peut pas réduire les ions Cu^{2+} .
- Le cuivre a une tendance plus grande que l'argent à passer de l'état métallique à l'état cationique : le cuivre est plus réducteur que l'argent (fig.4).

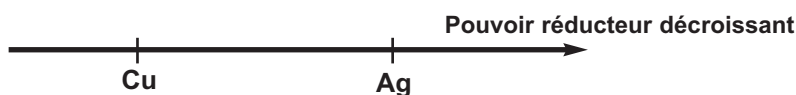


Figure 4. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux cuivre et Argent.

C. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer et argent

C.1 Réaction entre le fer Fe et une solution contenant des ions argent Ag^+

C.1.a Expérience et observation

Dans un bécher contenant une solution de nitrate d'argent de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ, plonger une lame de fer préalablement décapé au papier émeri.



Figure 5. Réaction du fer métallique avec les ions argent

Au bout de quelques temps, la partie immergée de la plaque de fer se couvre d'un dépôt noirâtre d'argent métallique (**fig.5**). La solution initialement incolore devient jaune verdâtre par suite de la formation des ions fer (II) Fe^{2+} .

C.1.b Interprétation

L'expérience réalisée précédemment montre que les ions Ag^+ ont réagi avec le fer métallique Fe pour donner un dépôt d'argent métallique et des ions Fe^{2+} . L'équation chimique de la réaction est :



L'expérience inverse qui consiste à plonger un fil d'argent dans une solution contenant des ions Fe^{2+} ne donne aucun changement observable.

Nous en déduisons que :

- Le fer Fe réduit les ions argent Ag^+ alors que l'argent Ag ne peut pas réduire les ions Fe^{2+} .
- Le fer a une tendance plus grande que l'argent à passer de l'état métallique à l'état cationique : le fer est plus réducteur que l'argent (**fig.6**).

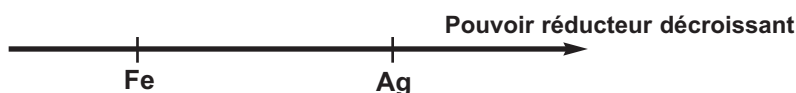


Figure 6. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer et Argent

D. Conclusion

En considérant seulement les métaux cuivre Cu, fer Fe et argent Ag on peut noter que :

- le fer Fe est plus réducteur que le cuivre Cu ;
- le cuivre Cu est plus réducteur que l'argent Ag ;
- le fer Fe est plus réducteur que l'argent Ag.

Nous pouvons alors classer les trois métaux cuivre Cu, fer Fe et argent Ag selon leur pouvoir réducteur décroissant (**fig.7**).

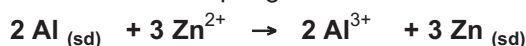


Figure 7. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer, cuivre et Argent

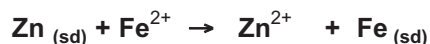
E. Généralisation

Des expériences similaires aux expériences précédentes permettent de classer d'autres métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant.

Ainsi d'une manière semblable on pourrait observer qu'une lame d'aluminium Al immergée dans une solution de sulfate de zinc se recouvre d'un dépôt gris de zinc. La réaction observée est :



De même une lame de Zinc Zn immergée dans une solution de sulfate de Fer (II) se recouvre d'un dépôt noirâtre de fer. La réaction observée est :



Les expériences inverses (une lame de zinc immergée dans une solution contenant des ions Al^{3+} ; une lame de fer en contact d'une solution contenant des ions Zn^{2+}) ne donnent pas de changement observable.

On peut donc conclure que :

- l'aluminium Al est plus réducteur que le zinc Zn ;
- le zinc est plus réducteur que le fer Fe.

L'ensemble de ces résultats permet de faire une classification électrochimique de ces métaux et d'autre suivant leur pouvoir réducteur décroissant (**fig. 8**) :

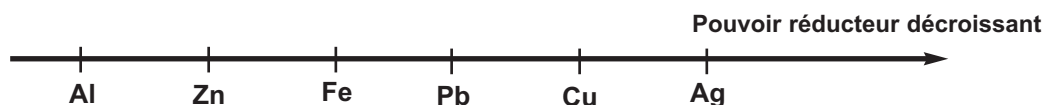


Figure 8. Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux.

II REACTION ENTRE LES SOLUTIONS AQUEUSES ACIDES A ANION NON OXYDANT ET LES METAUX

A. Réaction du fer Fe avec une solution contenant des ions H_3O^+

L'expérience décrite au paragraphe II.A du premier chapitre et se rapportant à la réaction du fer Fe avec une solution diluée d'acide chlorhydrique nous a permis de montrer que les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec le fer métallique pour donner du dihydrogène gaz et des ions Fe^{2+} .

L'équation chimique de la réaction observée est :



Nous en déduisons que :

- Le fer Fe réduit les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le fer est plus **réducteur** que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus grande que celle de l'hydrogène.
- Sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera le dihydrogène à droite du fer.

B. Réaction du plomb Pb avec une solution contenant des ions H_3O^+

B.1 Expérience et observation

Introduire un petit morceau de plomb dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser avec précaution 2 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M.

Du dihydrogène se dégage et il se forme des ions plomb Pb^{2+} (**fig.9**).

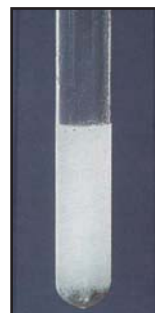


Figure 9. Réaction du plomb avec l'acide chlorhydrique

B.2 Interprétation

Il s'agit là aussi d'une réaction d'oxydoréduction dont l'équation chimique est :



Nous en déduisons que :

- Le plomb Pb réduit les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le plomb Pb est plus réducteur que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus grande que celle du dihydrogène.
- Sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera le dihydrogène à droite du plomb.

C. Réaction du cuivre Cu avec une solution diluée d'acide chlorhydrique

Introduire de la tournure de cuivre dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser 2 mL de la solution d'acide chlorhydrique 0,1 M (fig.10).

Aucun dégagement n'apparaît même si on chauffe légèrement le tube à essais. Le cuivre ne réagit pas avec les ions hydronium.



Figure 10. L'acide chlorhydrique ne réagit pas avec le cuivre

Nous en déduisons que :

- le cuivre Cu ne réduit pas les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le **cuivre** Cu est moins **réducteur** que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus faible que celle du dihydrogène.
- sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera le dihydrogène à gauche du cuivre.

D. Conclusion

D'après les expériences précédentes on peut noter que :

- le fer est plus réducteur que le dihydrogène;
- le plomb Pb est plus réducteur que le dihydrogène ;
- le dihydrogène est plus réducteur que le cuivre.

En conséquence on placera dans la classification proposée dans la figure 8, le dihydrogène à droite du fer Fe et à gauche du cuivre Cu (fig.11).

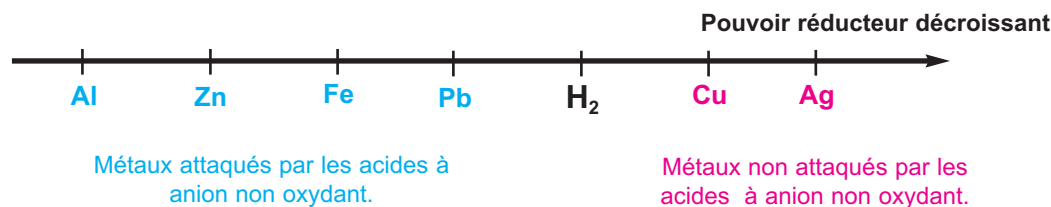


Figure 11. Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux par rapport au dihydrogène

III CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE.

La réalisation d'autres expériences du même type que celles décrites dans les paragraphes précédents nous permet de compléter la classification électrochimique précédente de la manière suivante (fig.12) :



Figure 12. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux usuels par rapport au dihydrogène

Remarque

Certaines réactions possibles spontanément ne se produisent pas à cause du phénomène de passivation du métal dû à l'existence d'une couche protectrice d'oxyde sur la surface du métal.

IV UTILISATION DE LA CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

A. Prédiction de la réaction entre un métal et un cation métallique

La classification électrochimique des métaux permet de prévoir la réaction possible entre un métal et un cation métallique d'un autre métal. Ainsi chaque métal pris dans la classification précédente peut réduire l'ion d'un métal situé après lui dans cette classification. Par exemple le fer est capable de réduire les cations métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , etc.

Exercice d'entraînement

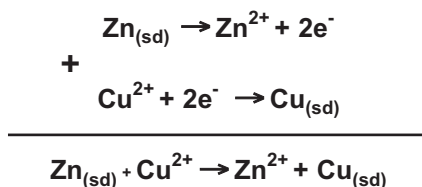
Enoncé

En utilisant la classification électrochimique (fig.12), prévoir ce qui se passe lorsqu'on introduit une plaque de zinc dans :

- a) une solution de sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$;
- b) une solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$.

Solution

- a) D'après sa place dans la classification électrochimique le zinc peut réduire les ions Cu^{2+} à l'état de cuivre métallique et s'oxyde en ion Zn^{2+} . On devrait observer un dépôt de cuivre sur la lame de zinc et une décoloration progressive de la solution de sulfate de cuivre (II).
Les équations formelles associées aux deux couples redox Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu et l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction sont



- b) D'après sa place dans la classification électrochimique le zinc ne peut pas réduire les ions Al^{3+} .
Le zinc ne réagit pas avec les ions aluminium Al^{3+} .

B. Prédiction de la réaction entre une solution aqueuse d'un acide et un métal

D'après la classification électrochimique précédente (fig.12) les métaux qui réagissent avec les solutions aqueuses acides à anion non oxydant tels que l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide sulfurique H_2SO_4 sont ceux pour lesquels le métal est plus réducteur que le dihydrogène.

Ainsi les ions H_3O^+ peuvent réagir avec les métaux Pb , Fe , Zn , etc. en provoquant un dégagement de dihydrogène.

Exercice d'entraînement

Enoncé

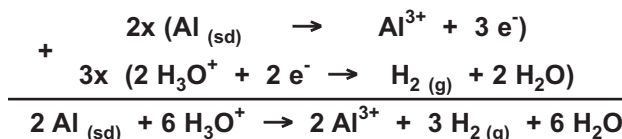
En utilisant la classification électrochimique (fig.12), prévoir ce qui se passe lorsqu'on introduit dans une solution diluée d'acide chlorhydrique:

- a) de la poudre d'aluminium ;
b) de la poudre d'argent.

Solution

- a) D'après sa place dans la classification électrochimique, l'aluminium Al peut réduire les ions hydronium H_3O^+ . On peut alors obtenir du dihydrogène gazeux et des ions aluminium Al^{3+} .

Les équations formelles associées aux deux couples redox Al^{3+}/Al , $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction sont :



- b) D'après sa place dans la classification électrochimique l'argent Ag n'est pas capable de réduire les ions hydronium H_3O^+ . Il ne se produit aucune réaction.

Exercice résolu

Enoncé

Une poudre métallique finement broyée de masse $m = 16,5 \text{ g}$ contient du zinc, du cuivre et de l'aluminium de masses respectives m_1 , m_2 et m_3 .

Cette poudre est attaquée par un excès d'une solution d'acide chlorhydrique. Après réaction il reste un résidu solide de masse égale à $3,5 \text{ g}$ et le gaz dégagé occupe dans les conditions de l'expérience un volume de $11,2 \text{ L}$.

1. Utiliser la classification électrochimique de la figure 12 pour identifier le résidu et les métaux qui passent en solution et les cations correspondants.
2. Ecrire les équations bilans des réactions redox qui ont eu lieu.
3. Calculer les masses m_1 , m_2 et m_3 .
4. En déduire la composition centésimale massique de la poudre métallique.

Données :

- Les couples redox à considérer sont: Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn et Al^{3+}/Al .
- Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont $\text{Zn} = 65,4$ et $\text{Al} = 27$.
- Dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$.

Solution

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Savoir exploiter la classification électrochimique des métaux. - Savoir que la réaction de l'acide chlorhydrique avec un métal plus réducteur que le dihydrogène donne du dihydrogène et le cation métallique correspondant au métal. - La quantité de matière d'un produit obtenue à la fin d'une réaction est déterminée à partir de la quantité initiale du réactif limitant. - Une masse m d'une substance de masse molaire M contient une quantité de matière n tel que : $n = \frac{m}{M}$. 	<p>1. D'après la classification de la figure 12 :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le métal Cu est moins réducteur que H_2 donc il ne réagit pas avec H_3O^+ ; - les métaux Zn et Al sont plus réducteurs que H_2 donc ils réagissent avec H_3O^+ avec dégagement de dihydrogène H_2 et passent totalement en solution sous forme d'ions Zn^{2+} et d'ions Al^{3+} car la solution acide est prise en excès. Le résidu est du cuivre métallique. <p>En réagissant avec les ions H_3O^+, le zinc Zn se transforme en Zn^{2+} et l'aluminium Al se transforme en Al^{3+}.</p> <p>2. L'équation bilan de la réaction de Zn avec H_3O^+ est :</p> $Zn_{(sd)} + 2 H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_{2(g)} + 2 H_2O \quad (1)$ <p>L'équation bilan de la réaction de Al avec H_3O^+ est :</p> $2 Al_{(sd)} + 6 H_3O^+ \rightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_{2(g)} + 6 H_2O \quad (2)$ <p>3. Le résidu étant du cuivre alors $m_2 = 3,5$ g. On a : $m_1 + m_2 + m_3 = m$ d'où : $m_1 + m_3 = m - m_2 = 16,5 - 3,5 = 13$ g.</p> <p>D'après l'équation (1) : $n_{Zn} = n_{(H_2)_1}$ où n_{Zn} est la quantité de matière de Zn disparue et $n_{(H_2)_1}$ est la quantité de matière de H_2 formée par la réaction (1). Zn étant le réactif limitant donc :</p> $n_{Zn} = (n_{Zn})_{initial} = \frac{m_1}{M_{Zn}} = n_{(H_2)_1}$ <p>D'après l'équation (2) : $\frac{n_{Al}}{2} = \frac{n_{(H_2)_2}}{3}$ où n_{Al} est la quantité de matière de Al disparue et $n_{(H_2)_2}$ est la quantité de H_2 formée par la réaction (2). Al étant le réactif limitant donc :</p> $n_{Al} = (n_{Al})_{initial} = \frac{m_3}{M_{Al}}$ <p>D'où : $n_{(H_2)_2} = \frac{3 \times n_{Al}}{2} = \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{Al}}$</p>

- Un volume V d'une substance gazeuse contient une quantité de matière n tel que :

$$n = \frac{V}{V_M}$$
où V_M représente le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience.

- Le pourcentage massique d'une substance de masse m_i dans un échantillon de masse m est donné par la relation :

$$\% \text{ substance} = \frac{m_i}{m} \times 100.$$
- Vérifier que la somme des pourcentages de toutes les substances constituant l'échantillon, est égale à cent.

La quantité totale de matière de H_2 formée par (1) et (2) est :

$$n_{H_2} = n_{(H_2)_1} + n_{(H_2)_2} = \frac{V(H_2)}{V_M} \quad \text{D'où:}$$

$$\frac{m_1}{M_{Zn}} + \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{Al}} = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5.$$

On obtient ainsi le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{m_1}{M_{Zn}} + \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{Al}} = 0,5 \\ m_1 + m_3 = 13. \end{cases}$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues donne $m_1 = 5,5 \text{ g}$ et $m_3 = 7,5 \text{ g}$.

4. La composition centésimale massique en zinc est :

$$\% Zn = \frac{m_1}{m} \times 100 = \frac{5,5}{16,5} \times 100 = 33,3.$$

La composition centésimale massique en cuivre est :

$$\% Cu = \frac{m_2}{m} \times 100 = \frac{5,5}{16,5} \times 100 = 21,2.$$

La composition centésimale massique en aluminium est :

$$\% Al = \frac{m_3}{m} \times 100 = \frac{7,5}{16,5} \times 100 = 45,5.$$

L'essentiel du cours

- La classification électrochimique des métaux permet de prévoir si une réaction entre un métal et un ion métallique est possible ou non.
- Les métaux plus réducteurs que le dihydrogène réagissent avec les solutions diluées d'acides à anion non oxydant pour donner un dégagement de dihydrogène et un cation métallique.
- Les métaux moins réducteurs que le dihydrogène ne réagissent pas avec les solutions diluées d'acides à anion non oxydant.

Adresses de sites internet conseillés

- <http://www2.univ-reunion.fr/~briere/oxydoreduction/chap%201/sld001.htm>
- <http://chimie.net.free.fr/redox01exercices.htm>
- <http://www.chimix.com/pages/acide1.htm>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Qu'observe t-on quand on plonge un clou de fer dans une solution de cuivre (II) CuSO_4 ?
2. Le fer Fe peut-il réduire spontanément les ions zinc Zn^{2+} ?
3. Classer les métaux Cu, Ag et Fe par pouvoir réducteur croissant.
4. Indiquer les expériences qu'il faut réaliser pour classer les réducteurs des trois couples Zn^{2+}/Zn , Ag^+/Ag et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ par pouvoir réducteur croissant.
5. Indiquer quelques métaux qui sont attaqués par une solution d'acide chlorhydrique.

B. Répondre par vrai ou par faux

1. Le métal aluminium réagit avec les ions étain (II) Sn^{2+} . Le métal étain Sn est plus réducteur que l'aluminium.
2. La réaction d'équation : $\text{Pb}_{(\text{sd})} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Hg}_{(\text{lq})}$ a lieu quand on met du plomb en contact avec une solution contenant des ions mercure (II) Hg^{2+} . Le plomb Pb est moins réducteur que le mercure Hg.
3. Quand une solution aqueuse d'acide à anion non oxydant réagit avec un métal avec un dégagement de dihydrogène, cela signifie que ce métal est plus réducteur que le dihydrogène.
4. Les métaux placés à gauche de l'hydrogène dans la classification électrochimique réagissent avec les solutions aqueuses d'acides à anion non oxydant en donnant un dégagement de dihydrogène.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. Pour classer les réducteurs de deux couples redox, il suffit de réaliser:
 - a) une seule expérience ;
 - b) deux expériences ;
 - c) plus de deux expériences.
2. Soit la réaction d'équation bilan : $\text{Cd}_{(\text{sd})} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}_{(\text{sd})}$. Le réducteur le plus fort est :
 - a) Cd^{2+} ;
 - b) Pb^{2+} ;
 - c) Pb ;
 - d) Cd.
3. On donne la classification électrochimique suivante :



- a) Le métal argent Ag réagit avec les ions Zn^{2+} ;
- b) le métal zinc Zn réagit avec les ions Fe^{2+} ;
- c) le métal fer Fe réagit avec les ions Zn^{2+} ;
- d) le métal argent Ag réagit avec les ions Fe^{2+} .

4. Soit la réaction d'équation bilan: $\text{Hg}_{(lq)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Le réducteur le plus fort est :

- a) H_2 ;
- b) Hg^{2+} ;
- c) Hg ;
- d) H_3O^+ .

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Exercice n°1

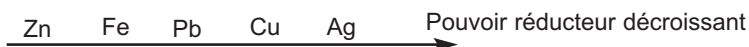
Lorsqu'on plonge une lame d'étain Sn dans une solution contenant des ions Pb^{2+} , elle se couvre de plomb et il se forme des ions Sn^{2+} .

Lorsqu'on plonge une lame d'aluminium dans une solution contenant des ions Sn^{2+} , elle se couvre d'étain et il se forme des ions aluminium Al^{3+} .

1. Ecrire les équations chimiques des réactions observées.
2. Proposer une classification électrochimique pour les métaux Al, Sn et Pb selon leur pouvoir réducteur décroissant.
3. Préciser ce que l'on observe lorsqu'on plonge une lame de plomb dans une solution contenant des ions aluminium Al^{3+} .

Exercice n°2

On donne la classification électrochimique suivante:



On réalise les deux expériences suivantes :

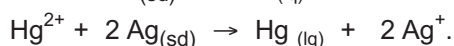
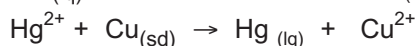
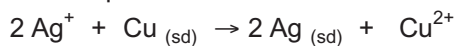
Expérience n°1 : On plonge une lame de fer dans une solution verte de sulfate de nickel (II) NiSO_4 . Quelques instants plus tard on observe la formation d'un dépôt métallique.

Expérience n°2 : On plonge une lame de plomb dans une solution de sulfate de nickel (II) ; aucun dépôt n'apparaît.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu lors de la première expérience.
2. Montrer que ces deux expériences permettent de prévoir la place du nickel dans la classification proposée.

Exercice n°3

On donne les équations bilans des réactions redox suivantes :



1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de ces réactions redox.
2. Etablir une classification électrochimique des métaux correspondants à ces couples par pouvoir réducteur décroissant.

Exercice n°4

On considère les métaux argent, aluminium, plomb et fer.

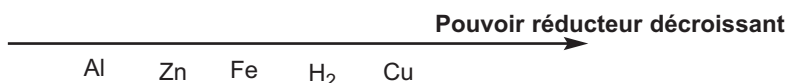
- Seul l'argent n'est pas attaqué par une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique.
- L'aluminium peut décolorer une solution contenant des ions fer (II).

- Le fer peut disparaître quand il est mis en contact avec une solution contenant des ions Pb^{2+} .
- L'argent ne réagit pas avec une solution contenant des ions plomb (II).

1. Ecrire, quand cela est possible, l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction qui peut avoir lieu dans chaque cas.
2. Etablir la classification électrochimique des métaux argent, aluminium, plomb, fer par rapport au dihydrogène par pouvoir réducteur décroissant.

Exercice n°5

On donne la classification électrochimique suivante :



1. Prévoir ce qui peut se produire quand on plonge respectivement :
 - a) une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
 - b) une lame d'aluminium dans une solution de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
 - c) une lame de fer dans une solution d'acide chlorhydrique.
2. Ecrire, quand cela est possible, l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n°6

On plonge un métal M' dans une solution contenant un cation M^{n+} d'un autre métal. Le tableau suivant résume le résultat des différentes expériences réalisées.

$\text{M}' \backslash \text{M}^{n+}$	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
Al		 Dépôt de zinc	 -----	 -----
Zn	 Rien		 Dépôt de fer	 -----
Fe	 Rien	 Rien		 Dépôt de cuivre
Cu	 -----	 -----	 Rien	

1. Préciser les couples redox mis en jeu dans chacune des expériences réalisées.
2. Ecrire l'équation bilan des réactions de formation des dépôts donnés dans le tableau.
3. En déduire une classification électrochimique des quatre métaux suivant leur pouvoir réducteur décroissant.

Exercice n°7

On dispose d'une solution aqueuse (S) contenant des ions Fe^{2+} et des ions Cu^{2+} que l'on cherche à séparer.

1. Décrire le test qui permet d'identifier les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} séparément. Ecrire l'équation chimique des réactions d'identification de chaque cation.
2. Dire si ce test est concluant quand il est effectué directement sur la solution aqueuse (S).
3. Un élève propose de plonger dans la solution (S) un fil de fer et un autre propose d'y plonger un fil de cuivre.
 - a) Quelle est la proposition qui permet de laisser dans la solution (S) un seul type d'ion (Fe^{2+} ou Cu^{2+}) ?
 - b) Comment peut-on vérifier expérimentalement qu'il reste effectivement un seul type d'ion ?

Exercice n°8

On place une tôle de fer de faible épaisseur dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. En tenant compte de la classification électrochimique des métaux, écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
2. Préciser les couples redox mis en jeu.
3. Calculer la masse m de métal déposé sur la tôle de fer quand tous les ions argent sont réduits.
4. Calculer la diminution de masse de la tôle en fer.

Exercice n°9

La soudure utilisée par les plombiers est un alliage de plomb Pb et d'étain Sn. Le pourcentage massique en étain est de 25 %.

Cette soudure est attaquée par les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.

1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de l'attaque acide de la soudure.
2. Ecrire quand cela est possible l'équation chimique de la réaction redox.
3. Calculer la masse de soudure attaquée par 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 2 mol.L^{-1} .
4. Calculer le volume de dihydrogène dégagé mesuré dans les conditions où le volume molaire des gaz est égal à $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION



Feu d'artifice

Un feu d'artifice est le résultat de réactions faisant intervenir une poudre constituée de composés solides très actifs (nitrate de potassium KNO_3 , soufre S, carbone C, etc.).

Ces réactions sont-elles des réactions d'oxydoréduction ?

Plan

- I. OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE
- II. LE NOMBRE D'OXYDATION
- III. UTILISATION DU NOMBRE D'OXYDATION
- IV. AUTRES EXEMPLES DE REACTION D'OXYDORÉDUCTION PAR VOIE SECHE
- V. OXYDOREDUCTION PAR VOIE HUMIDE

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Réaliser quelques réactions d'oxydoréduction par voie sèche et par voie humide.
- Appliquer les règles relatives à la détermination du nombre d'oxydation d'un élément.
- Reconnaître une réaction d'oxydoréduction et équilibrer l'équation bilan au moyen du nombre d'oxydation.

Prérequis

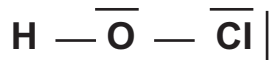
Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Notion d'électronégativité

- 1) L'électronégativité d'un élément est l'aptitude qu'a cet élément à attirer vers lui des électrons.
- 2) Dans la classification périodique l'électronégativité des éléments augmente:
 - de la gauche vers la droite au sein d'une même période;
 - du bas vers le haut le long d'une colonne.
- 3) Une liaison covalente est dite polarisée lorsqu'elle est établie entre deux atomes identiques.
- 4) Lorsque deux atomes sont liés par une liaison covalente polarisée, l'excès de charge est porté par l'atome le plus électronégatif.

- Schéma de Lewis

- 1) Dans le schéma de Lewis d'une molécule on ne représente que les doublets liants.
- 2) La représentation de Lewis de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S est : **H—S—H**.
- 3) La représentation de Lewis de la molécule de l'acide hypochloreux HClO est :



- Notion d'oxydoréduction

- 1) Une oxydation correspond à un gain d'électrons.
- 2) Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un seul couple redox.
- 3) La réaction redox d'équation chimique $\text{Fe}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$ met en jeu les couples redox Fe^{2+}/Fe et $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

I OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

A. Obtention d'un composé ionique : réaction du sodium avec le dichlore

A.1 Expérience et observation

Approcher la flamme d'un bec Bunsen d'un morceau de sodium placé dans un creuset sec. Dès que le sodium commence à s'enflammer introduire le creuset dans un flacon sec contenant du dichlore gaz. Le sodium brûle vivement avec une flamme jaune en produisant une fumée blanche (**fig.1**).



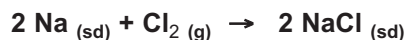
Figure 1. Réaction du dichlore avec le sodium

Remarques

- a) Le dichlore Cl_2 est un gaz très toxique il faut le manipuler avec précaution sous la hotte.
- b) Le sodium est un métal inflammable au contact de l'eau. En conséquence il faut le manipuler avec précaution.

A.2 Interprétation

La fumée blanche est du chlorure de sodium NaCl qui résulte de la réaction du sodium avec le dichlore. L'équation chimique de la réaction observée est :



Le chlorure de sodium est un composé ionique formé par les ions sodium Na^+ et les ions chlorures Cl^- . Au cours de cette réaction chaque atome de sodium métal a cédé un électron; le sodium a donc été oxydé selon la demi équation :



En même temps chaque molécule de dichlore a fixé deux électrons; le dichlore a été réduit selon la demi équation:



Il y a eu un transfert d'électrons du sodium au dichlore; la réaction étudiée est donc une réaction d'oxydoréduction.

Cette réaction a été réalisée en l'absence d'eau : c'est une réaction d'oxydoréduction par **voie sèche**.

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait en l'absence d'eau est une réaction d'oxydoréduction par voie sèche.

B. Obtention d'un composé covalent : réaction du carbone avec le dioxygène

B.1 Expérience et observation

Chauffer à la flamme d'un bec Bunsen un morceau de carbone (par exemple du charbon) jusqu'à l'incandescence et l'introduire dans un flacon contenant du dioxygène.

Le carbone brûle vivement avec une flamme éclairante (**fig.2**) en produisant des étincelles.

Quand la réaction est terminée, ajouter de l'eau de chaux dans le flacon.

Des particules blanches apparaissent et troublent l'eau de chaux (**fig.3**).



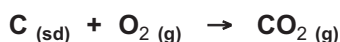
Figure 2. Réaction du charbon avec le dioxygène pur



Figure 3. Mise en évidence de la formation de CO_2

B.2 Interprétation

Le trouble de l'eau de chaux prouve qu'il s'est formé du dioxyde de carbone CO_2 . L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction est considérée comme une réaction d'oxydoréduction où le carbone est oxydé et le dioxygène est réduit bien qu'aucun transfert d'électrons ne peut être mis en évidence car le dioxyde de carbone obtenu est un composé à liaisons covalentes. Pour pouvoir comprendre pourquoi cette transformation est une réaction redox, il est nécessaire d'introduire un nouvel outil : **le nombre d'oxydation des éléments**.

II LE NOMBRE D'OXYDATION

Le nombre d'oxydation (abréviation : n.o) ou degré d'oxydation d'un atome dans une entité chimique est un outil facilitant l'étude des réactions d'oxydoréduction. Il sera indiqué par un nombre écrit en chiffre romain.

A. Définition du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique (molécule ou ion) est la charge électrique (exprimée en charge élémentaire e) qui reste sur cet atome après une coupure fictive de toutes les liaisons. Les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif. Dans le cas où les atomes sont identiques la coupure de la liaison se fera de manière symétrique.

B. Détermination du nombre d'oxydation à partir des schémas de Lewis

B.1 Cas des corps composés

B.1.a Cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl

Le schéma de Lewis de la molécule HCl est : $\text{H} - \overline{\text{Cl}}$

Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène ; donc la liaison Cl – H est polaire. Après coupure fictive de la liaison le doublet liant est attribué logiquement au chlore (schéma 1).

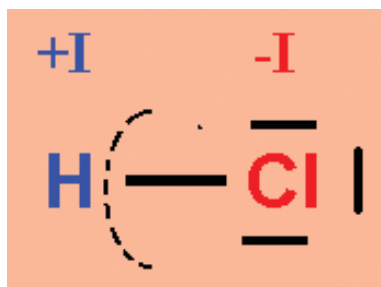


Schéma 1. Détermination du nombre d'oxydation des atomes H et Cl dans HCl

L'entité obtenue à partir du chlore se retrouve avec 8 électrons et celle obtenue à partir de l'hydrogène H se trouve sans aucun électron. Or dans les atomes isolés il existe 7 électrons externes pour le chlore et un électron pour l'hydrogène H. Donc après la coupure imaginaire :

- l'édifice H a un électron de moins qu'à l'état atomique (neutre) : il est sous forme d'ion hydrogène H^+ ;
- l'édifice Cl a un électron de plus qu'à l'état atomique (neutre) : il est sous forme d'ion chlorure Cl^- .

Les charges portées par les ions obtenus après coupure fictive sont les nombres d'oxydation des atomes correspondants. Dans HCl, le nombre d'oxydation du chlore Cl est égal à $-I$ et le nombre d'oxydation de l'hydrogène H est égal à $+I$.

B.1.b Cas de la molécule d'eau H_2O

Le schéma de Lewis de la molécule d'eau H_2O est : $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$

L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Après coupure fictive des deux liaisons (schéma 2):

- l'hydrogène H est sans électron, le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans H_2O est égal à $+I$;
- l'oxygène se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé et atomique il en a 6; le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à $-II$.

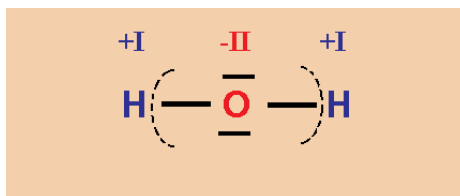
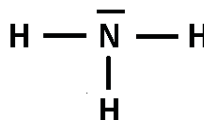


Schéma 2. Détermination du nombre d'oxydation des atomes H et O dans H_2O

B.1.c Cas de la molécule d'ammoniac NH_3

Le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 est :



L'azote est plus électronégatif que l'hydrogène. Après coupure fictive des trois liaisons (**schéma 3**) :

- l'hydrogène H est sans électron, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à + I ;
- l'azote se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 5 ; le nombre d'oxydation de l'azote est égal à - III.

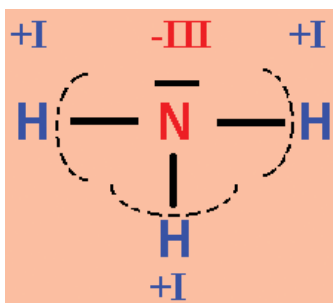


Schéma 3. Détermination du nombre d'oxydation des atomes H et N dans NH_3

B.2 Cas des corps simples

Exemple de la molécule de dihydrogène H_2 et de la molécule de dichlore Cl_2



Schéma 4. Détermination du nombre d'oxydation des atomes H et Cl dans H_2 et Cl_2

Pour H_2 ou pour Cl_2 la coupure fictive de la liaison est réalisée de manière symétrique (**schéma 4**) car les deux atomes liés sont identiques. Les atomes d'hydrogène H et de chlore Cl se retrouvent chacun avec le même nombre d'électron qu'à l'état isolé. Le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans H_2 et de l'atome de chlore dans Cl_2 est nul.

Il en sera ainsi pour tous les corps simples : chaque atome se retrouve, après la coupure imaginaire, avec le même nombre d'électron qu'à l'état isolé : donc le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est égal à 0.

B.3 Cas des ions monoatomiques

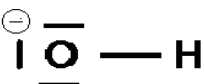
Pour tous les ions monoatomiques il n'y a pas de liaison à couper, donc le nombre d'oxydation est tout simplement la charge portée par l'ion exprimée en charge élémentaire.

Exemple

Ion monoatomique	Atome	n.o
Le cation cuivre (II) Cu^{2+}	Cu	+ II
Le cation fer (III) Fe^{3+}	Fe	+ III
Le cation aluminium Al^{3+}	Al	+ III
L'anion chlorure Cl^-	Cl	- I
L'anion oxyde O^{2-}	O	- II

B.4 Cas des ions polyatomiques

Le schéma de Lewis de l'ion hydroxyde OH^- est :



Après coupure fictive de la liaison (schéma 5) :

- l'hydrogène H est sans électron, le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans l'ion OH^- est égal à + I ;
- l'oxygène se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 6 ; le nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est égal à - II.

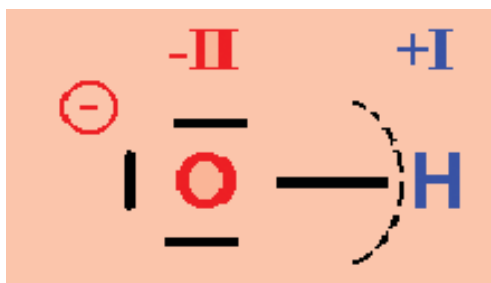


Schéma 5. Détermination du nombre d'oxydation des atomes H et O dans l'ion hydroxyde OH^-

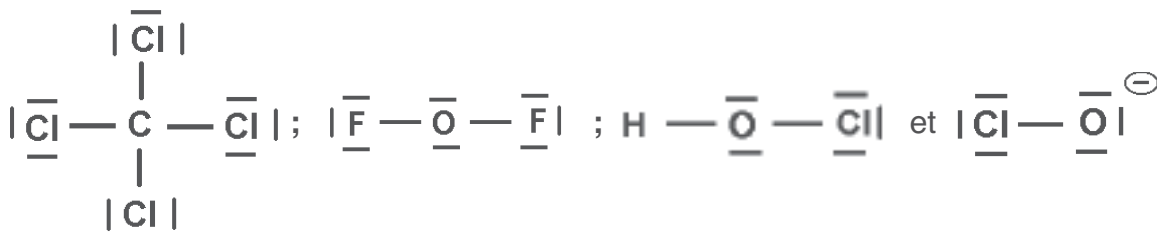
Remarques

- D'après les exemples précédents on constate que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre d'atomes de chaque élément présent dans l'édifice polyatomique (électriquement neutre ou chargé) est toujours égale à la charge portée par cet édifice.
- Le nom d'un cation monoatomique est obtenu en faisant suivre le nom de l'élément correspondant du nombre d'oxydation écrit en chiffre romain et placé entre parenthèse.
Exemple : ion fer (III) pour Fe^{3+} , ion fer (II) pour Fe^{2+} , ion étain (II) pour Sn^{2+} , etc. Quand il n'existe qu'un seul cation on ne mentionne pas le nombre d'oxydation.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On donne les schémas de Lewis du tétrachlorure de carbone CCl_4 , du difluorure d'oxygène OF_2 , de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion hypochlorite ClO^- :



Déterminer le nombre d'oxydation des atomes présents dans chaque entité. On donne l'échelle d'électronégativité suivante :

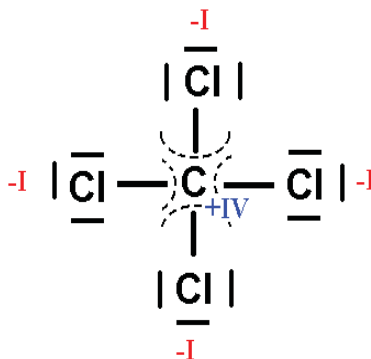


Solution

Cas de la molécule CCl_4

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, le chlore est plus électronégatif que le carbone. Après coupure fictive des quatre liaisons carbone chlore, les électrons de liaison sont attribués à l'atome de chlore.

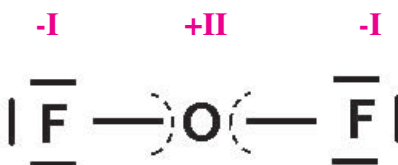
- le carbone C est sans électron de valence, alors qu'à l'état isolé il en a 4 ; son nombre d'oxydation est égal à **+ IV** ;
- le chlore se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7 ; son nombre d'oxydation est égal à **- I**.



Cas de la molécule F_2O

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, le fluor est plus électronégatif que l'oxygène. Après coupure fictive des deux liaisons fluor oxygène, les électrons de liaison sont attribués à l'atome de fluor.

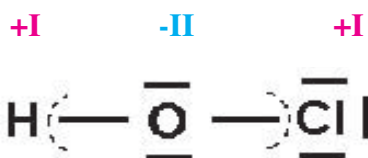
- l'oxygène présente 4 électrons, alors qu'à l'état isolé il en a 6 ; son nombre d'oxydation est égal à **+ II** ;
- le fluor se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7 ; son nombre d'oxydation est égal à **- I**.



Cas de la molécule HClO

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène et le chlore. Après coupure fictive des deux liaisons hydrogène oxygène et oxygène chlore, les électrons des liaisons sont attribués à l'atome d'oxygène.

- l'atome d'oxygène capte 2 électrons. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à - II ;
- l'atome d'hydrogène cède un électron. Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal + I ;
- l'atome de chlore cède un électron. Le nombre d'oxydation du chlore est égal à +I.



Cas de l'ion hypochlorite ClO⁻

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, l'oxygène est plus électronégatif que le chlore. Après coupure fictive de la liaison chlore oxygène, les électrons de liaison sont attribués à l'atome d'oxygène.

- l'oxygène présente 8 électrons, alors qu'à l'état isolé il en a 6 son nombre d'oxydation est égal à - II ;
- le chlore se retrouve avec 6 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7 ; son nombre d'oxydation est égal à + I.



C. Méthode pratique pour la détermination du nombre d'oxydation d'un atome

Dans les molécules et les ions polyatomiques, on peut souvent déterminer le nombre d'oxydation sans passer par les schémas de Lewis en utilisant les règles suivantes :

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui ; son nombre d'oxydation est donc généralement égal à - II.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène est lié à des éléments plus électronégatifs que lui ; son nombre d'oxydation est généralement égal à + I.
- La somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre d'atomes de chaque élément présent dans l'édifice polyatomique (électriquement neutre ou chargé) est toujours égale à la charge portée par cet édifice.

Remarques

- a) Dans les peroxydes (exemple H_2O_2) il existe une liaison simple (O-O) ; le nombre d'oxydation de l'élément oxygène est égal à $-I$.
- b) Dans les hydrures d'alcalins et d'alcalino-terreux tels que LiH et CaH_2 ... l'hydrogène est lié à un élément moins électronégatif que lui; alors son n.o est égal à $-I$.

Exemple : détermination du nombre d'oxydation de l'élément soufre dans SO_2 , SO_3 , H_2S ; HSO_3^- et SO_4^{2-} .

Désignons par x le nombre d'oxydation du soufre S.

- a) Pour les édifices SO_2 , SO_3 et H_2S la somme des n.o est nulle car ces édifices ne sont pas chargés. On a donc :

- pour SO_2 :	$x + 2 (- II) = 0$ d'où : $x = + IV$;
- pour SO_3 :	$x + 3 (- II) = 0$ d'où : $x = + VI$;
- pour H_2S :	$x + 2 (+ I) = 0$ d'où : $x = - II$.

- b) Pour les édifices HSO_3^- et SO_4^{2-} la somme des n.o est égale la charge de l'édifice. On a donc :

- pour HSO_3^- :	$x + 3 (- II) = - 1$ d'où : $x = + V$.
- pour SO_4^{2-} :	$x + 4 (- II) = - 2$ d'où : $x = + VI$.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans NH_3 , NH_4^+ et NO_3^- .

Solution

Désignons par x le nombre d'oxydation de l'azote N.

- Pour NH_3 : $x + 3 (+I) = 0$ d'où: $x = - III$: n.o (N) = $- III$.
- Pour NH_4^+ : $x + 4 (+I) = + 1$ d'où: $x = - III$: n.o (N) = $- III$.
- Pour NO_3^- : $x + 3 (-II) = - 1$ d'où: $x = + V$: n.o (N) = $+ V$.

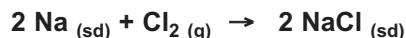
III

UTILISATION DU NOMBRE D'OXYDATION

L'utilisation du nombre d'oxydation peut nous permettre de reconnaître les réactions d'oxydation et les réactions de réduction qui ont lieu au cours d'une réaction d'oxydoréduction même dans le cas où le transfert d'électron n'est pas évident.

A. Premier exemple : réaction du sodium avec le dichlore

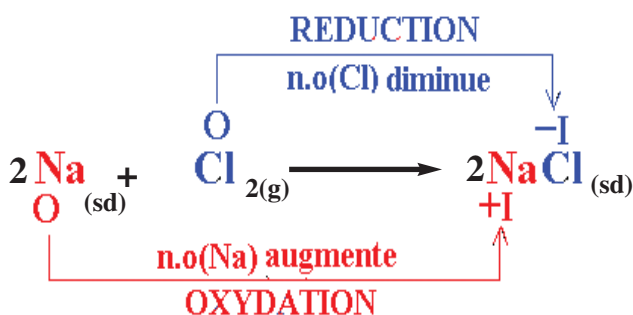
Reprenons l'expérience décrite dans le paragraphe I.A et l'équation chimique de la réaction qui a lieu :



Comme le sodium Na est moins électronégatif que le chlore Cl, le nombre d'oxydation de Na dans NaCl est égal à + I et celui du chlore est égal à - I. Pour les corps simples Na et Cl₂ les n.o. étaient égaux à **zéro**. Donc au cours de cette expérience :

- Le sodium Na a été oxydé en ion Na⁺. Le nombre d'oxydation du sodium passe de **0** à **+ I**, il augmente. **L'oxydation** du sodium correspond donc à une **augmentation** de son nombre d'oxydation.
- Le dichlore Cl₂ est réduit en ion Cl⁻. Le nombre d'oxydation du chlore passe de **0** à **- I**, il diminue. La **réduction** du chlore correspond donc à une **diminution** de son nombre d'oxydation.

Ces observations peuvent être groupées sur le schéma suivant :



Ce résultat peut être généralisé :

L'oxydation d'un élément correspond à une augmentation de son nombre d'oxydation.
La réduction d'un élément correspond à une diminution de son nombre d'oxydation.

Par ailleurs on peut noter que les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction sont Na⁺/Na et Cl₂/Cl⁻. Pour chaque couple redox l'élément chimique est sous deux degrés d'oxydation différents. La forme oxydée correspond à l'élément dont le n.o. est le plus élevé.

Ce résultat peut être également généralisé :

Un couple redox est formé de deux entités chimiques contenant un même élément sous deux degrés d'oxydation différents. La forme oxydée est celle correspondant à l'élément ayant le n.o. le plus élevé. La forme réduite est celle correspondant à l'élément ayant le n.o. le plus faible.

Exercice d'entraînement

Enoncé

- Trouver les couples redox qu'on peut former avec les entités NH₃, NH₄⁺ et NO₃⁻.
- Préciser pour chaque couple redox la forme oxydée et la forme réduite.

Solution

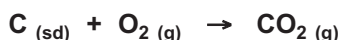
- a) D'après l'exercice d'entraînement précédent les nombres d'oxydation trouvés pour l'azote sont :
- **III** dans NH_3 et dans NH_4^+ et **+ V** dans NO_3^- . Les couples redox qu'on peut former avec ces entités sont $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ et $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$.
- b) - Pour le couple redox $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ la forme oxydée correspond à l'entité où l'azote a le plus grand nombre d'oxydation ; il s'agit donc de la forme NO_3^- . L'entité NH_3 constitue la forme réduite du couple.
- Pour le couple redox $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ la forme oxydée correspond à l'entité où l'azote a le plus grand nombre d'oxydation ; il s'agit donc de la forme NO_3^- . L'entité NH_4^+ constitue la forme réduite du couple.

Nota

Le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ n'est pas un couple redox car le nombre d'oxydation de l'azote est le même pour les deux entités.

B. Deuxième exemple : réaction du carbone avec le dioxygène

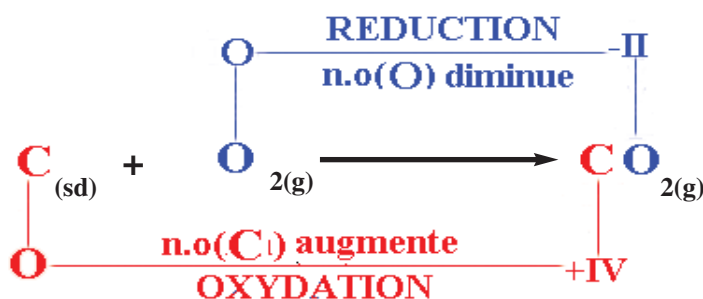
Au cours de l'expérience décrite dans le paragraphe I.B l'équation chimique de la réaction qui a lieu est :



Comme le carbone C est moins électronégatif que l'oxygène, le nombre d'oxydation de C dans CO_2 est égal à **+ IV** et celui de l'oxygène est égal à **- II**. Pour les corps simples C et O_2 les n.o. étaient égaux à **zéro**. Donc au cours de cette expérience:

- Le carbone C a été oxydé car son n.o. a **augmenté**.
- Le dioxygène O_2 a été réduit car son n.o. a **diminué**.

Ces observations peuvent être groupées sur le schéma suivant.



Remarque

La molécule CO_2 n'est pas ionique : elle ne contient pas d'ions C^{4+} et O^{2-} . Donc il n'y a pas réellement d'électrons transférés totalement du carbone vers l'oxygène comme dans le cas de la réaction du sodium avec le dichlore. Pour ce type particulier de réaction le recours aux demi équations n'a pas de sens pour l'écriture de l'équation chimique de la réaction redox.

IV AUTRES EXEMPLES DE REACTIONS D'OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

A. Réaction entre l'oxyde de fer (III) et l'aluminium

A.1 Expérience et observation

Placer un mélange de poudre d'aluminium Al et d'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 dans un creuset réfractaire (ou sur une brique).
A la température ordinaire, la réaction ne démarre pas.
Placer alors un ruban de magnésium dans le mélange de départ puis enflammer ce ruban au moyen de la flamme d'un bec bunsen. Ce dernier brûle dans l'air.

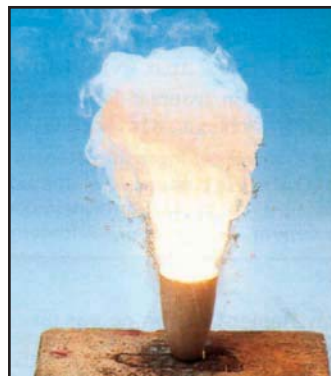


Figure 4. Aluminothermie : réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium

L'élévation de la température au point de contact avec le mélange amorce la réaction entre l'aluminium Al et l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 . Une vive réaction se produit avec apparition de fumées blanches (fig.4) et formation d'un résidu solide gris argenté qui peut être attiré par un aimant.

A.2 Interprétation

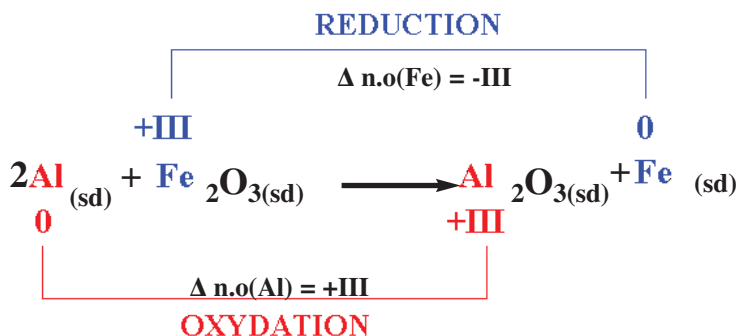
Les fumées blanches sont constituées essentiellement d'oxyde d'aluminium (appelée aussi alumine) Al_2O_3 . Le résidu solide, pouvant être attiré par un aimant, contient du fer Fe métallique.
L'équation chimique de la réaction observée est :



Le nombre d'oxydation de l'aluminium passe de **0** (dans Al) à **+III** (dans Al_2O_3) ; son nombre d'oxydation augmente, l'aluminium subit une oxydation.

Le nombre d'oxydation du fer passe de **+III** (dans Fe_2O_3) à **0** (dans Fe) ; son nombre d'oxydation diminue, le fer subit une réduction.

La réaction précédente est donc une réaction d'oxydoréduction.



Remarque

Le nombre d'oxydation de l'oxygène est le même (**-II**) (dans Fe_2O_3 et Al_2O_3) ; son nombre d'oxydation reste constant, l'oxygène ne subit ni oxydation ni réduction.

B. Réaction entre l'oxyde de cuivre (II) et le carbone

B.1 Expérience et observation

Introduire un mélange de poudres d'oxyde de cuivre (II) CuO et de charbon de bois (carbone) dans un tube à essais en pyrex muni d'un tube à dégagement. Plonger l'extrémité libre du tube dans un bêcher contenant de l'eau de chaux.

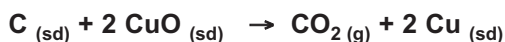
Chauffer ensuite le mélange, un gaz se dégage et trouble l'eau de chaux. Après refroidissement un solide rougeâtre apparaît dans le tube à essais (fig.5).



Figure 5. Réaction entre l'oxyde de cuivre (II) et le carbone

B.2 Interprétation

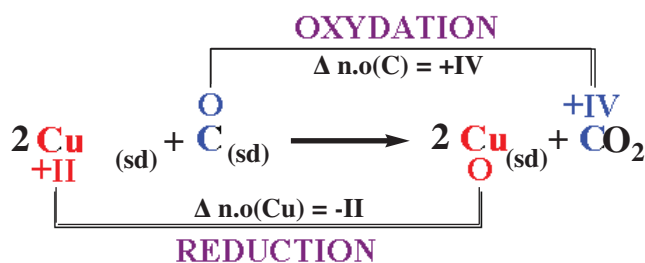
Le solide rouge qui s'est formé est du cuivre métallique Cu . Le gaz qui trouble l'eau de chaux est du dioxyde de carbone CO_2 . L'équation chimique de la réaction observée est :



Le nombre d'oxydation du carbone passe de **0** (dans C) à **+IV** (dans CO_2) ; son nombre d'oxydation augmente, le carbone subit une oxydation.

Le nombre d'oxydation du cuivre passe de **+II** (dans CuO) à **0** (dans Cu) ; son nombre d'oxydation diminue, le cuivre subit une réduction.

La réaction précédente est donc une réaction d'oxydoréduction



V OXYDOREDUCTION PAR VOIE HUMIDE

Toutes les réactions d'oxydoréduction étudiées dans les chapitres 1 et 2 (action d'un cation métallique ou d'un acide sur un métal) se font en milieu aqueux. Ces réactions sont dites des réactions d'oxydoréduction par voie humide. Ces réactions peuvent être aussi interprétées en utilisant le nombre d'oxydation.

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait en milieu aqueux est une réaction d'oxydoréduction par voie humide.

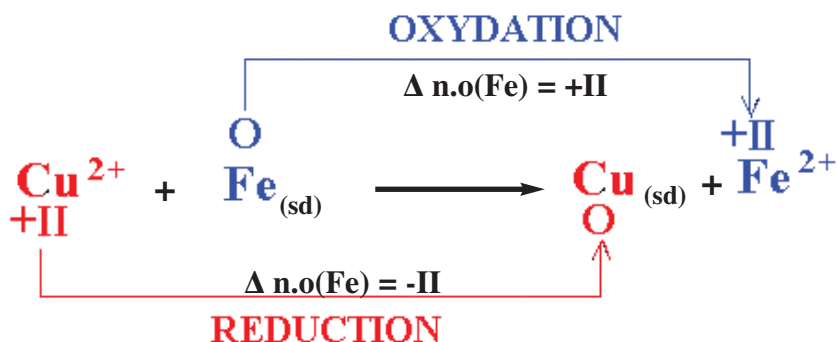
A. Exemple : réaction entre le fer et les ions cuivre (II)

Au cours de la réaction entre le fer métal et les ions cuivre (II) décrite dans le paragraphe III.A du chapitre 1 il s'est produit la réaction :



Au cours de cette réaction :

- le nombre d'oxydation du fer augmente puisqu'il passe de **0** à **+II** : le fer subit une oxydation ;
- le nombre d'oxydation du cuivre diminue puisqu'il passe de **+II** à **0** : le cuivre subit une réduction.



B. Etude de la réaction entre les ions iodure I^- et le peroxyde de dihydrogène H_2O_2

B.1 Expérience et observation

Verser avec précaution dans un bêcher, 20 mL d'une solution aqueuse incolore de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 (couramment appelée solution d'eau oxygénée) puis quelques millilitres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 2 mol.L^{-1} environ et enfin 20 mL d'une solution incolore d'iodure de potassium KI. Agiter le mélange obtenu pour homogénéiser la solution.

Au bout de quelques instants le mélange prend progressivement la couleur brune (fig.6).



Figure 6. Réaction des ions iodure I^- avec le peroxyde de dihydrogène H_2O_2

B.2 Interprétation

La coloration brune est due à la formation du diiode I_2 dans le mélange en même temps le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 est transformé en eau H_2O . Il s'agit là aussi d'une réaction d'oxydoréduction.

Au cours de cette réaction:

- Le diiode I_2 provient de la réaction des ions iodures selon la demi réaction d'oxydation :



Cette demi réaction d'oxydation correspond à un premier couple redox I_2/I^- où le diiode est la forme oxydée de ce couple et I^- est sa forme réduite. Au cours de la réaction entre I^- et H_2O_2 , les ions iodure I^- jouent le rôle de réducteur.

- L'eau résulte de la transformation du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 selon la demi réaction de réduction :



qui correspond à un deuxième couple redox.

Pour préciser quel est l'oxydant et quel est le réducteur correspondant à ce couple, il est commode d'utiliser les nombres d'oxydation.

Ainsi :

- Dans l'eau H_2O le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène **O** est égal à **-II**.

- Dans l'ion hydronium H_3O^+ le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène **O** est égal à **-II**.

- Dans le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène est égal à **-I**.

On constate que le nombre d'oxydation de l'hydrogène **H** est le même (**+ I**) dans H_2O_2 , H_3O^+ et dans H_2O . Par contre celui de l'oxygène passe de **-I** (dans H_2O_2) à **-II** (dans H_2O). Il est donc normal de considérer que H_2O est la forme réduite du couple redox et H_2O_2 sa forme oxydée. Le second couple redox mis en jeu au cours de la réaction est H_2O_2/H_2O .

Pour écrire correctement l'équation formelle de chaque couple redox nous pouvons utiliser la méthode proposée dans le paragraphe V.B.2 du chapitre I ou utiliser les nombres d'oxydation.

Nous allons exposer dans ce qui suit la méthode utilisant les n.o en prenant comme exemple le couple H_2O_2/H_2O . Pour cela il faut suivre les étapes suivantes :

a) Première étape : détermination du nombre d'électrons échangés

Le passage de l'oxygène de l'état d'oxydation **-I** (dans H_2O_2) à **-II** (dans H_2O) nécessite un électron, comme dans H_2O_2 on a deux atomes d'oxygène on écrit :



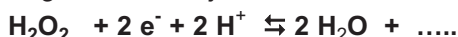
b) Deuxième étape : conservation des atomes d'oxygène

Pour conserver les atomes d'oxygène on doit ajouter éventuellement des molécules d'eau. Soit :



c) Troisième étape: conservation des atomes d'hydrogène

Pour conserver les atomes d'hydrogène on doit ajouter éventuellement des ions hydrogène H^+ . Soit :



d) Quatrième étape : remplacement des ions hydrogène H^+ par les ions hydronium H_3O^+

Pour remplacer les ions hydrogène H^+ par les ions hydronium H_3O^+ on doit ajouter autant de molécule d'eau que nécessaire. Soit :



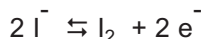
S'il n'y a pas d'erreur la conservation des charges est du même coup respectée et la demi équation est correcte.

Appliquons cette méthode pour trouver la demi équation du couple redox I_2/I^- .

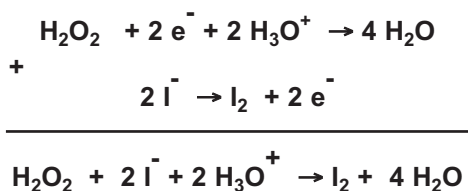
Le passage de l'iode de l'état d'oxydation - I (dans I^-) à 0 (dans I_2) nécessite un électron, comme dans I_2 on a deux atomes d'iode on écrit :



Cette demi équation est correcte nous n'avons pas à considérer les étapes **b**, **c** et **d**. On a donc :



Pour obtenir l'équation globale d'oxydoréduction on combine les deux demi équations précédentes pour que les électrons n'apparaissent pas :



Exercice d'entraînement

Enoncé

En milieu acide le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ réagit sur l'acide oxalique $H_2C_2O_4$; il se forme des ions chrome (III) Cr^{3+} et du dioxyde de carbone CO_2 .

- 1) Identifier la forme oxydée et la forme réduite des couples redox mis en jeu.
- 2) Ecrire l'équation formelle correspondant à chaque couple redox.
- 3) En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Solution

- 1) Une solution de bichromate de potassium contient des ions potassium K^+ et des ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

Déterminons les n.o du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$ et dans Cr^{3+} .

Pour Cr^{3+} qui est un ion monoatomique le nombre d'oxydation du chrome est égal à la charge de cet ion : n.o. (Cr) = **+III**.

Soit x le n.o du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$. On a : $2x + 7(-II) = -2$. D'où : $x = +VI$.

En conséquence $Cr_2O_7^{2-}$ est la forme oxydée et Cr^{3+} est la forme réduite. Le couple redox s'écrit alors $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Déterminons le nombre d'oxydation du carbone dans $H_2C_2O_4$ et dans CO_2 .

Soit y le n.o. du carbone dans $H_2C_2O_4$. On a : $2(+I) + 2y + 4(-II) = 0$. D'où : $y = +III$.

Soit z le n.o. du carbone dans CO_2 . On a : $z + 2(-II) = 0$. D'où $z = +IV$.

Donc CO_2 est la forme oxydée et $H_2C_2O_4$ est la forme réduite. Le couple redox est $CO_2/H_2C_2O_4$.

- 2) Ecriture de l'équation formelle du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

- Détermination du nombre d'électrons figurant dans l'équation formelle.

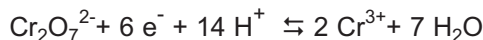
Le passage du chrome de l'état d'oxydation **+ VI** (dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) à **+ III** (dans Cr^{3+}) nécessite trois électrons, comme dans un ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on a deux atomes de chrome on écrit :



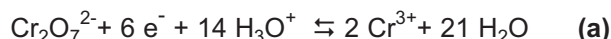
- Conservation de l'élément oxygène :



- Conservation de l'élément hydrogène:



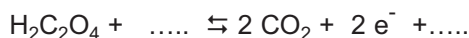
- Remplacement de H^+ par H_3O^+ :



Ecriture de l'équation formelle du couple $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Détermination du nombre d'électrons figurant dans l'équation formelle.

Le passage du carbone de l'état d'oxydation **+ III** (dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) à **+ IV** (dans CO_2) nécessite un électron, comme dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ on a deux atomes de carbone on écrit :



- L'élément oxygène est déjà conservé.

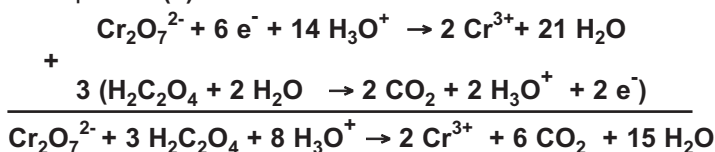
- Conservation de l'élément hydrogène :



- Remplacement de H^+ par H_3O^+ :



3) Pour obtenir l'équation bilan de la réaction redox on multiplie la demi équation (b) par 3 et on l'additionne à la demi équation (a):



Exercice résolu

Enoncé

L'eau oxygénée vendue en pharmacie est une solution aqueuse de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 ; elle est utilisée par exemple pour le nettoyage des plaies.

1. Etablir le schéma de Lewis de la molécule de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 .

2. En déduire le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans H_2O_2 .

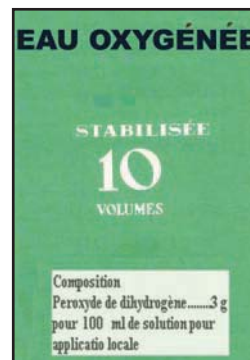
3. Dans certaines conditions le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et en dioxygène.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de décomposition de H_2O_2 .

b) Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

c) Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction.

d) Ecrire les équations formelles correspondant aux deux couples redox et montrer que H_2O_2 peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et le rôle de réducteur.



4. L'étiquette d'un flacon contenant de l'eau oxygénée vendu en pharmacie indique qu'il s'agit d'une eau oxygénée à 10 volumes c'est-à-dire que la décomposition du peroxyde d'hydrogène contenu dans un litre d'eau oxygénée en eau et en dioxygène libère 10 L de dioxygène gaz dans les conditions où le volume molaire V_m des gaz est égal à $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$.

a) Déterminer la quantité de dioxygène O_2 libéré par la décomposition d'un litre d'eau oxygénée H_2O_2 .

b) En déduire la quantité de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 présente dans l'eau oxygénée vendue en pharmacie.

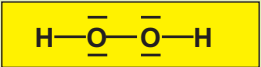
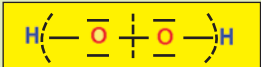
c) Calculer sa concentration molaire.

5. Vérifier que le pourcentage massique de la solution d'eau oxygénée est égal à 3%. Le pourcentage massique est défini par le quotient de la masse d'un litre de H_2O_2 par la masse d'un litre d'eau oxygénée.

Données : $\text{H} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau oxygénée : $\rho = 1,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

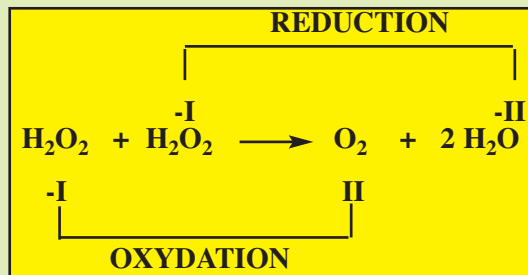
Solution

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Dans le schéma de Lewis de la molécule H_2O_2, l'atome d'hydrogène doit vérifier la règle du duet et l'atome d'oxygène doit vérifier la règle de l'octet. - Au cours de la coupure fictive d'une liaison, il faut attribuer le doublet liant à l'atome le plus électronégatif. - Les électrons ne figurent pas dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction. - L'oxydation d'un élément correspond à l'augmentation de son nombre d'oxydation; la réduction d'un élément correspond à la diminution de son nombre d'oxydation. 	<p>1. Le schéma de Lewis de H_2O_2 est :</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>2. Pour déterminer le n.o. de l'oxygène à partir du schéma de Lewis on réalise la coupure fictive des liaisons et on détermine la charge fictive après coupure.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>La charge fictive portée par chaque atome d'hydrogène est +1, alors $\text{n.o}(\text{H}) = +1$. La charge fictive portée par chaque atome d'oxygène est -1, alors $\text{n.o}(\text{O}) = -1$.</p> <p>3.</p> <p>a) L'équation bilan de la décomposition de H_2O_2 est : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.</p> <p>b) Déterminons le n.o(O) dans O_2 et dans H_2O :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dans O_2 le $\text{n.o}(\text{O}) = 0$ car O_2 est un corps simple. - Soit x le n.o. de l'oxygène dans H_2O. On a : $x + 2(+1) = 0 \text{ d'où : } x = -1.$ <p>Au cours de la réaction le n.o(O) passe de -1 (dans H_2O_2) à 0 (dans O_2) : le n.o augmente : il s'agit d'une oxydation.</p>

- Une demi équation électronique doit respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques.

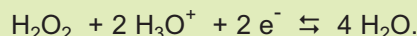
Au cours de la même réaction le n.o(O) passe de -I (dans H_2O_2) à -II (dans H_2O) : le n.o diminue : il s'agit d'une réduction.

La réaction de décomposition du peroxyde de dihydrogène est une réaction d'oxydoréduction.



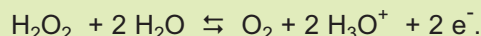
c) Les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction sont $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

d) Considérons le couple redox $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. La demi équation associée à ce couple redox est :



H_2O_2 joue le rôle d'oxydant et H_2O joue le rôle de réducteur.

Considérons le couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. La demi équation associée à ce couple redox est :



O_2 joue le rôle d'oxydant et H_2O_2 joue le rôle de réducteur.

En conséquence H_2O_2 peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et le rôle de réducteur.

4.

a) Soit n_{O_2} la quantité de dioxygène formée :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ mol.}$$

b) Soit $n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$ la quantité de matière de peroxyde de dihydrogène présente dans l'eau oxygénée. D'après l'équation de la réaction d'oxydo-réduction on a :

$$n_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 2 \times n_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,446 = 0,892 \text{ mol.}$$

$$\text{c) } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}}{V} = \frac{0,892}{1} = 0,892 \text{ mol.L}^{-1}$$

5. Cherchons la masse m de peroxyde de dihydrogène contenue dans l'eau oxygénée :

$$m_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \times M_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 0,892 \times 34 = 30,35 \text{ g.}$$

Soit m' la masse d'un litre d'eau oxygénée
 $m' = \rho \times V = 1,01 \times 1000 = 1010 \text{ g}$.

Le pourcentage en masse de l'eau oxygénée est :

$$\% \text{ (massique)} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m'} \times 100$$

$$\% \text{ (massique)} = \frac{30,35}{1010} \times 100 = 3\%$$

L'essentiel du cours

- a) Une réaction d'oxydoréduction qui se fait :
 - en l'absence d'eau est une réaction d'oxydoréduction par voie sèche ;
 - en milieu aqueux est une réaction d'oxydoréduction par voie humide.
- b) Dans un édifice polyatomique (molécule ou ion) le nombre d'oxydation d'un élément est la charge électrique qui reste sur l'atome de cet élément après une coupure fictive de toutes les liaisons. Les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif.
- c) Règles de calcul du nombre d'oxydation d'un élément :
 - Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est nul.
 - Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.
 - Dans la plupart des molécules et des ions polyatomiques le nombre d'oxydation de l'oxygène est généralement égal à $-II$ et celui de l'hydrogène est généralement égal à $+I$.
 - La somme algébrique des nombres d'oxydation des éléments présents dans un édifice électriquement neutre ou chargé est égale à la charge portée par cet édifice.
- d) L'oxydation d'un élément correspond à une augmentation de son nombre d'oxydation.
- e) La réduction d'un élément correspond à une diminution de son nombre d'oxydation.

Adresses de sites internet conseillés

- http://artic.ac-besancon.fr/Sciences_Physiques/physique_appliquee/ress_peda/redox.htm.
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Feu_d'artifice.
- <http://chimge.unil.ch/Fr/redox/1red5.htm>.
- <http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque>.
- apprendre/chapitre5bis/partie1/titre4.htm.

Exercices d'évaluation

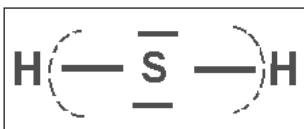
Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie sèche et un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie humide.
2. Définir le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique.
3. Enoncer la règle qui donne le nombre d'oxydation d'un élément dans :
 - a) un ion monoatomique;
 - b) un corps simple.
4. Quel est le nombre d'oxydation attribué généralement aux éléments oxygène et hydrogène dans un édifice polyatomique ?
5. Enoncer les règles qui permettent de déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique.
6. Une oxydation d'un élément correspond-elle à une diminution ou à une augmentation de son nombre d'oxydation ?

B. Répondre par vrai ou par faux

1. La réaction, d'équation chimique : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ est une réaction d'oxydoréduction.
2. D'après le schéma de Lewis et les coupures fictives des liaisons de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S le n.o. du soufre est égal à +II.



3. Le nombre d'oxydation du calcium Ca est égal à +II dans l'ion calcium Ca^{2+} .
4. Le nombre d'oxydation du chlore est le même dans Cl_2 et dans l'ion ClO^- .
5. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est toujours égal à -II.
6. Dans un couple redox un élément chimique a un nombre d'oxydation plus élevé dans la forme oxydée que dans la forme réduite.
7. Un réducteur est une entité chimique qui contient un élément dont le nombre d'oxydation peut augmenter au cours d'une réaction d'oxydoréduction.
8. HF/F^- est un couple redox.
9. La réaction d'équation chimique $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ est une réaction redox.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s)

1. Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal :
 - a) à zéro ;
 - b) à la charge portée par l'ion ;
 - c) à la valeur absolue de la charge portée par l'ion.

2. Dans la molécule de méthanol CH_4O , le nombre d'oxydation de l'élément carbone est égal à :

- a) -II;
- b) 0;
- c) +II.

3. La réduction d'un élément correspond :

- a) à l'augmentation de son n.o ;
- b) à la diminution de son n.o ;
- c) à la conservation de son n.o.

4. Avec les entités chimiques H_3O^+ , H_2 et H_2O , on peut former les couples redox :

- a) $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$;
- b) $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$;
- c) $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

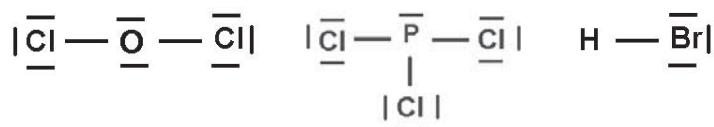
Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n°1

Déterminer, à partir du schéma de Lewis, le nombre d'oxydation des éléments formant les corps simples O_2 et N_2 .

Exercice n°2

Soit les corps composés dont les schémas de Lewis sont donnés ci-dessous :



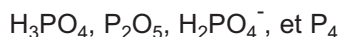
Déterminer le nombre d'oxydation des éléments présents dans chaque molécule.

On donne l'échelle d'électronégativité suivante :



Exercice n°3

1. Déterminer le n.o du phosphore dans les entités chimiques suivantes:



2. Soit les deux couples d'entités $(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ et } \text{H}_2\text{PO}_4^-)$ et $(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ et } \text{P}_4)$. Montrer que l'un de ces deux couples correspond à un couple redox. Donner son symbole.

Exercice n°4

1. Déterminer le n.o de l'élément azote dans les entités chimiques suivantes:

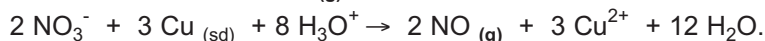
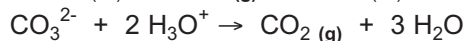
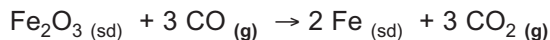
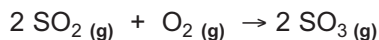
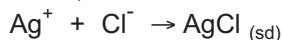
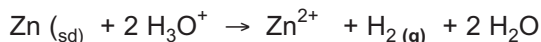


2. Montrer que les couples HNO_3/N_2 et HNO_3/NO sont des couples redox.

3. Utiliser les n.o pour établir l'équation formelle associée à ces deux couples redox.

Exercice n°5

On considère les réactions chimiques suivantes :

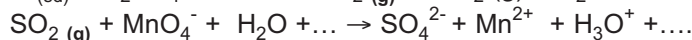
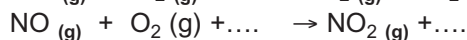
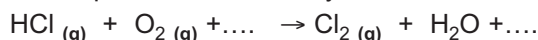


Préciser parmi ces réactions :

1. Celles qui sont des réactions redox;
2. Celles qui se font par voie sèche.

Exercice n°6

Utiliser les n.o pour écrire correctement les équations chimiques des réactions redox ci-dessous et préciser à chaque fois le réactif oxydant et le réactif réducteur.



Utiliser ses acquis pour une synthèse

Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont :

C = 12; O = 16 ; Mg = 24, 3 ; Al = 27 ; Cl = 35,5 ; Ti = 47,9 et Cr = 52.

Exercice n°7

Une dismutation est une réaction redox conduisant à la formation d'un produit qui est en même temps l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.

Lorsqu'on ajoute, en milieu acide, une solution d'iodate de potassium KIO_3 à une solution d'iodure de potassium KI, il se forme du diiode I_2 .

1. Déterminer le n.o de l'iode dans IO_3^- , I^- et I_2 .
2. Sachant que l'iode est le seul élément dont le nombre d'oxydation varie au cours de cette réaction:
 - a) Préciser les couples redox mis en jeu.
 - b) Etablir l'équation formelle associée à chaque couple redox.
 - c) En déduire l'équation bilan de la réaction redox.
 - d) Montrer qu'il s'agit d'une réaction de dismutation.

Exercice n°8

Le chrome Cr est préparé industriellement par aluminothermie à partir de l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 et de l'aluminium métallique. On obtient du chrome métallique et de l'oxyde d'aluminium (appelé couramment alumine) Al_2O_3 .

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu.
2. Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
3. Préciser le réactif oxydant et le réactif réducteur.
4. Calculer la masse de chrome obtenu lorsqu'on fait réagir 5,0 g d'oxyde de chrome (III) avec 8,5 g d'aluminium.

Exercice n° 9

L'eau de javel est fabriquée en faisant passer un courant de dichlore Cl_2 gazeux dans une solution de soude NaOH . L'équation chimique de la réaction est : $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.

1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
2. Préciser :
 - a) l'entité qui a été oxydée et celle qui a été réduite ;
 - b) les couples redox mis en jeu.

Exercice n° 10

On prendra n.o (Cl) = -I dans tous les composés chlorés rencontrés dans l'exercice.

Le titane Ti est un métal très léger utilisé pour réaliser certains alliages pour l'industrie aéronautique, les voitures de course, etc.

1. Le minerai est tout d'abord transformé en dioxyde de titane TiO_2 . Cet oxyde est ensuite traité, à 800°C et sous atmosphère inerte, par du dichlore gazeux Cl_2 en présence de carbone. On obtient du tétrachlorure de titane TiCl_4 et du monoxyde de carbone CO .
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
 - b) Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
2. Le tétrachlorure de titane TiCl_4 est ensuite réduit par du magnésium Mg , sous vide et à 800°C . Les produits de la réaction sont le titane Ti et le chlorure de magnésium MgCl_2 .
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
 - b) Vérifier que le magnésium agit en tant que réducteur.
3. Sachant que la consommation annuelle européenne de titane pour la réalisation de prothèses médicales est de 200 tonnes, calculer les masses de réactifs nécessaires pour transformer le dioxyde de titane TiO_2 en titane Ti .

Exercice documentaire

LES FEUX D'ARTIFICE

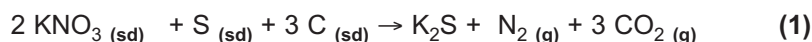
Les feux d'artifice sont attrayants à cause de la lumière qu'ils produisent (**document ci-contre**).

Le principe de base des feux d'artifice repose sur la combustion explosive d'un mélange pyrotechnique formé par un mélange de réducteurs (tels que le soufre, le carbone, le silicium, le bore...) et d'oxydants (tels que le nitrate de potassium KNO_3 , le nitrate de baryum, etc.).

La combustion du mélange est complexe et donne essentiellement du diazote N_2 , du dioxyde de carbone CO_2 et d'autres oxydes métalliques.



La réaction principale a pour équation chimique :



Cette réaction libère une très grande quantité d'énergie. Tout d'abord l'incandescence des particules d'oxydes métalliques formés produit des radiations lumineuses qui vont du blanc rouge (aux alentours de 1000°C) jusqu'au blanc éblouissant (vers 3000°C); les composés métalliques, portés à haute température, émettent des lumières de couleurs différentes comme cela est précisé dans le tableau suivant.

Couleur de la lumière	Métal	Oxydant utilisé
Violet	Potassium	Nitrate de potassium KNO_3 , Chlorate de potassium KClO_3
Bleu	Cuivre	Chlorure de cuivre (I) CuCl , Sulfate de cuivre (II) CuSO_4
Vert	Baryum	Nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Chlorure de baryum BaCl_2 , Chlorate de baryum $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$
Jaune	Sodium	Oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Oxyde de sodium Na_2O , Nitrate de sodium NaNO_3
Orangé	Calcium	Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Rouge	Strontium, Lithium	Nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Hydroxyde de strontium $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Chlorure de strontium SrCl_2 , Oxyde de strontium SrO , Carbonate de strontium SrCO_3 , Carbonate de Lithium Li_2CO_3

Questions

1) Montrer que la réaction (1) évoquée dans le texte est une réaction redox.

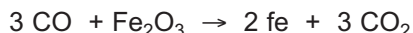
2) Préciser :

- a) l'oxydant et le réducteur intervenant dans cette réaction ;
- b) les couples redox mis en jeu.

DOCUMENT

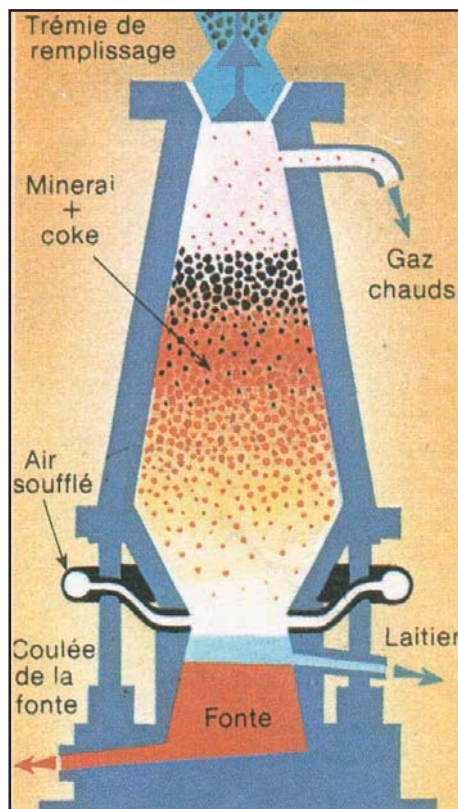
DU MINERAL DE FER A L'ACIER

La plupart des minerais de fer que l'on exploite pour préparer ce métal contiennent de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 mélangé à de la terre, qui constitue la gangue. Le réducteur utilisé est le monoxyde de carbone CO . Ce gaz est le produit de la combustion du carbone à température élevée. Les réactions qui se produisent lorsqu'on met en présence Fe_2O_3 et CO sont complexes. On peut traduire le bilan de ces réactions par l'équation :



La réduction de Fe_2O_3 par CO a lieu dans un haut fourneau. On introduit par la partie supérieure, le gueulard, un mélange solide contenant: le minerai de fer, du coke et une substance appelée fondant. Au cours de leur descente dans le haut fourneau :

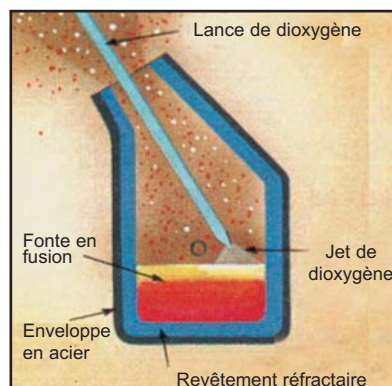
- le coke (carbone pratiquement pur) brûle et donne naissance au monoxyde de carbone CO ;
- le fondant se combine à la gangue pour former un produit appelé laitier ;
- le minerai de fer est réduit par le monoxyde de carbone, ce qui donne du fer.



De l'air chaud, soufflé à la base du haut fourneau, apporte au carbone le dioxygène nécessaire à sa combustion. Celle-ci dégage tellement de chaleur que le fer obtenu et le laitier sont liquides dans le haut fourneau.

Une partie du coke qui n'a pas brûlé se mélange au fer et forme de la fonte. Ce n'est pas du fer pur, mais un mélange de fer et de carbone (3 à 4 %). La fonte est ensuite transportée dans un convertisseur où elle est transformée en acier.

Outre le carbone, les fontes contiennent, en proportions variables suivant l'origine du minerai, du silicium, du manganèse, du soufre, du phosphore... Tous ces corps sont plus facilement oxydables que le fer. L'élimination de toutes ces impuretés (y compris le carbone) est réalisée en les oxydant, le plus souvent par soufflage d'air ou d'oxygène pur à travers la fonte liquide.



LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

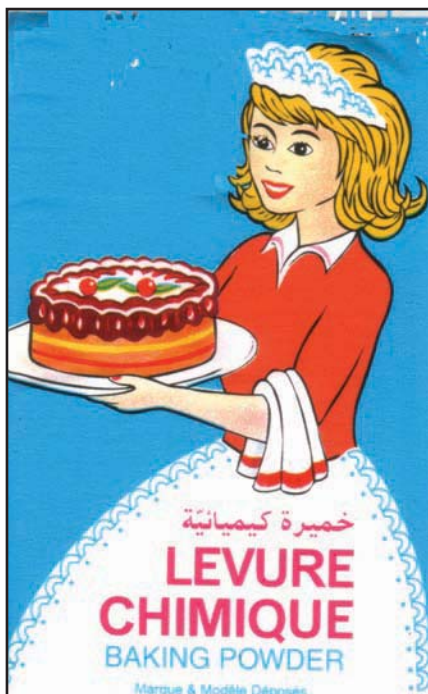


Les dattes contiennent de l'acide palmitique

Chapitre n°4 Les acides et les bases de Bronsted

Chapitre n°5 Les couples acide base et les réactions acide base

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED



La levure chimique, utilisée en pâtisserie, contient une base.



Ces fruits contiennent de l'acide citrique, de l'acide ascorbique...

Qu'est qu'une base ? Qu'est qu'un acide ?

Plan

- I. RAPPEL DES DEFINITIONS DES ACIDES ET DES BASES SELON ARRHENIUS
- II. DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON BRONSTED
- III. EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES USUELS
- IV. EXEMPLES DE BASES USUELLES
- V. LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Définir un acide, une base et une réaction acide base selon Bronsted ;
- Reconnaître un acide, une base et une réaction acide-base.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Définition usuelle d'un acide et d'une base

1. Un acide est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ion hydronium H_3O^+ .
2. Une base est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ion hydroxyde OH^- .
3. Le bromure d'hydrogène HBr est une base.
4. L'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH et l'hydroxyde de sodium (ou soude) NaOH sont des acides.

- Identification des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^-

1. Dans une solution acide le BBT vire du vert au jaune.
2. Dans une solution contenant les ions hydronium le BBT vire du vert au jaune.
3. Dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH le BBT vire du bleu au vert.
4. Les ions chlorure Cl^- réagissent avec les ions argent Ag^+ pour donner un précipité blanc qui noircit à la lumière.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

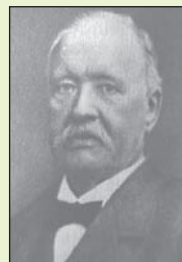
I RAPPEL DE DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON ARRHENIUS

Un **acide** est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation **d'ions hydrogène** H^+ .

Une base est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation **d'ions hydroxyde** OH^- .

Svante Arrhenius

(1859-1927) est un chimiste suédois. En 1887, il proposa une théorie sur les acides et les bases. En 1903, il reçut le Prix Nobel pour sa théorie sur la dissociation ionique.

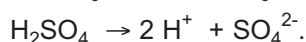


Ces définitions sont connues sous le nom de définition des acides et des bases selon Arrhénius.

Exemples

Selon ces définitions :

a) le chlorure d'hydrogène HCl , l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 sont des acides .



b) l'hydroxyde de sodium (soude) $NaOH$, l'hydroxyde de potassium (potasse) KOH et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sont des bases.



- D'après cette définition, acide et base sont des corps composés donc des entités électriquement neutres. Or plusieurs entités tels que l'ion ammonium NH_4^+ ou l'ion carbonate CO_3^{2-} peuvent jouer le rôle d'acide ou de base.
- Par ailleurs la théorie d'Arrhenius suppose qu'une base comporte nécessairement dans sa formule chimique le groupement hydroxyle OH . Or certaines substances tels que l'ammoniac NH_3 , le carbonate de sodium Na_2CO_3 , etc. dont la molécule ne possédant pas ce groupement, ont des propriétés basiques.
- En fin la théorie d'Arrhenius se limite aux réactions en solutions aqueuses.
- Suite à ces insuffisances de la théorie d'Arrhenius, le chimiste danois Johannes Nicolaus Bronsted proposa en 1923 une nouvelle théorie des acides et des bases indépendantes de la nature du solvant.

II DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES DE BRONSTED

A. Réaction du chlorure d'hydrogène avec l'ammoniac

A.1 Expérience et observation

Plonger sous une hotte deux agitateurs en verre l'un dans un flacon contenant une solution concentrée d'acide chlorhydrique et l'autre dans un flacon contenant une solution concentrée d'ammoniac. En rapprochant ces deux agitateurs l'un de l'autre, une fumée blanche assez épaisse constituée de chlorure d'ammonium NH_4Cl solide se forme aussitôt (**fig.1**).

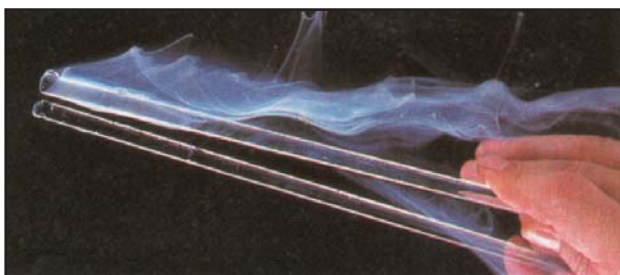


Figure 1. Réaction du chlorure d'hydrogène HCl avec l'ammoniac NH_3

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide est soluble dans l'eau. Soit (S) la solution obtenue.

Réaliser le test au nitrate d'argent AgNO_3 sur une faible portion de (S).

Constater la formation d'un précipité blanc qui noircit à la lumière.

Traiter sous la hotte une autre portion de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à chaud.

Constater le dégagement d'un gaz incolore d'odeur caractéristique et qui **irrite les yeux**.

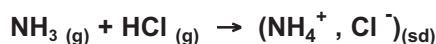
A.2 Interprétation

Le précipité blanc qui noircit à la lumière est le chlorure d'argent AgCl . Le gaz incolore d'odeur caractéristique et qui irrite les yeux est de l'ammoniac NH_3 . Les tests au nitrate d'argent AgNO_3 et à l'hydroxyde de sodium révèlent que la solution (S) contient respectivement des ions chlorure Cl^- et des ions ammonium NH_4^+ .

Le chlorure d'hydrogène réagit avec l'ammoniac pour donner du chlorure d'ammonium NH_4Cl . L'équation chimique de la réaction observée est :



Le chlorure d'ammonium est un solide ionique constitué d'ion ammonium NH_4^+ et d'ions chlorure Cl^- . L'équation chimique (1) de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'ammoniac peut être alors écrite sous la forme :



Au cours de cette réaction un ion hydrogène H^+ provenant d'une molécule de chlorure d'hydrogène HCl s'est fixé sur le doublet libre de l'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 par une liaison covalente pour former l'ion ammonium NH_4^+ (**schéma 1**).

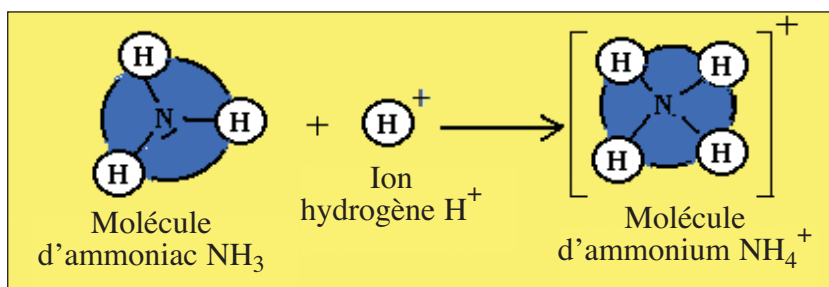
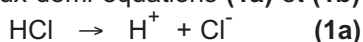


Schéma 1. Représentation schématique de l'ion ammonium NH_4^+

Le chlorure d'hydrogène HCl a joué le rôle de donneur d'ions hydrogène H^+ et l'ammoniac NH_3 a joué le rôle d'accepteur d'ions hydrogène H^+ .

On peut donc considérer les deux demi-équations **(1a)** et **(1b)** suivantes :



et



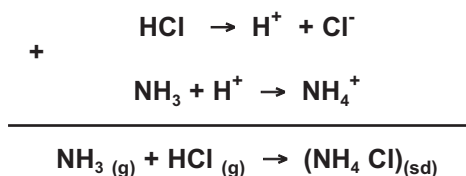
Ces deux demi équations ne sont que des écritures commodes pour mettre en évidence le transfert d'ions hydrogène H^+ entre le chlorure d'hydrogène HCl et l'ammoniac NH_3 . En effet l'ion hydrogène H^+ n'existe pas à l'état libre dans les systèmes étudiés en chimie : une molécule chlorure d'hydrogène HCl ne **cède** un ion hydrogène H^+ qu'en présence d'une molécule d'ammoniac qui va le capter.

Le chlorure d'hydrogène HCl qui **cède** un ion hydrogène H^+ est **un acide**.

L'ammoniac NH_3 qui **capte** un ion hydrogène H^+ est **une base**.

La réaction correspondant à l'équation **(1)** est une réaction de **transfert** d'ions hydrogène H^+ du chlorure d'hydrogène HCl vers l'ammoniac NH_3 . On l'appelle **une réaction acide base**.

L'équation chimique **(1)** de la réaction acide-base est obtenue en combinant les deux demi-équations **(1a)** et **(1b)** de telle manière que les ions hydrogène H^+ transférés n'apparaissent pas.



B. Réaction entre le chlorure d'ammonium et la soude

B.1 Expérience et observation

Introduire dans un tube à essais du chlorure d'ammonium NH_4Cl et de l'hydroxyde de sodium NaOH solides. Maintenir le tube à essais avec une pince en bois et chauffer le mélange.

Un gaz d'odeur suffocante qui irrite les yeux se dégage et bleuit un papier pH humidifié présenté à l'extrémité du tube à essais (**fig.2**).

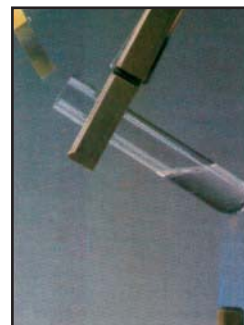


Figure 2. Réaction entre le chlorure d'ammonium et l'hydroxyde de sodium solides

B.2 Interprétation

Le gaz d'odeur suffocante et qui bleuit le papier pH humidifié est l'ammoniac NH_3 . L'équation chimique de la réaction est :



Si on considère que les solides NH_4Cl , NaOH et NaCl sont ioniques, tout se passe comme si les ions hydroxydes OH^- de la soude ont capté des ions hydrogène provenant des ions ammonium NH_4^+ selon:



Au cours de cette réaction il y a eu transfert d'ions hydrogène H^+ des ions ammonium NH_4^+ vers les ions hydroxydes OH^- .

On peut donc considérer les deux demi-équations (2a) et (2b) suivantes :



et



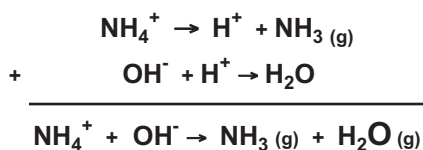
Les ions ammonium NH_4^+ ont joué le rôle de donneur d'ions hydrogène H^+ et les ions hydroxydes OH^- ont joué le rôle d'accepteur d'ions hydrogène H^+ .

L'ion ammonium NH_4^+ qui cède un ion hydrogène H^+ est un acide.

L'ion hydroxyde OH^- qui capte un ion hydrogène H^+ est une base.

La réaction correspondant à l'équation (2) est une réaction acide base.

L'équation chimique (2) peut être obtenue en combinant les deux demi-équations (2a) et (2b) :



C. Dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau

C.1 Expérience et observations

Figure 3. Dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau



+ AgNO_3

Figure 4a. Précipité blanc de chlorure d'argent



+ BBT

Figure 4b. Virage au jaune du BBT met en évidence la présence d'ion hydronium



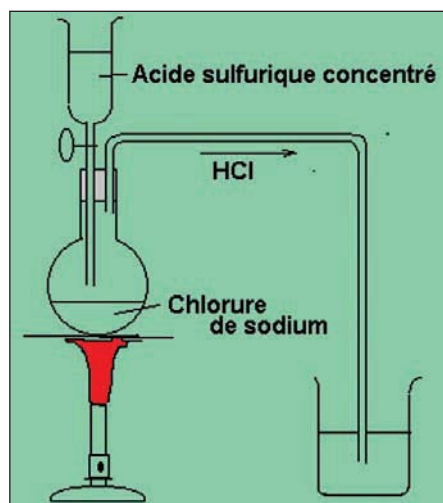
On dispose sous une hotte d'un ballon en verre rempli de chlorure d'hydrogène gazeux HCl et équipé d'un bouchon percé muni d'un tube de verre effilé et terminé par un tuyau en caoutchouc obturé par une pince.

Ouvrir la pince et faire barboter du chlorure d'hydrogène dans de l'eau distillée contenue dans un verre à pied (fig.3).

Verser dans deux tubes à essais quelques millilitres de la solution obtenue.

Ajouter au contenu du premier tube quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent AgNO₃ ; il se forme un précipité blanc qui noircit à la lumière (fig.4a).

Ajouter quelques gouttes de BBT au contenu du deuxième tube, le BBT vire au jaune (fig.4b).



Préparation du chlorure d'hydrogène au laboratoire

C.2 Interprétation

Le précipité blanc est du chlorure d'argent AgCl. La solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl contient donc des ions chlorures Cl⁻.

Le changement de couleur de la solution du vert au jaune est dû à la formation d'ions d'hydrogène.

La présence des ions chlorure dans l'eau est due à l'ionisation des molécules de chlorure d'hydrogène sous l'action des molécules de solvant par rupture de la liaison covalente polarisée H-Cl. Il se forme alors des ions hydrogène H⁺ en quantité égale à celle des ions chlorure Cl⁻ pour que la solution soit électriquement neutre.

Les ions H⁺ et Cl⁻ formés sont entourés par des molécules d'eau en nombre variable : ils sont hydratés ou solvatés. L'ion hydrogène solvaté peut être symbolisé par H₃O⁺ appelé également ion hydronium ; alors l'équation chimique de la réaction d'ionisation de HCl dans l'eau peut s'écrire sous la forme :



Au cours de cette réaction un ion hydrogène H⁺ provenant du chlorure d'hydrogène HCl s'est fixé sur l'un des doublets libres de l'oxygène de la molécule d'eau par une liaison covalente pour former l'ion hydronium H₃O⁺ (schéma 2).

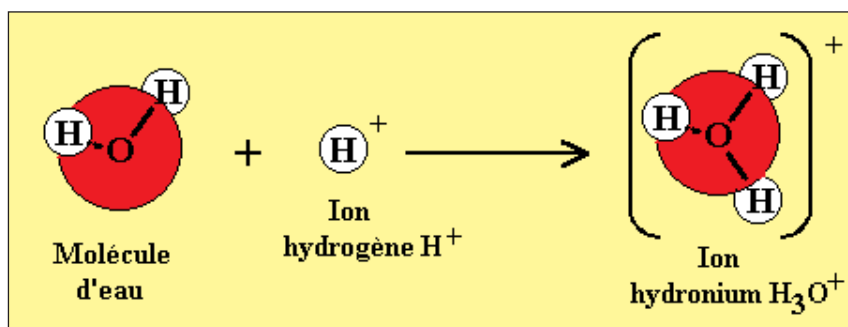
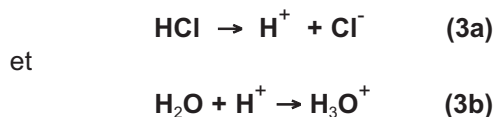


Schéma 2. Représentation schématique de l'ion H₃O⁺

Le chlorure d'hydrogène HCl a joué le rôle de donneur d'ion hydrogène et l'eau a joué le rôle d'accepteur d'ion hydrogène. Pour mettre en évidence ce transfert d'ion hydrogène on peut considérer les deux demi-équations **(3a)** et **(3b)** suivantes :

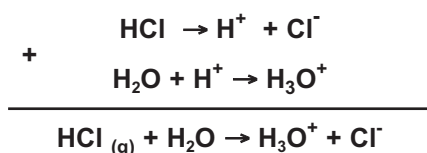


Le chlorure d'hydrogène HCl qui cède un ion hydrogène H^+ **est un acide**.

L'eau H_2O qui **capte** un ion hydrogène H^+ est **une base**.

La réaction correspondant à l'équation **(3)** est aussi une réaction de transfert d'ion hydrogène du chlorure d'hydrogène HCl vers l'eau H_2O . C'est une réaction acide base.

L'équation chimique **(3)** de la réaction acide-base est obtenue en combinant les deux demi-équations **(3a)** et **(3b)** de telle manière que les ions hydrogène H^+ transférés n'apparaissent pas.



Remarques

- a) La solution obtenue par dissolution du chlorure d'hydrogène HCl gaz dans l'eau est appelée solution **d'acide chlorhydrique**.
- b) Le Bleu de Bromothymol (BBT) est un indicateur coloré, il sert à caractériser les solutions acides ou basiques.

D. Généralisation

D.1 Définition des acides et des bases selon Bronsted

Dans les trois exemples traités précédemment nous avons noté l'existence d'un transfert d'ion hydrogène d'une entité chimique à une autre. Ces entités peuvent être électriquement neutres ou chargées (ions). A la suite de l'étude de nombreux autres exemples, J.N.Bronsted a été amené en 1923 à définir les acides et les bases de la façon suivante.

Johannes N. Bronsted (1849-1947) est un chimiste danois. Il proposa en 1923, en même temps que Lowry, une nouvelle théorie des acides et des bases.

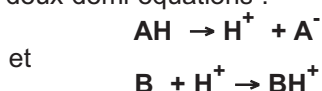


- Un **acide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **libérer un ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.
- Une **base** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **capter un ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.

Comme l'ion hydrogène n'existe pas à l'état libre, il en résulte qu'un acide ne peut libérer un ion hydrogène qu'en présence d'une base susceptible de l'accepter.

Inversement une base ne peut accepter un ion hydrogène qu'en présence d'un acide susceptible de le lui donner.

Pour faire apparaître le transfert d'ion hydrogène on peut considérer qu'une réaction entre un acide AH et une base B est la somme de deux demi équations :



Ces deux demi équations ne correspondent pas à des réactions chimiques.

D.2 Exemples d'acides de Bronsted

Nom de l'acide	Formule	Demi-équation
Chlorure d'hydrogène	HCl	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
Acide nitrique	HNO_3	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
Acide éthanóïque	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$
Acide sulfurique	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
Ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Ion ammonium	NH_4^+	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$
Eau	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

D.3 Exemples de bases de Bronsted

Nom de la base	Formule	Demi-équation
Ammoniac	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
Méthylamine	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
Ion hydroxyde	OH^-	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Ion sulfate	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^-$
Ion éthanolate	CH_3CO_2^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Eau	H_2O	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Exercice d'entraînement

Enoncé

Parmi les réactions chimiques suivantes indiquer celles qui font intervenir des acides et des bases de Bronsted. Préciser le cas échéant l'acide et la base de Bronsted.

- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
- $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$;
- $\text{HF}_{(\text{g})} + \text{NH}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$;
- $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})} + 5 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 3 \text{CO}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$;
- $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{HCl}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{g})}$;
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$

Solution

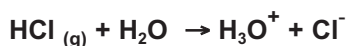
Les réactions chimiques (1), (3), (6) et (7) sont des réactions acide base, elles font intervenir des acides et des bases de Bronsted. En effet :

- Au cours de la réaction chimique (1) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ cède un ion hydrogène à l'eau et se transforme en ion éthanoate CH_3CO_2^- : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide de Bronsted et H_2O est une base de Bronsted.
- Au cours de la réaction chimique (3) l'ammoniac NH_3 capte l'ion hydrogène cédé par HF et se transforme en ion ammonium NH_4^+ : NH_3 est une base de Bronsted et HF est un acide de Bronsted.
- Au cours de la réaction chimique (6) l'ion ammonium NH_4^+ donne un ion hydrogène à l'ion hydroxyde OH^- et se transforme en ammoniac NH_3 : NH_4^+ est un acide de Bronsted et OH^- est une base de Bronsted.
- Au cours de la réaction chimique (7) l'eau donne un ion hydrogène à l'ion éthanoate CH_3CO_2^- et se transforme en ion hydroxyde OH^- : H_2O est un acide de Bronsted et CH_3CO_2^- est une base de Bronsted.

III EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES USUELS

A. Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique

Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique sont obtenues par dissolution du chlorure d'hydrogène HCl gazeux dans l'eau. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de HCl dans l'eau peut s'écrire sous la forme :



Dans cette réaction HCl joue le rôle de donneur d'ions hydrogène : c'est un acide de Bronsted. L'eau joue le rôle d'accepteur d'ions hydrogène : c'est une base de Bronsted.

Toutes les molécules de HCl sont ionisées dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène HCl est un électrolyte fort. La solution d'acide chlorhydrique contient les ions chlorure Cl^- et des ions hydrogène H_3O^+ .



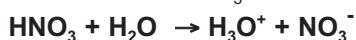
Un flacon d'acide chlorhydrique commercial



Solution diluée d'acide chlorhydrique

B. Les solutions aqueuses d'acide nitrique

Les solutions aqueuses d'acide nitrique sont obtenues par réaction de l'acide nitrique HNO_3 avec l'eau. Au cours de cette réaction il se produit un transfert de proton de l'acide nitrique HNO_3 vers l'eau H_2O . L'équation chimique de la réaction d'ionisation de HNO_3 dans l'eau est :



Dans cette réaction HNO_3 joue le rôle de donneur d'ions hydrogène : c'est un acide de Bronsted. L'eau joue le rôle d'accepteur d'ions hydrogène : c'est une base de Bronsted.

Toutes les molécules de HNO_3 sont ionisées dans l'eau. L'acide nitrique HNO_3 est un électrolyte fort. La solution d'acide nitrique contient les ions nitrate NO_3^- , des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxydes OH^- provenant de l'ionisation de l'eau.



Un flacon d'acide nitrique commercial



Solution diluée d'acide nitrique

C. Les solutions aqueuses d'acide éthanóïque

Les solutions aqueuses d'acide éthanóïque (couramment appelé acide acétique) sont obtenues par réaction de l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec l'eau. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans l'eau est :



Au cours de cette réaction il se produit un transfert d'ions hydrogène de l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ vers l'eau H_2O : le composé $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide de Bronsted et l'eau est une base de Bronsted. Comme la réaction d'ionisation n'est pas totale ; la solution d'acide éthanóïque contient des ions éthanóate CH_3CO_2^- , des ions hydronium H_3O^+ , des molécules d'eau, des molécules d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et des ions hydroxyde OH^- . L'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un électrolyte faible.



Un flacon d'acide éthanóïque commercial



Le vinaigre contient de l'acide éthanóïque

Remarque

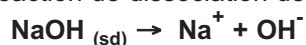
On utilise souvent les appellations acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique ou acide éthanóïque pour désigner les solutions aqueuses correspondantes. Pour l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide éthanóïque cette appellation est impropre car cela revient à confondre les solutés HNO_3 , H_2SO_4 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec leurs solutions correspondantes.

IV EXEMPLES DE BASES USUELLES

A. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium (appelé couramment soude) de formule NaOH est un solide blanc vendu sous forme de pastilles ou de paillettes. Il est déliquescent à l'air car il fixe l'humidité de l'air. Les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont obtenues par réaction de la soude NaOH avec l'eau.

L'équation chimique simplifiée de la réaction de dissociation de NaOH dans l'eau est:



Comme tout le composé NaOH est ionisé dans l'eau, la soude NaOH est un électrolyte fort. La solution d'hydroxyde de sodium contient les ions sodium Na^+ et les ions hydroxyde OH^- .



Un flacon contenant de la soude en pastille



Solution diluée d'hydroxyde de sodium

B. Les solutions aqueuses d'ammoniac

L'ammoniac de formule NH_3 est un gaz très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses d'ammoniac sont obtenues par dissolution de l'ammoniac NH_3 gazeux dans l'eau. La réaction de l'ammoniac avec l'eau conduit à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions hydroxydes OH^- . L'équation chimique de la réaction d'ionisation de NH_3 dans l'eau peut s'écrire sous la forme:



Au cours de cette réaction, il se produit un transfert d'ions hydrogène de l'eau H_2O vers l'ammoniac NH_3 : le composé NH_3 est une base de Bronsted et l'eau est un acide de Bronsted.

Comme l'ammoniac NH_3 est un électrolyte faible, la réaction d'ionisation n'est pas totale; la solution aqueuse d'ammoniac contient des ions ammonium NH_4^+ , des ions hydroxydes OH^- , des molécules d'eau, des molécules d'ammoniac NH_3 et des ions hydronium H_3O^+ .



Un flacon contenant de l'ammoniac commercial



Solution diluée d'ammoniac

C. Les solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium

L'hydroxyde de potassium (appelé couramment potasse) de formule KOH est un solide blanc vendu sous forme de pastilles ou de paillettes. Il est déliquescent à l'air comme la soude. Les solutions aqueuses de potasse sont obtenues par réaction de la potasse KOH avec l'eau.

L'équation chimique simplifiée de la réaction de dissociation de la potasse KOH dans l'eau est :



Comme la potasse KOH est un électrolyte fort, tout le composé KOH est ionisé dans l'eau. La solution d'hydroxyde de potassium contient des ions potassium K^+ , des ions hydroxyde OH^- et des ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau.



Un flacon contenant de la potasse en pastille



Solution diluée de potasse

Remarque

Il est impropre d'utiliser les appellations soude, ammoniac ou potasse pour désigner la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, d'ammoniac ou d'hydroxyde de potassium car cela revient à confondre les solutés NaOH, NH_3 et KOH avec leurs solutions aqueuses correspondantes.

V LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

De nombreux acides et bases font partie de notre environnement. Ils constituent les substances actives de certains produits ménagers. Nous en citons quelques exemples.

A. Les détartrants

Ils sont utilisés pour éliminer le tartre dû à la formation du carbonate de calcium (ou calcaire) CaCO_3 . Les détartrants sont constitués essentiellement d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique H_3PO_4 ou d'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (fig. 5a).

B. Les déboucheurs de canalisations

Ils sont constitués de solutions concentrées d'hydroxyde de sodium NaOH ou d'hydroxyde de sodium en pastille (fig. 5b).

C. Le Vinaigre

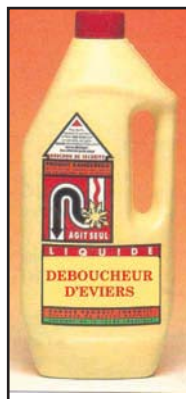
Il est ajouté couramment aux aliments crus et cuits pour en relever la saveur. Il contient environ 6% en volume d'acide éthanóïque CH_3COOH (fig. 5c).

D. La levure chimique

La levure chimique, utilisée en pâtisserie, est une poudre blanche constituée de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Elle est soluble dans l'eau (fig. 5d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. Exemples d'acides et de bases usuels

Exercice résolu

Enoncé

- Ecrire les équations chimiques des réactions:
 - de l'ammoniac avec l'acide éthanoïque CH_3COOH ;
 - de l'acide nitreux HNO_2 avec l'ion carbonate CO_3^{2-} .
- Préciser pour chaque réaction l'acide et la base de Bronsted.
- On considère la réaction d'équation chimique: $\text{HNO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.
Dire si cette réaction constitue une réaction acide base ? Si oui préciser l'acide et la base de Bronsted.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Une équation chimique doit être électriquement neutre et doit conserver le nombre de mole d'atome de chaque élément. - Utiliser la définition d'un acide et d'une base de Bronsted. 	<p>1. a) L'équation chimique entre CH_3COOH et NH_3 est :</p> $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$ <p>b) L'équation chimique entre HNO_2 et CO_3^{2-} est :</p> $\text{HNO}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{HCO}_3^-$ <p>2. CH_3COOH est un acide, il cède un ion hydrogène à la base NH_3 et donne l'ion éthanoate CH_3COO^-. NH_3 est une base, elle capte un ion hydrogène et se transforme en ion ammonium NH_4^+. HNO_2 est un acide, il cède un ion hydrogène à la base CO_3^{2-} et donne l'ion nitrite NO_2^-. CO_3^{2-} est une base, elle capte un ion hydrogène et se transforme en ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.</p> <p>3. Au cours de cette réaction HNO_3 a donné l'ion nitrate NO_3^-, il cède donc un ion hydrogène qui sera capté par l'ion hydroxyde OH^- pour donner de l'eau. Il y a donc un transfert d'ions hydrogène de HNO_3 à OH^-; la réaction proposée est une réaction acide base. HNO_3 est l'acide et OH^- est la base de Bronsted.</p>

L'essentiel du cours

Selon la théorie de Bronsted :

- un acide est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de libérer un ion hydrogène H^+ au cours d'une réaction chimique.
- une base est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de capter un ion hydrogène au cours d'une réaction chimique.
- une réaction acide base est une réaction de transfert d'ion hydrogène de l'acide vers la base.

Adresses de sites internet conseillés

- <http://encyclopedie-fr.snyke.com/articles/acide.html>
- <http://www.al.lu/chemistry/stuff1/EX1/notions/arrhen.htm>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Définir un acide selon Arrhenius ; en donner deux exemples.
2. Définir une base selon Bronsted ; en donner deux exemples.
3. Un acide de Bronsted peut-il être une entité chimique chargée ? Si oui donner deux exemples.
4. Ecrire la demi équation permettant de définir un acide AH selon Bronsted. L'appliquer à l'iodure d'hydrogène HI et à l'ion ammonium NH_4^+ .
5. Définir une réaction acide base.
6. Ecrire l'équation chimique de la réaction acide base qui se produit entre l'ion H_3O^+ et l'ammoniac NH_3 .

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un acide est un corps composé qui peut libérer un ion hydrogène.
2. Une base est une entité chimique (molécule ou ion) capable de capter un ion hydrogène.
3. L'ion hydroxyde OH^- est une base de Bronsted.
4. Un acide de Bronsted ne peut céder un ion hydrogène qu'en présence d'une base de Bronsted.
5. Lors d'une réaction acide base il y a transfert d'un ion hydrogène d'une base à un acide.
6. L'équation chimique $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ correspond à une réaction acide base.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer :
 - a) un ion hydrogène H^+ ;
 - b) un électron ;
 - c) un ion hydroxyde OH^- .
2. Dans une réaction acide base le transfert d'ion hydrogène a lieu entre :
 - a) un acide et un autre acide ;
 - b) une base et une autre base ;
 - c) un acide et une base.
3. En réagissant avec le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac NH_3 est :
 - a) une base de Bronsted ;
 - b) un acide de Bronsted ;
 - c) une base d'Arrhénius.
4. Une base de Bronsted est une entité chimique capable de :
 - a) libérer un ion hydroxyde OH^- ;
 - b) capter un ion hydrogène H^+ ;
 - c) céder un ion hydrogène H^+ .

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n°1

1. Préciser parmi les entités suivantes celles qui sont des acides ou des bases selon Bronsted :

- a) acide nitrique HNO_3 ;
- b) sulfure d'hydrogène H_2S
- c) ion éthanoate CH_3COO^- ;
- d) ion carbonate CO_3^{2-} ;
- e) acide sulfurique H_2SO_4 ;
- f) ion hydroxyde OH^- .

2. Ecrire dans chaque cas la demi équation correspondante.

Exercice n°2

On considère les réactions d'équation chimique :

- a) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{sd})}$;
- b) $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$;
- c) $\text{HNO}_3_{(\text{lq})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} + \text{NO}_3^-$;
- d) $4 \text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$;
- e) $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(\text{lq})} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

Préciser parmi ces réactions celles qui sont des réactions acide bases.

Exercice n°3

Pour chacune des réactions acide bases suivantes, indiquer l'acide et la base de Bronsted.

- a) $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$;
- b) $\text{HF}_{(\text{g})} + \text{NH}_3_{(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$;
- c) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$;
- d) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$;
- e) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HPO}_4^{2-}$.

Exercice n°4

1. L'ion anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ est un acide selon Bronsted.

- a) Ecrire la demi équation correspondante.
- b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu entre cet acide et l'ion hydroxyde OH^- .

2. L'ion phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ est une base selon Bronsted.

- a) Ecrire la demi équation correspondante.
- b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu entre cette base et l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n°5

On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en faisant réagir du chlorure d'hydrogène gazeux HCl avec de l'eau.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
2. S'agit-il d'une réaction acido-basique ? Si oui préciser l'acide et la base de Bronsted.
3. Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique on peut lire les indications suivantes: $d = 1,12$; pourcentage en masse de HCl = 25% et $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
 - a) Préciser la signification de chaque donnée portée sur l'étiquette ?
 - b) Calculer la quantité de chlorure d'hydrogène nécessaire pour fabriquer 1 litre de cette solution d'acide commerciale.
 - c) En déduire le volume de chlorure d'hydrogène gaz nécessaire pour la préparation de cette solution d'acide chlorhydrique.

Donnée : dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol^{-1} .

Exercice n°6

Sur l'étiquette d'un flacon d'acide chlorhydrique commercial sont portées les indications suivantes :

- masse volumique 1190 Kg.m^{-3}
- pourcentage en masse d'acide pur 37 %
- masse molaire du chlorure d'hydrogène $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Pour préparer une solution 0,1 M de cet acide, on prélève un volume $V \text{ mL}$ de la solution commerciale et on complète à un litre avec de l'eau distillée.

1. Calculer le volume V d'acide à prélever.
2. Décrire le protocole expérimental à suivre et préciser la verrerie à utiliser.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

Des acides et des bases sont présents dans de nombreux produits que nous utilisons souvent dans notre vie quotidienne.

I DANS L'ALIMENTATION

Un des acides (du latin acidus : aigre) les plus courants est l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (du latin acétum : vinaigre) que l'on trouve dans le vinaigre et de nombreux produits (**fig.6**).

Apparu il y a environ 5000 ans en Mésopotamie, le vinaigre est obtenu par la fermentation du vin et plus généralement de solutions alcooliques (alcool de betterave, cidre, bière, etc.) en présence du dioxygène et sous l'effet d'une bactérie tel que l'acétobacter.

Les pommes sont riches en acide malique, alors que les agrumes le sont en acide citrique et en acide ascorbique plus couramment appelé vitamine C (**fig.7**).

Les boissons au cola contiennent de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone dissous et de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .

Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , présents dans la levure avec l'acide tartrique, génèrent du dioxyde de carbone lors du pétrissage de la pâte ce qui la fait gonfler.



Figure 6. Le vinaigre contient de l'acide acétique



Figure 7. Les fruits contiennent des acides

II DANS LES PRODUITS MÉNAGERS

- L'acide chlorhydrique est présent dans de nombreux détartrants ménagers car il réagit avec le calcaire CaCO_3 (appelé couramment tartre).
- D'autres acides, comme l'acide sulfamique $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ou l'acide phosphorique, sont également utilisés pour le détartrage.
- L'hydroxyde de sodium favorise l'hydrolyse des corps gras et des protéines. C'est pour cela qu'il est utilisé dans les produits destinés aux débouchages des canalisations et au nettoyage des fours.
- Les lessives contiennent de nombreuses bases : des ions carbonate CO_3^{2-} des ions tripolyphosphates $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, etc.

Des risques à connaître

Les acides et les bases sont très corrosifs : leurs solutions concentrées attaquent les tissus organiques. Des indications relatives à ces dangers sont portées sur les emballages des produits correspondants. Au laboratoire, il faut porter une blouse et des lunettes de protection pour manipuler ces produits. Des gants sont aussi nécessaires lorsque la concentration des solutions acides ou basiques utilisées est supérieure à 1 mol.L^{-1} . Ces mesures de précaution doivent aussi être prises dans la vie courante.

Questions

1. Rechercher la signification des mots : fermentation, tartre et hydrolyse.
2. Pourquoi l'hydroxyde de sodium est-il présent dans des nettoyants pour four ?
3. Repérer dans le paragraphe (II) du texte un acide et une base. Ecrire les demi équation correspondantes.
4. Ecrire l'équation de la réaction entre une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et le calcaire CaCO_3 .
5. L'étiquette d'une bouteille de vinaigre indique $8,0^\circ$. Ce degré d'acidité d'un vinaigre est égal à la masse, exprimée en grammes, d'acide acétique contenu dans 100 g de vinaigre. Déterminer la concentration C de ce vinaigre en acide acétique.
La masse volumique du vinaigre vaut $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

DOCUMENT

PREPARATION DE L'EAU DEMINERALISEE

L'eau du robinet, bien que potable, n'est pas pure: elle contient des gaz et des sels minéraux dissous. La solubilité des gaz, diminue fortement lorsque la température s'élève, l'ébullition prolongée de l'eau permet d'éliminer les principaux gaz (O_2 , N_2 , CO_2 , etc.) dissous dans l'eau naturelle.

Les sels dissous dans l'eau forment des anions tels que les ions chlorure, nitrate, sulfate, carbonate et hydrogénocarbonate et des cations tels que les ions sodium, potassium, magnésium et calcium. Leurs concentrations respectives dépendent du lieu d'extraction de l'eau : une eau contenant beaucoup d'ions calcium et magnésium est dite dure.

Une eau dure empêche les savons de mousser et entartre les canalisations par formation de précipités de carbonate de calcium ou de magnésium : il est nécessaire de l'adoucir.

Pour adoucir ou déminéraliser une eau, on utilise plusieurs procédés dont les résines échangeuses d'ions.

Les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont constituées de macromolécules tridimensionnelles sur lesquelles sont fixés des groupements ionisables. On distingue les résines cationiques et les résines anioniques .

Les résines cationiques permettent d'échanger des cations : leur groupe actif est donc un anion de type sulfonate $R-SO_3^-$, phosphonate $R-PO_3^{2-}$, ou carboxylate $R-CO_2^-$

Les résines anioniques permettent d'échanger des anions : leur groupe actif est donc un cation de type alkylammonium $R-N(CH_3)_3^+$.

L'échange d'ions s'effectue à la surface de la résine ; la surface de contact doit être la plus grande possible : les résines se présentent donc sous la forme de minuscules grains (fig.8).

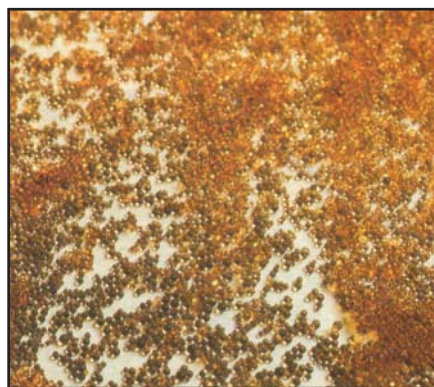
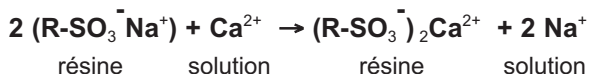


Figure 8. Graines de résines échangeuses d'ions

Adoucissement de l'eau

Adoucir l'eau consiste à remplacer les ions calcium ou magnésium par des ions sodium. Pour cela, on fait passer l'eau dure sur une résine cationique porteuse d'ions sodium (fig.9). L'équation-bilan de la réaction qui se produit est:



Le passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium permet ensuite de régénérer la résine : la réaction qui se produit alors au contact de cette résine est la réaction inverse de l'équation chimique précédente.

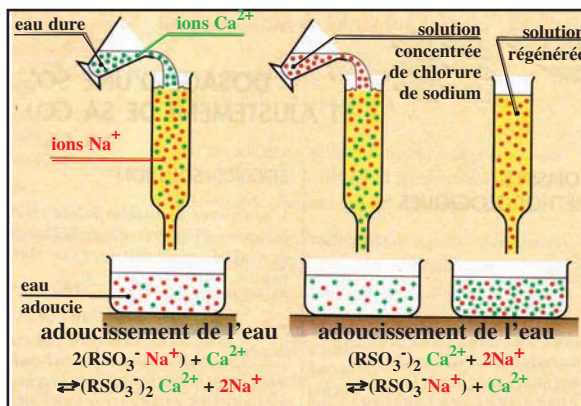


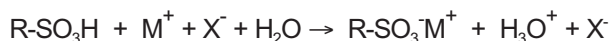
Figure 9. Schéma de fonctionnement d'un adoucisseur d'eau

Déminéralisation de l'eau

Déminéraliser ou désioniser une eau consiste à éliminer la plupart des ions naturellement présents dans l'eau.

A cette fin, on fait passer de l'eau au travers de deux résines, l'une cationique de type acide, l'autre anionique de type basique.

Considérons une solution contenant des cations M^+ et des anions X^- . Son passage au travers d'une résine cationique de type $R-SO_3H$ permet de remplacer les ions M^+ par des ions H_3O^+ :



La solution d'acide fort alors obtenue passe sur une résine anionique de type basique $R-N(CH_3)_3^+OH^-$. Les ions X^- de la solution sont remplacés par des ions hydroxyde OH^- qui réagissent avec les ions hydronium H_3O^+ de la solution (fig.10).

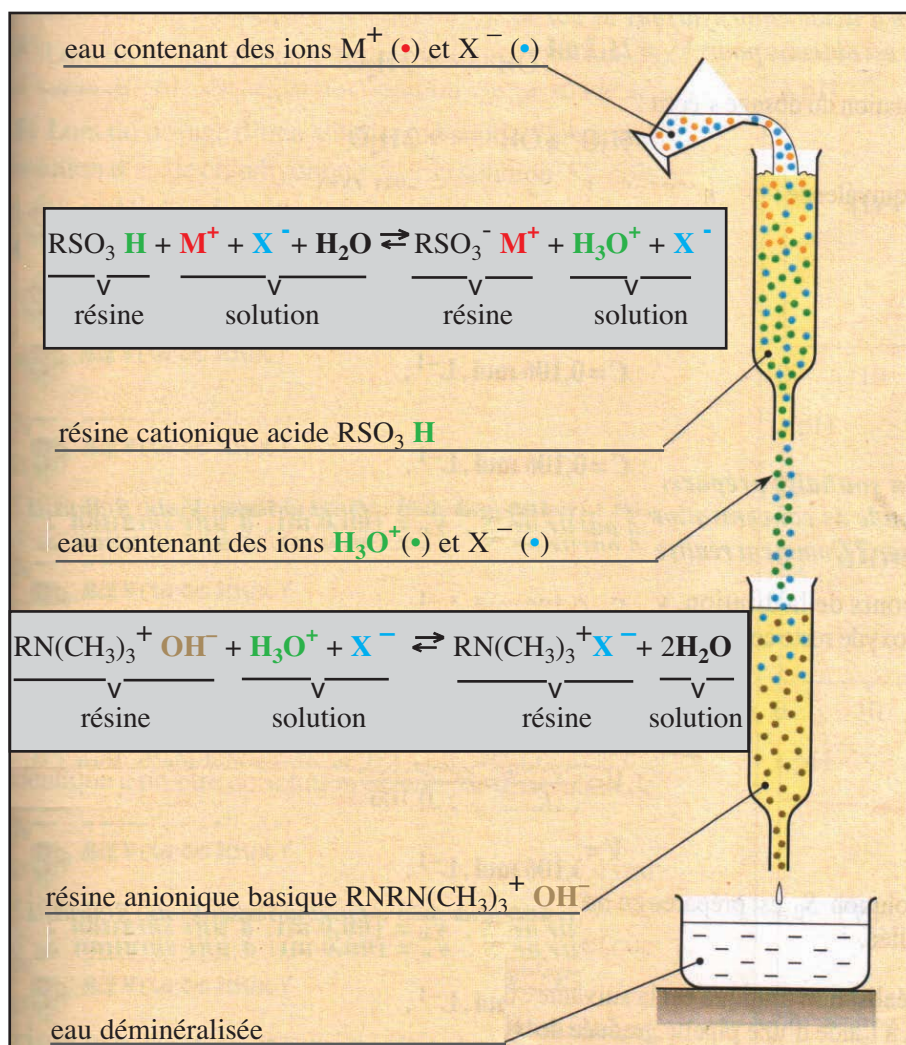


Figure 10. Principe de la déminéralisation de l'eau
(D'après Chimie Terminale C Duryphy)

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE



Champ de blé parsemé de bleuet et de coquelicot

Les couleurs très différentes du bleuet et du coquelicot sont dues à une même substance naturelle la cyanidine. Elle apparaît rouge dans la sève du coquelicot et bleue dans la sève du bleuet. Pourquoi sa couleur varie elle ?

Plan

- I. LES COUPLES ACIDE BASE
- II. LES RÉACTIONS ACIDE BASE : DÉFINITION ET EXEMPLES

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Définir un couple acide base ;
- Représenter un couple acide base par son symbole et son équation formelle.
- Connaître quelques couples acide base ;
- Ecrire l'équation chimique d'une réaction acido-basique connaissant les couples acide base mis en jeu ;
- Retrouver les couples acide base mis en jeu dans une réaction acido-basique.

Prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Acide et base selon Bronsted

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer un ion hydrogène.
2. Lorsque une base de Bronsted réagit avec l'eau, elle capte un ion hydrogène.
3. En réagissant avec l'eau, l'ammoniac se comporte comme une base de Bronsted.
4. Une base est une entité chimique capable de capter un ion hydrogène.

- Réaction acide base

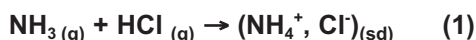
1. Une réaction acide base correspond à un transfert d'ion hydrogène d'un acide vers une base.
2. La réaction d'équation chimique : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{sd})} + \text{Fe}^{2+}$ est une réaction acide base.
3. La réaction d'équation chimique : $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ est une réaction acide base.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

I LES COUPLES ACIDE BASE

A. Le couple ion ammonium/ammoniac

Considérons l'équation chimique (1) décrite dans le paragraphe II.A du chapitre précédent.



Au cours de cette réaction :

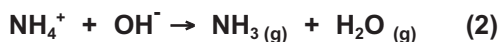
- Le chlorure d'hydrogène HCl cède un ion hydrogène et se transforme en ion chlorure Cl^- : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ammoniac capte un ion hydrogène et se transforme en ion ammonium NH_4^+ : elle joue le rôle de base.



Considérons maintenant l'équation chimique (2) décrite dans le paragraphe II.B du chapitre précédent.



Au cours de cette réaction :

- L'ion ammonium NH_4^+ libère un ion hydrogène et donne de l'ammoniac NH_3 : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ion hydroxyde capte un ion hydrogène et se transforme en eau : il joue le rôle de base.



Ainsi en tenant compte des deux demi réactions (1b) et (2a) on peut noter qu'il est possible de passer de la base NH_3 à l'acide NH_4^+ ou inversement en changeant simplement les conditions expérimentales. Ces deux transformations peuvent être groupées en une seule demi équation ou équation formelle écrite avec une double flèche selon :



Les deux entités chimiques NH_4^+ et NH_3 sont dites **conjuguées**, elles forment un **couple acide base** représenté par le symbole $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

NH_4^+ est la **forme acide** du couple et NH_3 est sa **forme basique**.

B. Le couple acide benzoïque/ion benzoate

B.1 Réaction entre l'acide benzoïque et l'eau

B.1.a Expérience et observation

Introduire environ 1,5 g de cristaux d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ dans un bêcher contenant à peu près 20 mL d'eau distillée. Mettre le mélange sous agitation magnétique pendant deux minutes environ. Constater que tout l'acide benzoïque introduit n'est pas totalement dissous dans l'eau (**fig.1**). Filtrer le mélange et fractionner le filtrat en deux parties (F1) et (F2).

Ajouter, à la solution (F1) quelques gouttes de BBT. Le BBT vire du vert au jaune (**fig.2**).



Figure 1. Le mélange d'acide benzoïque et d'eau après agitation

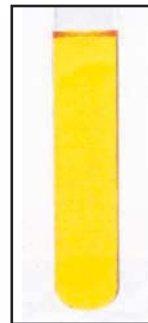
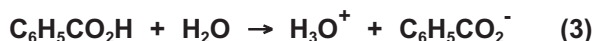


Figure 2. Action du BBT sur le filtrat F1

B.1.b Interprétation

Le virage du BBT au jaune prouve que la solution obtenue est acide. L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ a donc réagi avec l'eau pour donner des ions hydronium H_3O^+ et des ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$. L'équation chimique de la réaction est :



B.2 Réaction entre l'ion benzoate et l'ion hydronium

B.2.a Expérience et observation

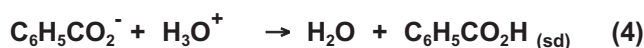
Ajouter au filtrat (F2) précédent environ 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ (**fig.3**). Observer la réapparition de cristaux blancs.



Figure 3. Action de l'acide chlorhydrique sur le filtrat (F2)

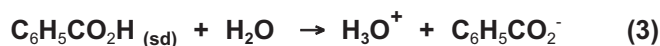
B.2.b Interprétation

Le solide blanc est de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. En conséquence les ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ contenus dans le filtrat (F2) et issus de la dissolution et de la dissociation ionique de l'acide benzoïque réagissent avec les ions hydronium de la solution d'acide chlorhydrique pour donner de l'acide benzoïque et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est :



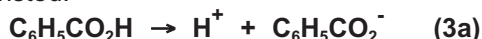
B.3 Le couple acide benzoïque/ion benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$

Reprenons l'équation chimique (3) de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.



Au cours de cette réaction :

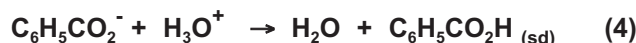
- L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ cède un ion hydrogène et se transforme en ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$: il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'eau capte un ion hydrogène et se transforme en ion hydronium H_3O^+ : elle joue le rôle de base.



Considérons maintenant l'équation chimique (4) entre l'ion benzoate et l'ion hydronium.

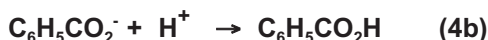


Au cours de cette réaction :

- L'ion hydronium H_3O^+ libère un ion hydrogène et donne de l'eau H_2O : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ion benzoate capte un ion hydrogène et se transforme en acide benzoïque: il joue le rôle de base.



Ainsi en tenant compte des deux demi réactions (3a) et (4b) on peut noter qu'il est possible de passer de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ à la base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ et inversement en changeant simplement les conditions expérimentales.

Ces deux transformations peuvent être groupées en une seule demi équation ou équation formelle écrite avec une double flèche selon:



Les deux entités chimiques $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ sont dites conjuguées, elles forment un couple acide base représenté par le symbole $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ est la forme acide du couple et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ est sa forme basique.

C. Généralisation

C.1. Définition d'un couple acide base

Un couple acide base est constitué de deux entités chimiques jouant l'une le rôle d'acide et l'autre le rôle de base conjuguée tel qu'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.

Si on désigne l'acide par AH et par A^- sa base conjuguée, le symbole du couple est AH/A^- . L'équation formelle associée à ce couple est :



Remarques

- La seule différence entre les formules de l'acide et de la base conjuguée est l'existence d'un ion hydrogène supplémentaire dans la formule de l'acide.
- La forme acide figure en premier dans l'écriture du symbole d'un couple acide base.
- La forme acide AH peut être une entité chargée tel que l'ion ammonium NH_4^+ .

C.2 Autres exemples de couples acide base

C.2.a Couples acide base courants

Dans le tableau ci-dessous figurent d'autres exemples de couples acide base ainsi que les équations formelles correspondantes.

Nom de la forme acide	Nom de la forme basique	Couple AH/A ⁻	Equation formelle
Acide éthanóique	Ion éthanóate	CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ H ⇌ H ⁺ + CH ₃ CO ₂ ⁻
Acide nitreux	Ion nitrite	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	HNO ₂ ⇌ H ⁺ + NO ₂ ⁻
Ion méthylammonium	Méthylamine	CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₃ ⁺ ⇌ H ⁺ + CH ₃ NH ₂
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄ ⇌ H ⁺ + HSO ₄ ⁻

Exercice d'entraînement

Enoncé

On considère les entités chimiques suivantes : HS⁻ ; SO₄²⁻ ; HCO₂H ; H₂S ; NH₃ ; Cl⁻ ; NH₄⁺ ; HCO₂⁻ ; HCl et SO₂.

- Donner les symboles des couples acide base qu'on peut former avec ces entités.
- Ecrire pour chaque couple acide base l'équation formelle correspondante.

Solution

- Les couples acide base à considérer sont : H₂S/HS⁻ ; HCO₂H/HCO₂⁻ ; NH₄⁺/NH₃ et HCl/Cl⁻.

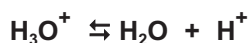
Les deux entités SO₄²⁻ et SO₂ ne forment pas un couple acide base car on ne peut pas passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'ion hydrogène H⁺.

Couple acide base	Equation formelle
H ₂ S/HS ⁻	H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻
HCO ₂ H/HCO ₂ ⁻	HCO ₂ H ⇌ H ⁺ + HCO ₂ ⁻
NH ₄ ⁺ /NH ₃	NH ₄ ⁺ ⇌ H ⁺ + NH ₃
HCl/Cl ⁻	HCl ⇌ H ⁺ + Cl ⁻

C.2.b Couples acide base de l'eau

- Le couple acide base H₃O⁺/H₂O

L'ion hydronium H₃O⁺ peut céder un ion hydrogène en donnant de l'eau. L'eau est donc la base conjuguée de l'ion hydronium. Ces deux entités forment le couple acide base H₃O⁺/H₂O dont l'équation formelle est :



- Le couple acide base $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

L'ion hydroxyde OH^- peut capter un ion hydrogène en donnant de l'eau. L'eau est donc l'acide conjugué de l'ion hydroxyde. Ces deux entités forment le couple acide base $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ dont l'équation formelle est:



Les deux couples précédents $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ sont appelés "couple de l'eau".

D. Notion d'ampholyte

D.1 Cas de l'eau

D'après les deux exemples précédents on peut noter que l'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. L'eau peut donc, selon le milieu où elle se trouve, se comporter comme un acide ou comme une base : on dit que l'eau est un **ampholyte** (ou que l'eau a un caractère **amphotère**).

D.2 Autres exemples d'ampholytes

Une entité chimique est appelée **ampholyte** si elle est la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base. Dans le tableau ci-dessous, on donne des exemples d'ampholytes autre que l'eau.

Ampholyte	Couples acide base
Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
Ion hydrogénosulfate HSO_4^-	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$
Ammoniac NH_3	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$
Ion hydrogénosulfure HS^-	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$

II LES REACTIONS ACIDE BASE : DEFINITION ET EXEMPLE

A.Exemple de réaction acide base : réaction des ions ammonium avec les ions hydroxyde

Nous avons vu dans le chapitre précédent (paragraphe II.B) que les ions ammonium NH_4^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- pour donner de l'ammoniac NH_3 et de l'eau H_2O . L'équation chimique de la réaction est :



Comme NH_3 est la base conjuguée de NH_4^+ et H_2O est l'acide conjugué de OH^- , cette réaction met en jeu les deux couples acide base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Au cours de cette réaction l'acide NH_4^+ cède un ion hydrogène à la base OH^- pour donner la base NH_3 et l'acide H_2O . Il s'agit donc d'une réaction acide base.

B. Définition d'une réaction acide base

Le résultat précédent peut être généralisé.

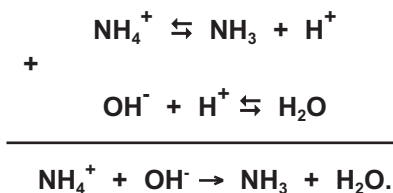
Une réaction acide base est une réaction où se produit **un transfert d'ion hydrogène H^+** entre la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base.

Une réaction acide base fait intervenir nécessairement deux couples acide base.

C. Equation chimique d'une réaction acide base

C.1 Exemple

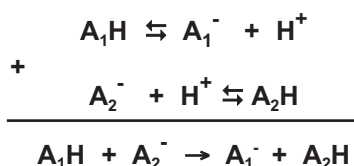
Pour retrouver l'équation chimique de la réaction acide base entre l'ion ammonium NH_4^+ et l'ion hydroxyde OH^- , il suffit de combiner les équations formelles associées aux deux couples acide base NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^- de façon tel que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan :



C.2 Généralisation

Considérons deux couples acide base quelconques symbolisés par A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- .

L'équation chimique de la réaction de l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- avec la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- s'obtient par combinaison des deux équations formelles des deux couples considérés de façon tel que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan :



Exercice d'entraînement

Enoncé

- Donner le couple acide base mettant en jeu :
 - l'acide éthanóïque CH_3CO_2H ;
 - la base ammoniac NH_3 .
- Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple acide base.
- En déduire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac.

Solution

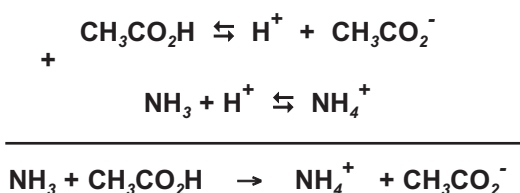
- a)** L'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a pour base conjuguée l'ion éthanolate CH_3CO_2^- . Les deux entités forment le couple acide base $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
b) La base ammoniac NH_3 a pour acide conjugué l'ion ammonium NH_4^+ . Les deux entités forment le couple acide base $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.
- L'équation formelle associée au couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ est :



L'équation formelle associée au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est :



- En combinant les équations formelles des deux couples acide base on obtient l'équation chimique de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'ammoniac :



Exercice résolu

Enoncé

L'entartrage des cafetières ou des canalisations d'eau est dû à la formation d'un dépôt solide de carbonate de calcium CaCO_3 (couramment appelé tartre) lié au chauffage de l'eau. Pour éliminer le tartre des cafetières on utilise souvent l'acide sulfamique.

Dans un premier temps, on prépare une solution en dissolvant de l'acide sulfamique dans de l'eau tiède.

Ensuite on fait passer cette solution dans la cafetière pour éliminer le dépôt blanchâtre de carbonate de calcium. Au cours de la réaction les ions carbonate CO_3^{2-} sont transformés en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . L'hydrogénocarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est soluble dans l'eau. Dans certains cas on peut observer un dégagement gazeux.

- Donner la formule de l'acide sulfamique sachant que sa base conjuguée est l'ion sulfamate de formule NH_2SO_3^- . Ecrire le symbole du couple acide base correspondant.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction acide base de l'acide sulfamique avec l'eau. Préciser les couples acide base mis en jeu et donner pour chacun l'équation formelle correspondante.
- On considère la réaction de l'ion hydronium avec les ions carbonate du tartre. Préciser les couples acide base mis en jeu au cours de cette réaction. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- Dans le cas où l'acide sulfamique est utilisé en excès, les ions hydrogénocarbonate peuvent réagir également avec les ions hydronium.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - Cette réaction permet-elle d'expliquer le dégagement gazeux observé dans ce cas ?

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Pour trouver la formule de l'acide conjugué il suffit d'ajouter un ion hydrogène à la formule de la base. - Une réaction acide base a lieu entre l'acide d'un couple acide base et la base d'un autre couple acide base. - Pour trouver l'équation de la demi réaction correspondant à un couple acide base il faut utiliser la définition d'un acide et d'une base de Bronsted. 	<p>1. L'acide conjugué de la base NH_2SO_3^- est $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Le Couple acide base a pour symbole: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2\text{SO}_3^-$.</p> <p>2. L'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ est un acide de Bronsted et l'eau H_2O est une base de Bronsted. Au cours de la réaction $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ cède un ion hydrogène à l'eau et se transforme en ion NH_2SO_3^-: l'équation chimique de la réaction est: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2\text{SO}_3^-$ Les couples mis en jeu au cours de cette réaction sont : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2\text{SO}_3^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Les équations formelles correspondant aux deux couples acide base sont :</p> $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}_{(\text{sd})} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2\text{SO}_3^-$ <p>et</p> $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}.$ <p>3. Au cours de la réaction de l'ion hydronium H_3O^+ avec les ions carbonate CO_3^{2-} du tartre, les couples acide base mis en jeu sont : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Les demi équations correspondant à ces deux couples sont:</p> $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ <p>et</p> $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}.$ <p>L'équation de la réaction est la combinaison des deux demi équations précédentes de façon tel que l'ion hydrogène transféré n'apparaisse pas:</p> $\begin{array}{rcl} \text{H}_3\text{O}^+ & \rightleftharpoons & \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \\ + & & \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \\ \hline \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ & \rightarrow & \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}. \end{array}$ <p>4.</p> <p>a) On a une réaction entre l'acide H_3O^+ du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et la base HCO_3^- du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$:</p> $\begin{array}{rcl} \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ & \rightarrow & \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 & \rightarrow & \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p>Soit donc : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}.$</p> <p>b) Oui cette réaction explique le dégagement du gaz carbonique CO_2 dans le cas où le détartrant est introduit en excès. En effet pour que cette réaction ait lieu, il faut que les deux réactifs HCO_3^- et H_3O^+ soient présents. Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont forcément présents parce qu'ils sont un produit de la réaction entre les ions carbonate CO_3^{2-} du tartre et les ions H_3O^+. Les ions H_3O^+ sont aussi présents car le détartrant a été introduit en excès.</p>

L'essentiel du cours

- Deux entités chimiques constituent un couple acide base s'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.
- Une entité chimique qui constitue la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base est appelée ampholyte.
- Une réaction acide base fait intervenir deux couples acide base.

Pour retrouver l'équation chimique de la réaction entre l'acide A_1H et la base A_2^- il suffit de combiner les équations formelles associées aux deux couples acide base A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- de façon tels que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Adresse de site internet conseillé

- <http://www.scientillula.net/tstc/chimie/partieB/page4/cadres.html>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Rappeler la définition d'un couple acide base. En donner deux exemples.
2. Quelle différence y a-t-il entre les formules d'un acide et de sa base conjuguée ?
3. Qu'est-ce qu'un ampholyte acide base ?
4. Donner les couples acide base de l'eau et préciser le rôle qu'elle y joue.
5. Combien de couples acide base interviennent dans une réaction chimique ?
6. Comment obtenir l'équation chimique de la réaction acide base qui se produit entre l'acide du couple A_1H/A_1^- et la base d'un autre couple A_2H/A_2^- ?

B. Répondre par vrai ou par faux

1. Deux entités chimiques constituent un couple acide base s'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte d'un ion hydrogène.
2. La forme acide figure en premier lieu dans l'écriture du symbole d'un couple acide base.
3. Le couple HCO_2H/HCO_2^- a pour équation formelle: $HCO_2^- \rightleftharpoons H^+ + HCO_2H$.
4. Le couple H_2O_2/H_2O est un couple acide base.
5. L'une au moins des deux entités chimiques formant un couple acide base est un ion.
6. La réaction acide base d'équation : $HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$ met en jeu les couples acide base HSO_4^-/SO_4^{2-} et H_2O/H_3O^+ .
7. L'eau est un ampholyte car elle peut, selon le milieu où elle se trouve, se comporter comme un acide ou une base.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un couple acide base est constitué:
 - a) de deux acides ou de deux bases ;
 - b) d'un acide et d'une base quelconque ;
 - c) d'un acide et de sa base conjuguée.
2. L'acide conjugué de la méthylamine CH_3NH_2 est :
 - a) CH_3NH^- ;
 - b) $CH_3NH_3^+$;
 - c) NH_4^+ .
3. Le couple acide base H_2S/HS^- a pour équation formelle :
 - a) $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$;
 - b) $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$;
 - c) $HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$.
4. Les entités chimiques HNO_2 et NO_2^- forment un couple acide base dont le symbole est :
 - a) NO_2^-/HNO_2 ;
 - b) HNO_2/NO_2^- ;
 - c) (HNO_2, NO_2^-) .
5. Une réaction acide base met en jeu:
 - a) un seul couple acide base ;
 - b) deux couples acide base ;
 - c) au moins deux couples acide base.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n° 1

1. Préciser parmi les couples donnés ci-dessous ceux qui peuvent former un couple acide- base :



2. Préciser la forme acide et la forme basique pour chaque couple identifié.

3. Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple acide base.

Exercice n° 2

On considère les bases de Bronsted suivantes : HCO_3^- ; NO_3^- ; S^{2-} ; HS^- ; HSO_4^- ; OH^- et CH_3NH_2 .

1. Donner la formule de l'acide conjugué de chaque base.

2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'eau avec :

a) la base méthylamine CH_3NH_2 ;

b) l'acide conjugué de la base HSO_4^- .

3. Peut-on dire que l'eau est un amphotère acide base ?

Exercice n° 3

On considère les acides de Bronsted suivants : HI ; HBr ; HS^- ; CH_3OH ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3NH_3^+ .

1. Donner la formule de la base conjuguée de chaque acide.

2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'eau avec:

a) l'acide HI ;

b) la base conjuguée de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

3. Préciser les couples acide base de l'eau mis en jeu dans les réactions précédentes.

Exercice n° 4

Les ions hydrogénosulfure HS^- et borate BO_2^- sont des bases.

1. Ecrire le symbole et l'équation formelle des couples acide base mettant en jeu ces bases.

2. En déduire l'équation de la réaction acide base qui peut se produire entre l'acide fluorhydrique HF et :

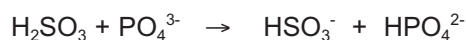
a) l'ion hydrogénosulfure ;

b) l'ion borate.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n° 5

Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'acide sulfureux H_2SO_3 selon la réaction :



1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction acide base.

2. Donner le symbole et l'équation formelle de chacun des couples acide base mis en jeu.

Exercice n° 6

1. Ecrire le symbole et l'équation formelle du couple acide base dont la base conjuguée est l'ion hydroxyde.

2. Ecrire le symbole et l'équation formelle du couple acide base dont l'acide conjugué est l'acide nitrique HNO_3 .

3. On mélange 30 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration C_1 égale à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration C_2 égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - Déterminer à la fin de la réaction, supposée totale, les concentrations molaires des ions hydroxyde OH^- et des ions nitrate NO_3^- dans la solution.

Exercice n° 7

On dissout 480 mL de chlorure d'hydrogène dans assez d'eau pour obtenir 250 mL de solution.

- Donner le symbole et l'équation formelle du couple acide base correspondant au chlorure d'hydrogène.
- Donner le symbole et l'équation formelle du couple acide base faisant intervenir l'eau.
- En déduire l'équation chimique de la réaction acide base qui a lieu.
- Calculer les concentrations molaires en ions hydronium H_3O^+ et en ions chlorure Cl^- dans la solution.

Donnée : Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

Exercice n° 8

On veut préparer 200 mL d'une solution (S) de sulfite de sodium Na_2SO_3 de concentration molaire C_1 égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par dissolution dans l'eau du sulfite de sodium hydraté solide ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$).

- Calculer la masse du solide à dissoudre.
- Indiquer le mode opératoire à suivre pour préparer la solution (S).
- On mélange 20 mL de la solution (S) avec 10 mL d'une solution d'acide sulfureux H_2SO_3 de concentration molaire $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Etablir l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - Déterminer à la fin de la réaction, supposée totale, les concentrations molaires des ions sulfite SO_3^{2-} et des ions hydrogénosulfite HSO_3^- dans le mélange.

Donnée : Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont: $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$ et $\text{S} = 32$.

LE GOÛT ACIDE

L'acidité est due à la présence d'ions hydrogène libres cédés par des acides tels que l'acide acétique du vinaigre, l'acide phosphorique ajouté à certaines boissons pour en rehausser le goût, et l'acide carbonique des eaux gazéifiées. On pense que les papilles gustatives situées sur les côtés de la langue contiennent des protéines riches en groupe carboxylate ($-\text{CO}_2^-$) qui peuvent se transformer en groupement carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) en présence d'un acide, ce qui modifie la forme des protéines, et envoie des impulsions au cerveau.

D'après *Molécules au quotidien*,
P. Atkins, Inter Editions, 1989

Questions

1. Le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ est responsable des propriétés acido-basiques des eaux gazéifiées.
En déduire la formule de l'acide carbonique cité dans le texte.
2. Citer une entité chimique qui comporte le groupement carboxylate. Donner le couple acide base correspondant.
3. Que se passe-t-il au niveau des papilles du côté de la langue lorsqu'on consomme une vinaigrette?

Donnée : Une vinaigrette est une sauce à base de vinaigre, d'huile d'olive et de sel.

LA CHIMIE ORGANIQUE



Chapitre n°6 Analyse des composés organiques.

Chapitre n°7 Les alcools aliphatiques saturés.

Chapitre n°8 Les acides carboxyliques aliphatiques saturés.

Chapitre n°9 Les amines aliphatiques.

Chapitre n°10 Les acides aminés aliphatiques et les protéines.

Chapitre n°11 Notion de fonction organique.

ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES



*Le document ci-dessus représente des objets de natures diverses.
Quel est le constituant de base de ces objets ?
Pourquoi observe-t-on une fumée noire en brûlant un petit morceau
de ces objets ?*

Plan

- I. INTRODUCTION
- II. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE QUALITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES
- III. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE QUANTITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES
- VI. DÉTERMINATION DE LA FORMULE BRUTE.

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Réaliser des expériences simples d'analyse qualitative d'un composé organique;
- Calculer la masse et le pourcentage massique des éléments qui constituent le composé organique à partir des résultats de l'analyse qualitative;
- Retrouver la formule brute d'un composé organique à partir de la masse molaire et des résultats de l'analyse quantitative;
- Reconnaître les différents isomères correspondant à une même formule brute.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Composés organiques

- 1) Un composé organique contient toujours du carbone.
- 2) Une substance qui contient du carbone est une substance organique.
- 3) La combustion d'une substance organique est sa réaction avec le dioxygène.

- Formules brutes et formules semi-développées d'un composé organique

- 1) La formule brute d'un composé organique ne renseigne que sur la nature des éléments qui le constituent.
- 2) A un composé organique correspond plusieurs formules semi-développées.
- 3) La formule brute du propane est $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et sa formule semi-développée est C_3H_8 .

- Isomérisation

- 1) Les composés organiques de même formule brute et de formules semi-développées différentes sont des isomères.
- 2) Le butane et le 2-méthylpropane sont deux composés isomères.
- 3) Le but-1-ène et le but-1-yne sont deux isomères car leurs molécules renferment le même nombre d'atomes de carbone.

ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

I INTRODUCTION

Les composés organiques connus sont extrêmement nombreux et variés; ils contiennent du carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes ainsi que le phosphore et quelques métaux. Afin de déterminer la formule brute de ces composés on réalisera des expériences d'analyse élémentaire qualitative et quantitative.

II ANALYSE ELEMENTAIRE QUALITATIVE DES COMPOSES ORGANIQUES

L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet d'identifier tous les éléments présents dans ce composé.

Comme la plupart des composés organiques contiennent les éléments carbone et hydrogène, nous présenterons quelques réactions simples permettant de mettre en évidence ces deux éléments.

A. Recherche du carbone et de l'hydrogène

A.1 La pyrolyse du bois

La pyrolyse d'une substance est sa décomposition chimique sous l'action de la chaleur.

A.1.a *Expérience et observations*

Introduire un peu de sciure de bois blanc dans un tube à essais en pyrex muni d'un tube à dégagement effilé. A l'aide d'une pince en bois, tenir le tube à essais par le haut et le chauffer au moyen d'une source de chaleur (bec Bunsen par exemple).

Au bout de quelques minutes la sciure brunit et un dégagement de gaz se produit. Ce gaz produit une détonation si une allumette enflammée est présentée à l'extrémité du tube à dégagement. En fin d'expérience on obtient un dépôt noir et des gouttelettes d'eau se condensent sur les parois du tube (fig.1).



Figure 1. Pyrolyse de la sciure de bois

A.1.b Interprétation

Le dépôt noir est du charbon de bois constitué essentiellement de carbone. Les gaz de combustion contiennent de la vapeur d'eau H_2O et du dihydrogène H_2 . Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence des éléments carbone et hydrogène.

A.2 La pyrolyse du sucre

A.2.a Expérience et observation

Introduire dans un tube à essais en pyrex muni d'un tube à dégagement effilé un peu de sucre alimentaire constitué essentiellement de saccharose. A l'aide d'une pince en bois, tenir le tube à essais par le haut et le chauffer au moyen d'une source de chaleur (bec Bunsen par exemple).

Au bout de quelques minutes le sucre jaunit d'abord, brunit ensuite et noircit enfin; en même temps on identifie un dégagement de gaz inflammables. En fin d'expérience on récupère un dépôt noir léger et poreux (**fig.2**).

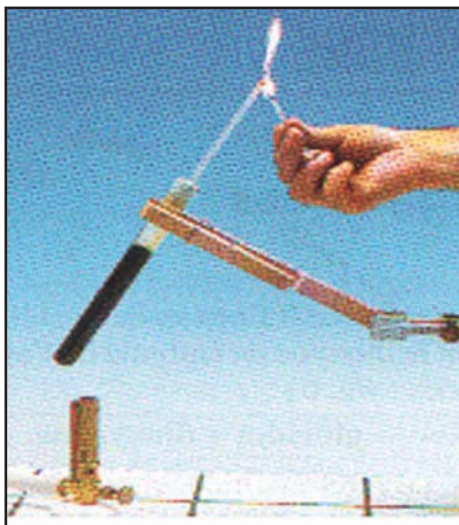


Figure 2. Pyrolyse du sucre

Le dépôt noir est le charbon du sucre, il est formé essentiellement de carbone. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'élément carbone.

A.3 La combustion du butane

A.3.a Expérience et observation

Le butane C_4H_{10} est le constituant essentiel du gaz contenu dans les bouteilles à gaz domestiques. Allumer le bec Bunsen et régler la virole de manière à obtenir une flamme bleue. Présenter l'ouverture d'un verre à pied tenu par une pince au dessus de la flamme (**fig.3a**).

Au bout de quelques temps, des gouttelettes d'eau se déposent sur les parois internes du verre à pied. Retourner ensuite le verre à pied et y verser lentement un peu d'eau de chaux. Celle-ci se trouble immédiatement (**fig.3b**).



Figure 3a. Combustion du butane



Figure 3b. Test à l'eau de chaux

A.3.b Interprétation

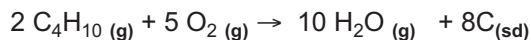
Le test à l'eau de chaux indique la présence du dioxyde de carbone CO_2 . Les gouttelettes d'eau résultent de la condensation de la vapeur d'eau sur les parois du verre à pied. La combustion du butane produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone CO_2 . Il s'agit d'une **combustion complète**. L'équation chimique de la réaction de combustion est :



Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence des éléments carbone et hydrogène dans le butane.

Remarque

Si la quantité de dioxygène est insuffisante la combustion du butane fournit un dépôt noir de carbone et de la vapeur d'eau. Il s'agit d'une combustion incomplète. L'équation chimique de la réaction de combustion incomplète est :



Là aussi la combustion incomplète peut nous permettre de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène dans le butane.

La combustion complète d'une substance organique est son oxydation par le dioxygène avec formation de gaz carbonique CO_2 et de vapeur d'eau H_2O .
La combustion incomplète d'une substance organique est son oxydation par le dioxygène avec formation d'un dépôt de carbone C et de vapeur d'eau H_2O .

A.4 Oxydation de l'amidon par l'oxyde de cuivre (II)

L'amidon est une substance organique présente dans les graines de céréales (blé, farine, etc), les tubercules de pomme de terre, etc.

A.4.a *Expérience et observation*

Introduire dans un tube à essais en pyrex un mélange d'amidon et d'oxyde de cuivre (II) CuO en poudre fine. Adapter au tube à essais un tube à dégagement coudé plongeant dans un verre à pied contenant de l'eau de chaux. Chauffer le mélange. Un gaz se dégage et trouble l'eau de chaux. En fin d'expérience on obtient un dépôt noir contenant un solide rouge (**fig. 4**).

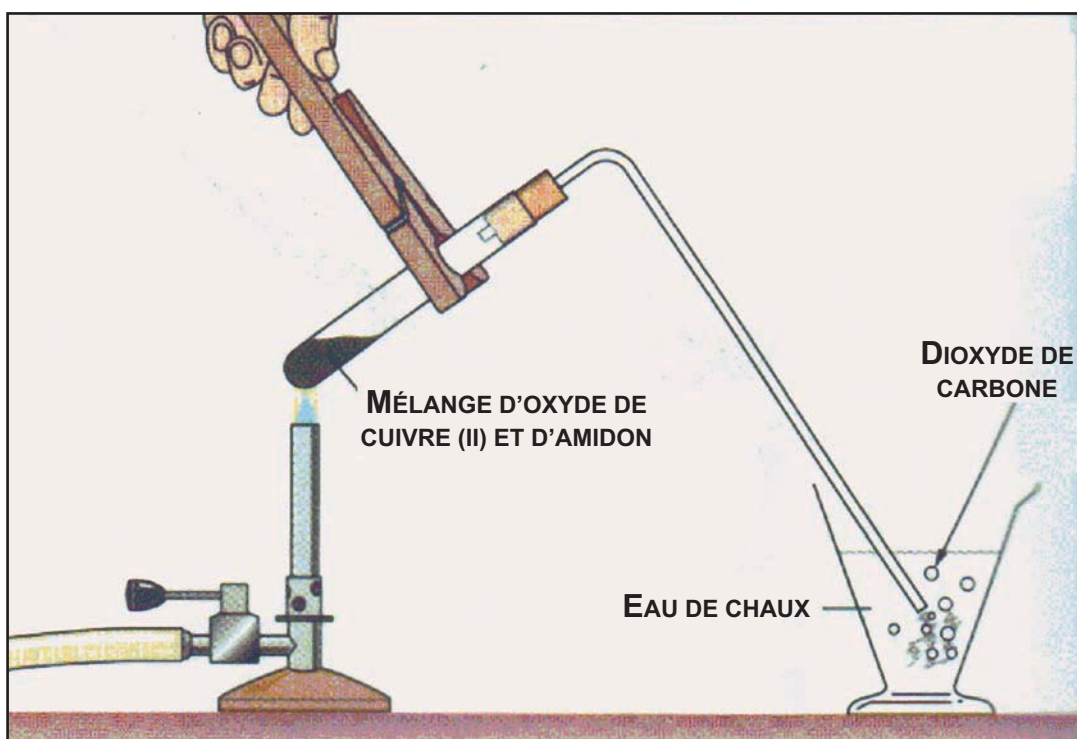


Figure 4. Oxydation de l'amidon par l'oxyde de cuivre (II)

A.4.b *Interprétation*

Le gaz dégagé est le dioxyde de carbone CO_2 . Le solide rouge est le cuivre métallique Cu issu de la réduction de l'oxyde de cuivre par l'amidon. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence également l'existence de l'élément carbone.

B. Oxydation de l'amidon par l'oxyde de cuivre (II)

B.1 Expérience et observations

Chauffer légèrement un mélange d'urée et de chaux sodée (mélange de chaux Ca(OH)_2 et de soude NaOH) introduit dans un tube à essais en verre pyrex.

Un gaz d'odeur caractéristique se dégage et fait virer du jaune au bleu un papier pH humidifié présenté à l'ouverture du tube à essais (**fig. 5**).

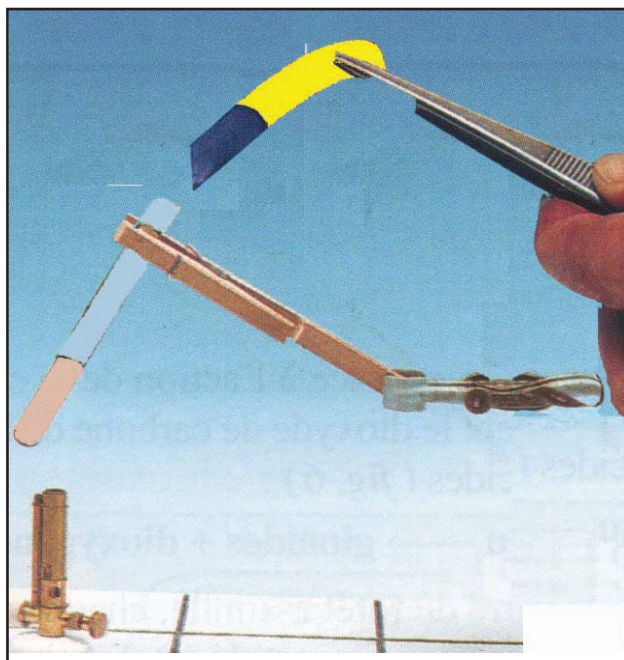


Figure 5. Réaction de l'urée avec la chaux sodée

B.2 Interprétation

Le gaz qui fait virer le papier pH humidifié est de l'ammoniac NH_3 ; il caractérise la présence de l'élément azote dans la substance analysée.

Remarques

- a) Dans les expériences précédentes on a cherché seulement à mettre en évidence la formation de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau en vue de prouver l'existence des éléments carbone et hydrogène. Nous n'avons pas cherché à écrire les équations chimiques des réactions observées car d'autres composés tels que, le monoxyde de carbone CO , le diazote N_2 , etc, peuvent se former au cours des combustions ou des pyrolyses.

- b) Les méthodes de mise en évidence des éléments chlore, soufre, phosphore, etc. sont plus ou moins complexes et variées. Elles dépendent de l'élément recherché et de la substance à analyser. C'est pour cela qu'on s'est contenté de décrire des expériences de mise en évidence des éléments carbone, hydrogène et azote.

III

ANALYSE ELEMENTAIRE QUANTITATIVE DES COMPOSES ORGANIQUES

L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les proportions en masse des différents éléments constitutifs du composé en opérant sur un échantillon de masse connue.

Les méthodes d'analyse sont variées. Nous développons simplement la méthode qui utilise la combustion complète d'un échantillon du composé organique pour déterminer la masse de carbone, la masse d'hydrogène et éventuellement la masse d'azote contenues dans l'échantillon.

Le carbone est transformé en dioxyde de carbone CO_2 qui sera retenue par un flacon laveur contenant de l'eau de chaux. **L'augmentation de masse de ce flacon permet de connaître la masse de dioxyde de carbone CO_2 et de déduire celle du carbone.**

L'hydrogène est transformé en vapeur d'eau qui sera retenue par un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré. **L'augmentation de masse de ce flacon permet de connaître la masse d'eau H_2O et de déduire celle de l'hydrogène.**

L'azote est transformé en diazote gaz N_2 dont le volume permet de connaître la quantité de matière de diazote N_2 et de déduire la masse d'azote.

A. Détermination de la masse de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène

Soit une substance organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène. Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$ sa formule générale.

Désignons par :

- m la masse de l'échantillon analysé ;
- $m(\text{CO}_2)$ et $m(\text{H}_2\text{O})$ les masses de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau retenues par les flacons laveurs ;
- $V(\text{N}_2)$ le volume de diazote dégagé ;
- $M(\text{C})$, $M(\text{CO}_2)$ et $M(\text{H}_2\text{O})$ les masses molaires respectives du carbone C, du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O .
- V_M le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience.

A.1 Détermination de la masse de carbone

La quantité de matière de gaz carbonique CO_2 est égale à :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}$$

Or une mole de CO_2 contient une mole de carbone C, donc la quantité de carbone $n_{(\text{C})}$ est égale à la quantité de gaz carbonique :

$$n_{(\text{C})} = n_{(\text{CO}_2)}$$

La masse de carbone contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{C})} = M_{(\text{C})} \times n_{(\text{C})} = M_{(\text{C})} \times n_{(\text{CO}_2)} = M_{(\text{C})} \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$$

$$m_{(\text{C})} = 12 \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$$

A.2 Détermination de la masse d'hydrogène

La quantité d'eau H_2O est égale à :

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

Or une mole d'eau H_2O contient 2 moles d'atomes d'hydrogène donc la quantité d'hydrogène $n_{(\text{H})}$ est égale à la quantité d'eau multipliée par deux :

$$n_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})}$$

La masse d'hydrogène contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{H})} = M_{(\text{H})} \times n_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})} \times M_{(\text{H})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} \times M_{(\text{H})}$$

$$m_{(\text{H})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

A.3 Détermination de la masse d'azote

La quantité de diazote N_2 est égale à : $n_{(\text{N}_2)} = \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$.

Or une mole de diazote N_2 contient 2 moles d'atomes d'azote donc la quantité d'azote $n_{(\text{N})}$ est égale à la quantité de diazote multipliée par deux :

$$n_{(\text{N})} = 2 \times n_{(\text{N}_2)}$$

La masse d'azote contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{N})} = M_{(\text{N})} \times n_{(\text{N})} = M_{(\text{N})} \times 2 \times n_{(\text{N}_2)} = M_{(\text{N})} \times 2 \times \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$$

$$m_{(\text{N})} = 28 \times \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$$

A.4 Détermination de la masse d'oxygène

Il n'existe pas de méthodes simples pour la détermination de la masse d'oxygène $m_{(O)}$ dans un composé organique. Pour cela la masse d'oxygène sera obtenue simplement par différence entre la masse de l'échantillon et les masses des éléments carbone, hydrogène, azote, etc.

$$m_{(O)} = m - [m_{(C)} + m_{(H)} + m_{(N)}]$$

B. Détermination des pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène d'azote et d'oxygène

Il s'agit de calculer les masses de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène contenues dans 100 g d'échantillon.

B.1 Détermination du pourcentage massique de carbone

Pour m g d'échantillon on a une masse de carbone égale à $m_{(C)}$.

Pour 1 g d'échantillon on a une masse de carbone égale à $\frac{m_{(C)}}{m}$

Pour 100 g d'échantillon on a une masse de carbone égale à $100 \times \frac{m_{(C)}}{m}$

Donc le pourcentage en carbone est : $\% C = 100 \times \frac{m_{(C)}}{m} = 100 \times 12 \times \frac{m_{(CO_2)}}{m \cdot M_{(CO_2)}}$

Soit :

$$\% C = 1200 \times \frac{m_{(CO_2)}}{m \cdot M_{(CO_2)}} \quad (1)$$

B.2 Détermination du pourcentage massique d'hydrogène

En raisonnant de la même manière que précédemment on trouve :

$$\% H = \frac{200 m_{(H_2O)}}{m \cdot M_{(H_2O)}} \quad (2)$$

B.3 Détermination du pourcentage massique d'azote

D'une manière similaire on obtient :

$$\% N = \frac{2800 \cdot V_{(N_2)}}{m \cdot V_{(M)}} \quad (3)$$

B.4 Détermination du pourcentage massique de l'oxygène

La somme des pourcentages de tous les éléments analysés doit être égale à 100. En conséquence le pourcentage d'oxygène est :

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N) \quad (4)$$

Exercices d'entraînement

Premier exercice

Enoncé

La combustion complète d'un échantillon de 0,390 g d'un composé ne contenant que du carbone et de l'hydrogène a donné une augmentation de masse du flacon laveur à l'eau de chaux (F.1) de 1,200 g et du flacon laveur à l'acide sulfurique concentré (F.2) de 0,570 g. Calculer la masse et le pourcentage de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon.

Solution

Détermination de la masse de carbone et de la masse d'hydrogène

L'augmentation de masse du flacon (F.1) est due à l'absorption de dioxyde de carbone CO_2 ; par conséquent la masse de CO_2 est : $m_{(\text{CO}_2)} = 1,200 \text{ g}$.

La quantité de CO_2 est donc égale à : $n_{(\text{CO}_2)} = \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$.

La masse de carbone contenu dans l'échantillon est :

$$n_{(\text{C})} = 12 \times n_{(\text{CO}_2)} = 12 \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{44} = 0,327 \text{ g}$$

D'autre part l'augmentation de masse du flacon laveur (F.2) est due à l'absorption d'eau ; la masse de H_2O est donc égale à : $m_{(\text{H}_2\text{O})} = 0,57 \text{ g}$.

La quantité de H_2O est donc égale à : $n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}}$.

La masse d'hydrogène contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{2 \times 0,570}{18} = 0,063 \text{ g}.$$

Détermination des pourcentages de carbone et d'hydrogène

Il s'agit de calculer les masses de carbone et d'hydrogène contenues dans 100 g d'échantillon.

D'après la relation (1) on a :

$$\%C = \frac{1200 \times m_{(\text{CO}_2)}}{m \times M_{(\text{CO}_2)}} = \frac{1200 \times 1,200}{0,39 \times 44} = 83,9$$

Donc le pourcentage en carbone est : % C = 83,9.

D'après la relation (2) on a :

$$\%H = \frac{200 \times m_{(H_2O)}}{m \times M_{(H_2O)}} = \frac{200 \times 0,570}{0,39 \times 18} = 16,2$$

Donc le pourcentage en hydrogène est : % H = 16,2.

Remarque :

La somme des pourcentages de carbone et d'hydrogène calculés est égale à 100 (aux-erreurs expérimentales près).

Deuxième exercice

Enoncé

L'analyse d'un échantillon de masse $m = 1,80$ g d'une substance ne contenant que du carbone, de l'hydrogène de l'azote et de l'oxygène a donné 1,32 g de dioxyde de carbone, 1,09 g d'eau et 0,40 L de diazote gaz. Calculer la masse et le pourcentage de chaque élément constitutif de l'échantillon. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution

Nous allons calculer d'abord comme précédemment la masse de carbone, d'hydrogène et d'azote dans l'échantillon.

La masse de carbone dans l'échantillon est :

$$m_{(C)} = 12 \times n_{(CO_2)} = 12 \times \frac{m_{(CO_2)}}{M_{(CO_2)}} = \frac{12 \times 1,32}{44} = 0,36 \text{ g}$$

$$m_{(C)} = 0,36 \text{ g}$$

La masse d'hydrogène dans l'échantillon est :

$$m_{(H)} = 2 \times n_{(H_2O)} = 2 \times \frac{m_{(H_2O)}}{M_{(H_2O)}} = \frac{2 \times 1,09}{18} = 0,12 \text{ g}$$

$$m_{(H)} = 0,12 \text{ g}$$

La masse d'azote dans l'échantillon est :

$$m_{(N)} = 28 \times n_{(N_2)} = 28 \times \frac{V_{(N_2)}}{V_M} = \frac{28 \times 0,40}{24} = 0,47 \text{ g}$$

$$m_{(N)} = 0,47 \text{ g}$$

La masse d'oxygène dans l'échantillon se déduit par différence:

$$m_{(O)} = m - m_{(C)} - m_{(H)} - m_{(N)} = 1,80 - 0,36 - 0,12 - 0,47 = 0,85 \text{ g.}$$

$$m_{(O)} = 0,85 \text{ g.}$$

Calculons les pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

IV DETERMINATION DE LA FORMULE BRUTE

Pour une substance organique (A) ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote par exemple:

- l'analyse qualitative renseigne sur les éléments qui la constituent, ce qui permet d'écrire la formule générale de (A) sous la forme $C_xH_yO_zN_t$ où x, y, z et t désignent respectivement les nombres d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.
- L'analyse quantitative permet d'accéder aux pourcentages massiques de chacun des éléments.

Dans une mole de substance (A), ou encore dans un échantillon de masse M g de substance (A), on trouve (12 x) g de carbone, (y) g d'hydrogène, (16 z) g d'oxygène et (14 t) g d'azote.

Donc les pourcentages massiques respectifs du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans la substance (A) sont :

$$\% C = \frac{100 \cdot 12 x}{M} ; \% H = \frac{100 \cdot y}{M} ; \% O = \frac{100 \cdot 16 z}{M} ; \% N = \frac{100 \cdot 14 t}{M}$$

Ce qui permet de déduire les relations suivantes :

$$x = \frac{M \%C}{1200} \quad (5) ; y = \frac{M \%H}{100} \quad (6) ; z = \frac{M \%O}{1600} \quad (7) ; t = \frac{M \%N}{1400} \quad (8)$$

Exercices d'entraînement

Premier exercice

Énoncé

L'analyse élémentaire d'une substance (A) a donné 20,0 % de carbone; 6,7 % d'hydrogène, 46,7% d'azote et 26,6 % d'oxygène. Déterminer la formule brute de cette substance sachant qu'une mesure de sa masse molaire a donné $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

- Détermination du nombre de moles d'atomes de carbone :

D'après la relation (5) on a:

$$x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{20,0 \times 60}{1200} = 1$$

- Détermination du nombre de moles d'atomes d'hydrogène :

D'après la relation (6) on a:

$$y = \frac{\%H \cdot M}{100} = \frac{6,7 \times 60}{100} = 4,02$$

Le nombre entier le plus proche est 4 ; d'où $y = 4$

- Détermination du nombre de moles d'atome d'azote :

D'après la relation (8) on a :

$$t = \frac{\%N \cdot M}{1400} = \frac{46,7 \times 60}{1400} = 2$$

- Détermination du nombre de moles d'atome d'oxygène :

D'après la relation (7) on a :

$$z = \frac{\%O \cdot M}{1600} = \frac{26,6 \times 60}{1600} = 1$$

La formule brute du composé (A) est $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Deuxième exercice

Enoncé

L'analyse d'un hydrocarbure aliphatique (A) de masse molaire $M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a donné un pourcentage en masse de carbone égal à 85,71.

- 1) Déterminer la formule brute de (A).
- 2) Ecrire les formules semi-développées possibles de (A).
- 3) Identifier l'hydrocarbure (A) sachant qu'il est à chaîne carbonée ramifiée.

Solution

1) (A) est un hydrocarbure sa formule brute est de la forme C_xH_y .

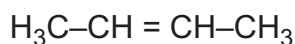
D'après la relation (5) on a :

$$x = \frac{\%C \times M}{1200} = \frac{85,71 \cdot 56}{1200} = 4$$

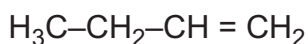
Or $M = 12 \cdot x + y$ donc $y = M - 12 \cdot x = 56 - 48 = 8$.

La formule brute de (A) est C_4H_8 .

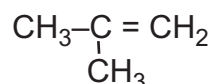
2) Les formules semi-développées possibles de (A) sont :



But-2-ène



But-1-ène



2-méthylpropène

3) Le composé (A) étant à chaîne carbonée ramifiée, il s'agit donc du 2-méthylpropène.

Exercice résolu

Enoncé

On veut déterminer la formule brute d'une substance liquide (A) composée uniquement des éléments carbone, hydrogène et oxygène.

1. Citer une expérience simple permettant de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène dans la substance (A).
2. On vaporise un échantillon de (A) de masse égale à 1,20 g. Le gaz obtenu occupe un volume V de 0,48 L dans les conditions où le volume molaire des gaz est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer :

- a) la quantité de matière de gaz obtenu;
- b) la masse molaire M de (A).

3. L'analyse élémentaire de la substance (A) a donné les pourcentages massiques suivants:

$$\%C = 60,0; \quad \%H = 13,3 \quad \text{et} \quad \%O = 26,7.$$

a) En déduire la formule brute de (A).

b) Ecrire toutes les formules semi-développées possibles de (A).

Données : les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont: $H = 1$; $C = 12$ et $O = 16$.

Solution

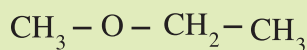
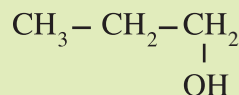
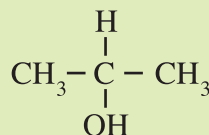
Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>La quantité de matière n d'une substance dans un échantillon de masse m et de volume v est donnée par les relations :</p> $n = \frac{m}{M} = \frac{v}{V_m}$ <p>où M et V_m sont respectivement la masse molaire et le volume molaire de la substance.</p> <p>- Exploiter les relations existant entre le nombre de mole d'atome de chaque élément et le pourcentage massique correspondant.</p> <p>- Le nombre de mole d'atome est exprimé par un nombre entier.</p>	<p>1. La combustion complète d'un échantillon de (A) permet de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène par production de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.</p> <p>2. a) Soit n_A la quantité de matière de (A) dans l'échantillon.</p> $n_A = \frac{v}{V_m} = \frac{0,48}{24} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ <p>b) $n_A = \frac{m}{M}$; $M = \frac{m}{n_A} = \frac{1,2}{0,02} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.</p> <p>3. a)</p> <p>Soit $C_xH_yO_z$ la formule brute de la substance organique (A).</p> $M = 12x + y + 16z = 60.$ <p>- Détermination du nombre de moles d'atomes de carbone :</p> $x = \frac{\%C \times M}{1200} = \frac{60,0 \times 60}{1200} = 3.$ <p>- Détermination du nombre de moles d'atomes d'hydrogène :</p> $y = \frac{\%H \times M}{100} = \frac{13,3 \times 60}{100} = 7,98.$ <p>Le nombre entier le plus proche est 8 d'où: $y = 8$</p> <p>- Détermination du nombre de moles d'atome d'oxygène :</p> $z = \frac{\%O \times M}{1600} = \frac{26,7 \times 60,0}{1600} = 1,0.$ <p>$z = 1$.</p> <p>La formule brute du composé (A) est C_3H_8O.</p>

Remarque

Après avoir déterminé x et y, on aurait pu déterminer z à partir de la relation:

$$M = 12.x + y + 16.z.$$

3. b) Les formules semi-développées possibles de (A) sont :



L'essentiel du cours

- L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet d'identifier tous les éléments présents dans ce composé.
- L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les masses des différents éléments constitutifs du composé en opérant sur un échantillon de masse connue.
- L'analyse élémentaire quantitative permet de déterminer la formule brute d'une substance organique quand on connaît la valeur de sa masse molaire.

Adresse de site internet conseillé

<http://www.discip.crdp.ac-caen.fr/phch/lyceepro/solutions.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I OBJECTIF

Il s'agit d'étudier la structure de quelques composés organiques à l'aide de modèles moléculaires et de différencier entre l'isomérisie de chaîne, l'isomérisie de fonction et l'isomérisie de position essentiellement.

II MANIPULATION

A. Introduction au modèle

1. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome de carbone avec une structure plane et un atome de carbone avec une structure linéaire.
2. Modéliser à l'aide des bâtonnets fournis les liaisons entourant ces trois types d'atomes de carbone.
3. Dessiner les trois structures possibles et préciser pour chacune le type de géométrie et la valeur de l'angle de liaison autour de chaque atome de carbone.
4. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome d'oxygène et un atome d'azote et préciser pour chacun le nombre de liaison qu'il peut établir avec des atomes voisins.

B. Notion d'isomérisie

1. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi développées de tous les composés de même formule brute C_5H_{12} .
 - a) Représenter ces composés et préciser pour chacun la valeur des angles de liaison autour de chaque atome de carbone.
 - b) Repérer deux de ces composés et dire s'ils sont isomères de chaîne ou de position.
2. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi développées de tous les composés de même formule brute $C_4H_{10}O$.
 - a) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
 - b) Parmi les composés trouvés proposer deux couples d'isomère de position, deux couples d'isomère de fonction et deux couples d'isomère de chaîne.
3. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi développées de tous les composés aliphatiques de même formule brute C_4H_8O et ne comportant pas de double liaison carbone carbone dans la chaîne hydrocarbonée.
 - a) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
 - b) Parmi les composés trouvés existe-il des isomères de position, des isomères de fonction. et des isomères de chaîne? Dans l'affirmative préciser leur structure.

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser l'intérêt de l'analyse élémentaire qualitative.
2. Citer deux expériences simples permettant de mettre en évidence l'élément carbone dans un composé organique.
3. Préciser le but de l'analyse élémentaire quantitative.
4. Etablir la relation qui permet de calculer la masse de carbone quand on connaît la masse de dioxyde de carbone dégagé par la combustion complète d'une masse connue d'une substance organique.
5. Etablir la relation qui permet de calculer le pourcentage massique d'azote quand on connaît le volume de diazote gaz dégagé par la combustion d'une masse connue d'une substance organique.
6. Les résultats de l'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique sont-elles suffisantes pour déterminer sa formule brute ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique permet de déterminer la nature de tous les éléments qui le constituent.
2. L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les masses des différents éléments constitutifs de la substance en opérant sur un échantillon de masse connue.
3. La masse d'oxygène contenue dans un échantillon est déterminée à partir de la masse d'eau dégagée par la combustion d'une masse connue d'une substance organique.
4. Pour déterminer le nombre de mole d'atomes de chaque élément contenu dans une substance organique on doit connaître seulement les résultats de l'analyse qualitative élémentaire.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. L'analyse élémentaire quantitative d'une substance permet de déterminer:
 - a) la masse molaire de cette substance;
 - b) la nature des éléments qui constituent cette substance;
 - c) le nombre de mole d'atomes de chaque élément contenu dans cette substance.
2. La somme des masses des éléments constitutifs d'un échantillon d'une substance est:
 - a) supérieure à la masse de l'échantillon analysé;
 - b) inférieure à la masse de l'échantillon analysé;
 - c) égale à la masse de l'échantillon analysé aux erreurs d'expérience près.
3. Pour déterminer la formule brute d'une substance il suffit de connaître:
 - a) les résultats de l'analyse élémentaire qualitative de la substance;
 - b) les résultats de l'analyse élémentaire quantitative de la substance;
 - c) la masse molaire et les résultats de l'analyse élémentaires qualitative et quantitative de la substance.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n°1

La combustion d'un échantillon de 0,084 g d'un composé ne contenant que du carbone et de l'hydrogène a donné une augmentation de masse d'un flacon laveur à l'eau de chaux de 0,265 g et du flacon laveur à l'acide sulfurique concentré de 0,106 g.

1. Calculer la masse de carbone et la masse d'hydrogène contenues dans l'échantillon.
2. Calculer le pourcentage massique de chaque élément.

Exercice n°2

On considère un composé organique (A) ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. La combustion complète d'un échantillon de (A) de masse m égale à 0,373 g a donné 0,886 g d'un gaz qui trouble l'eau de chaux et 0,453 g d'eau.

1. Calculer les masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans l'échantillon.
2. Déterminer la formule brute de (A) sachant que sa masse molaire est égale à $74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°3

La composition en masse du camphre est : 78.9 % de carbone, 10.5 % d'hydrogène et 10.5 % d'oxygène. Déterminer sa formule brute sachant que sa masse molaire est égale à $152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°4

La composition en masse d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène a donné les résultats suivants : 40,6 % de carbone ; 8,47 % d'hydrogène et 23,7 % d'azote.

Déterminer sa formule brute sachant que sa masse molaire est égale à $59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n° 5

1. Etablir la relation qui permet de calculer la masse molaire d'un composé gazeux à partir de sa densité.

On rappelle que la densité d d'un gaz par rapport à l'air est égale à :

$$d = \frac{\text{masse d'un volume de ce gaz}}{\text{masse d'un même volume d'air}}$$

Les masses sont déterminées dans les mêmes conditions de température et de pression.

2. Calculer la masse molaire d'un composé gazeux dont la densité est égale à 2,83.

La masse volumique de l'air est égale à $1,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice n° 6

La composition en masse d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a donné les résultats suivants :

52,17 % de carbone ; 13,04 % d'hydrogène et 34,79 % d'oxygène.

La densité de la vapeur de ce composé par rapport à l'air est égale à 1,58.

1. Déterminer la masse molaire de ce composé.
2. En déduire sa formule brute.

Exercice n° 7

L'analyse quantitative d'un hydrocarbure C_xH_y montre qu'il contient 85,7% de carbone.

1. Calculer le rapport $\frac{y}{x}$.
2. En déduire la formule brute de cet hydrocarbure sachant que sa densité de vapeur par rapport à l'air est $d = 1,93$.
3. Ecrire toutes les formules semi-développées possibles de cet hydrocarbure.

Exercice n° 8

La combustion complète de 10 mL d'un hydrocarbure gazeux nécessite 50 mL d'oxygène et fournit de l'eau et 30 mL de dioxyde de carbone. Les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

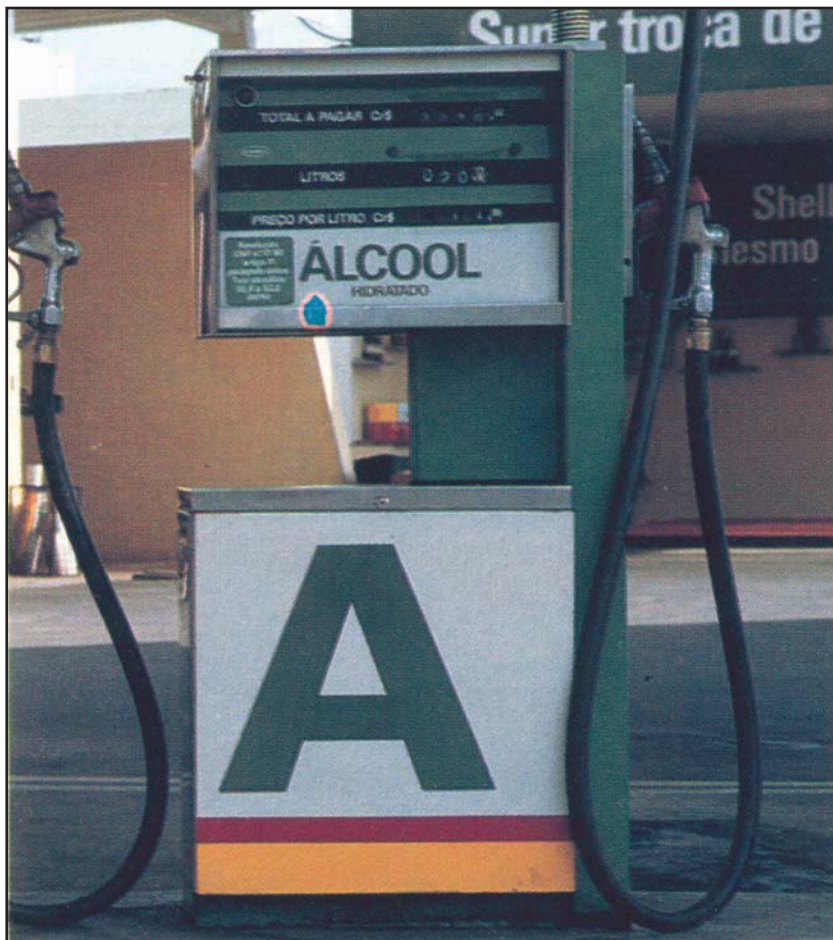
1. Déterminer la formule brute de cet hydrocarbure.
2. Ecrire sa formule semi-développée.

Exercice n° 9

La combustion complète de 0,01 mole d'un composé organique constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène nécessite 1,08 L de dioxygène et donne 1,32 g de dioxyde de carbone et 0,72 g d'eau. Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion.
2. Déterminer la formule brute de ce composé.
3. Ecrire les formules semi-développées des isomères correspondant à cette formule brute.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES



Le carburant "vert" extrait de la canne à sucre est utilisé dans les voitures en remplacement de l'essence préparée à partir de la distillation du pétrole brut.

Quelles sont ses propriétés chimiques ?

A quelle famille de composés organiques appartient-il ?

Plan

- I. PRESENTATION DES ALCOOLS
- II. NOMENCLATURE DES ALCOOLS
- III. CLASSE ET ISOMERIE DES ALCOOLS
- IV. PROPRIETES CHIMIQUES DES ALCOOLS

Exercice résolu
L'essentiel du cours
Exercices d'évaluation

Objectifs

- Nommer un alcool;
- Réaliser des expériences simples communes aux alcools ;
- Réaliser des expériences simples distinctives des trois classes d'alcools ;
- Distinguer un isomère de chaîne d'un isomère de position.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Isomérie

Les composés organiques de même formule brute et de formules semi-développées différentes sont des isomères.

- Règles de nomenclature des alcanes

- 1) Pour trouver le nom d'un alcane, on numérote la chaîne carbonée la plus longue de façon à attribuer aux différentes ramifications les indices les plus faibles.
- 2) Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale détermine le nom de l'alcane.

- Combustion

- 1) La combustion est une oxydation par le dioxygène.
- 2) La combustion complète d'un composé organique donne du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau.

- Oxydation et réduction

- 1) Une oxydation est une transformation qui correspond à un gain d'électron.
- 2) Une réduction est une transformation qui correspond à une perte d'électron.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURÉS

I PRESENTATION DES ALCOOLS

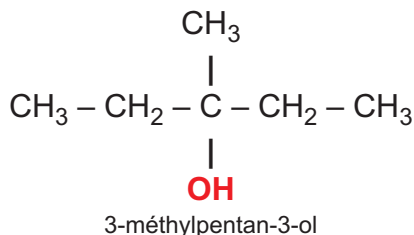
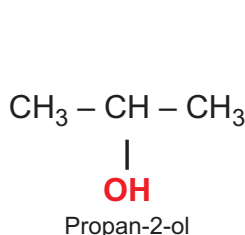
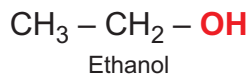
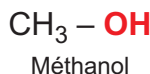
A. Définition

Un alcool est un composé organique oxygéné dont la molécule comporte le groupe hydroxyle -OH lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.

Le groupe hydroxyle -OH confère aux alcools des propriétés chimiques particulières qui définissent la fonction alcool.

La formule générale d'un alcool est de la forme: $R - OH$ où R représente un groupe hydrocarboné. Dans le cas où R est un groupe alkyle ($-C_nH_{2n+1}$), l'alcool est dit alcool aliphatique saturé. Sa formule générale s'écrit alors : $C_nH_{2n+1} - OH$.

Exemples



Remarques

- Une molécule organique peut présenter plusieurs groupes (-OH) on dit alors qu'il s'agit d'un polyalcool.

Exemple : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$
Glycérol

- On se limitera dans ce qui suit à l'étude des propriétés des monoalcools aliphatiques saturés.

B. Quelques propriétés physiques des alcools

A la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, les alcools aliphatiques saturés sont liquides quand la chaîne carbonée contient jusqu'à 12 atomes de carbone. Pour un nombre plus élevé d'atomes de carbone ils sont solides.

La solubilité dans l'eau des alcools aliphatiques saturés diminue lorsque la masse molaire augmente.

Les alcools sont de bons solvants organiques, de ce fait ils sont très utilisés pour la dissolution de plusieurs substances organiques.

Certains alcools sont toxiques, en particulier le méthanol peut provoquer la cécité.

C. Structure des alcools

La caractéristique structurale commune à tous les alcools est la présence du groupe hydroxyle -OH. La figure 1 précise les caractéristiques géométriques de ce groupe -OH.

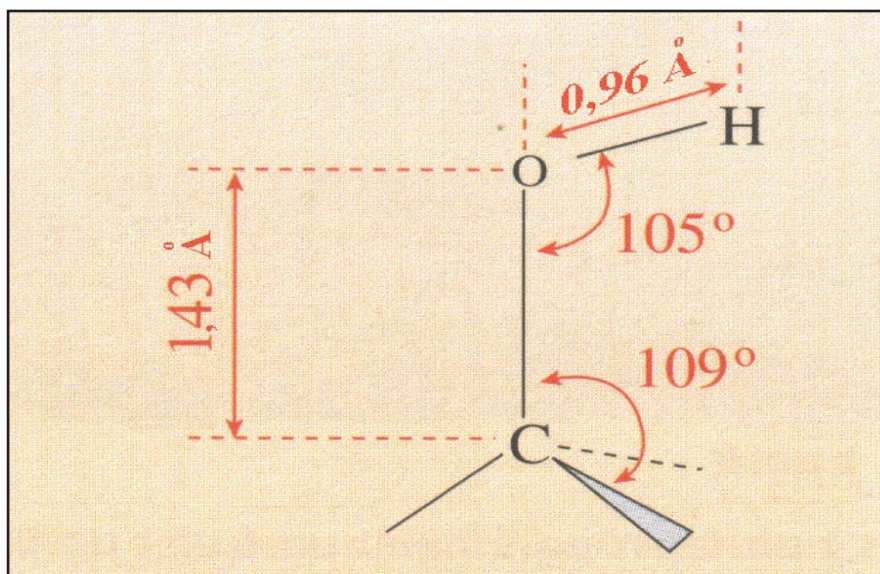


Figure 1. Structure du groupe hydroxyle

Le carbone fonctionnel est tétragonal, il occupe le centre d'un tétraèdre ; de ce fait les quatre atomes qui lui sont directement liés ne sont pas dans un même plan .

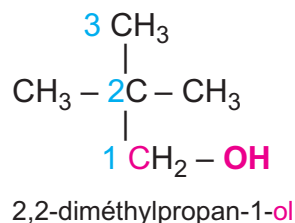
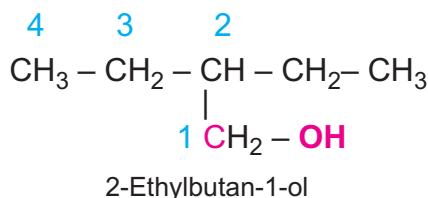
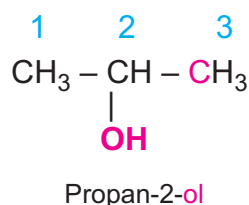
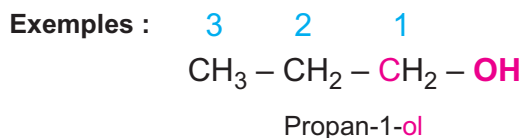
La longueur de la liaison C-O est de 1,43 Å et celle de la liaison simple O-H est de 0,96 Å (1 Angstrom = 1Å = 10⁻¹⁰ m).

II NOMENCLATURE DES ALCOOLS

Le nom d'un l'alcool s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane correspondant par le suffixe "ol". Ce suffixe est précédé de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne principale.

Pour déterminer sans ambiguïté le nom de l'alcool on convient :

- de choisir comme chaîne principale la chaîne linéaire la plus longue contenant le carbone qui porte le groupe -OH ;
- de la numéroté de telle sorte que l'indice de position attribué au groupe -OH soit le plus faible possible;
- d'indiquer s'il y a lieu la nature et la position des groupements greffés sur la chaîne principale.



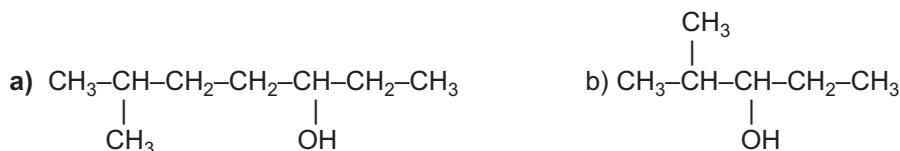
Nous pouvons remarquer que :

- le chiffre qui figure au début du nom de l'alcool est l'indice de position de la ramification ;
- le chiffre introduit dans le nom de l'alcool est l'indice de position du groupe hydroxyle -OH.

Exercice d'entraînement

Enoncé

1. Donner le nom des alcools suivants :

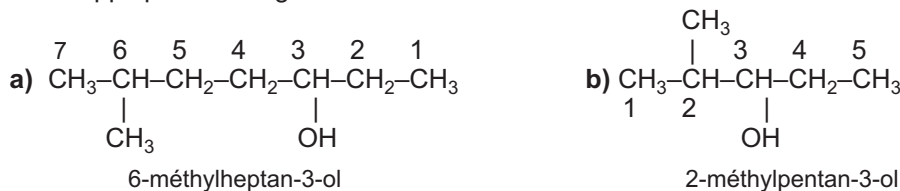


2. Ecrire la formule semi développée de chacun des alcools suivants :

- a) 2,4,4-triméthylpentan-2-ol; b) 4-méthylhexan-3-ol.

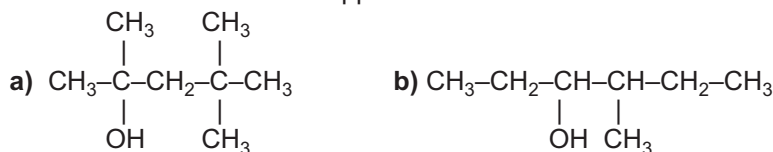
Solution

1. En appliquant les règles de nomenclature on obtient les noms suivants :



Pour le composé **b** il est incorrect de proposer comme nom le 4-méthylpentan-3-ol car le groupe méthyle n'a pas l'indice le plus faible. Il est à signaler que dans les deux cas le groupe -OH est en position 3.

2. Les formules semi développées des alcools sont:



III CLASSES ET ISOMERIE DES ALCOOLS

A. Les trois classes d'alcool

Les alcools peuvent être répartis en trois classes définies selon le nombre d'atomes d'hydrogène portés par le carbone fonctionnel.

A.1 Les alcools primaires

Ce sont les alcools dont le carbone qui porte le groupe -OH est lié au moins à deux atomes d'hydrogène.

Leur formule générale est : $R-CH_2-OH$ où R est un groupe hydrocarboné (appelé aussi groupe alkyle) ou un atome d'hydrogène.

Exemples :



Méthanol



Ethanol



Butan -1- ol

La figure 2 donne une représentation spatiale du butan-1-ol par un modèle éclaté.

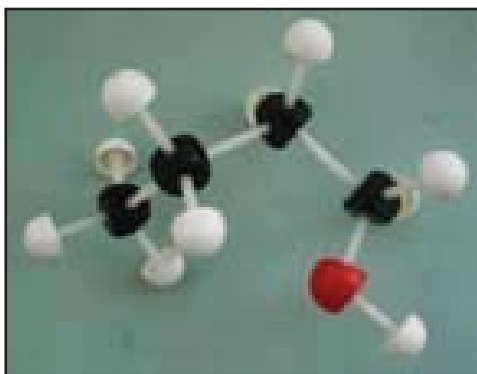
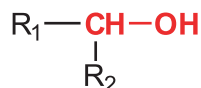


Figure 2. Modèle éclaté du butan-1-ol

A.2 Les alcools secondaires

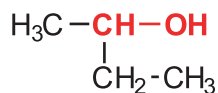
Ce sont les alcools dont le carbone qui porte le groupe -OH est lié à un seul atome d'hydrogène.

La formule générale de ces alcools est :

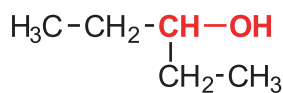


R_1 et R_2 sont des groupes hydrocarbonés qui peuvent être identiques ou différents.

Exemples :



Butan-2-ol



Pentan-3-ol

La figure 3 donne une représentation spatiale du butan-2-ol par un modèle éclaté.

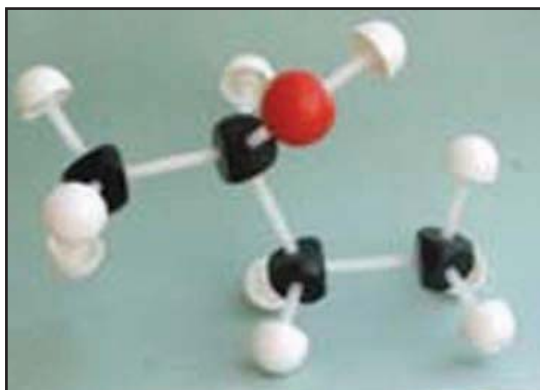
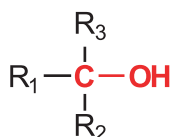


Figure 3. Modèle éclaté du butan-2-ol

A.3 Les alcools tertiaires

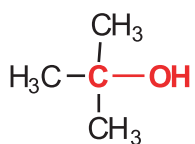
Ce sont les alcools dont le carbone qui porte le groupe -OH n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

La formule générale de ces alcools est :

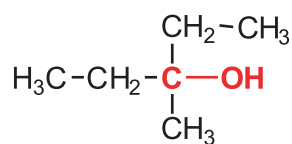


R_1 , R_2 et R_3 sont des groupes hydrocarbonés qui peuvent être identiques ou différents.

Exemples :



2-méthylpropan-2-ol



3-méthylpentan-3-ol

La figure 4 donne une représentation spatiale du 2-méthylpropan-2-ol par un modèle éclaté.

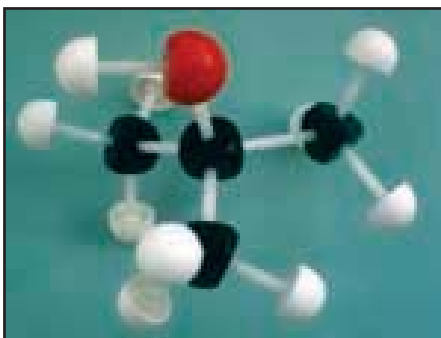


Figure 4. Modèle éclaté du 2-méthylpropan-2-ol

B. Isomérisation des alcools

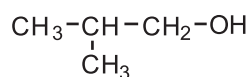
B.1 Les isomères de chaîne

Les isomères de chaîne sont des composés organiques de même formule brute qui présentent le même groupe -OH greffé sur des chaînes carbonées de nature différente. L'indice de position du groupe -OH est le même pour ces dérivés isomères.

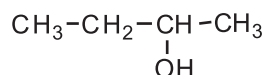
Exemples :



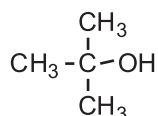
(a): butan-1-ol



(c): 2-méthylpropan-1-ol



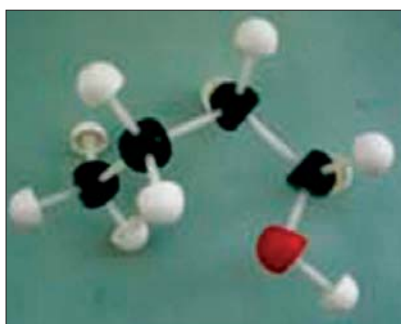
(b): butan-2-ol



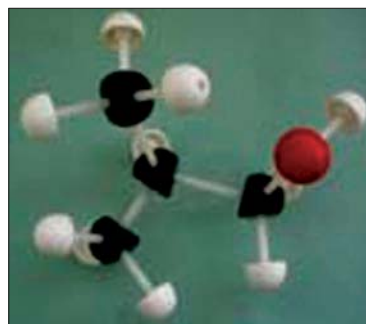
(d): 2-méthylpropan-2-ol

Les composés (a), (b), (c) et (d) sont des composés isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Les composés (a) et (c) sont des isomères de chaîne car ils ont le même groupe hydroxyle à la même position (il est porté par le carbone numéro 1) et des chaînes carbonées différentes (pour (a) la chaîne carbonée est linéaire, pour (c) elle est ramifiée) (fig.5).

Les composés (b) et (d) (fig.6) sont aussi des isomères de chaîne car ils ont le même groupe hydroxyle porté par le carbone numéro 2 et des chaînes carbonées différentes.

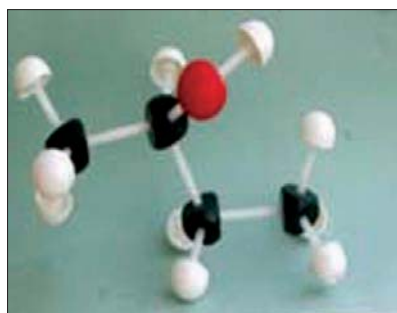


(a)

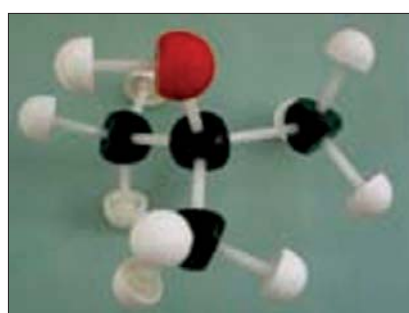


(c)

Figure 5. Modèles éclatés du butan-1-ol (a) et du 2-méthylpropan-1-ol (c)



(b)



(d)

Figure 6. Modèles éclatés du butan-2-ol (b) et du 2-méthylpropan-2-ol (d)

B.2 Les isomères de position

Les isomères de position sont des composés organiques ayant la même chaîne carbonée et des indices de position différents pour le groupe -OH.

Exemples :

Les composés (a) et (b) sont des isomères de position car ils ont la même chaîne carbonée et sont différents l'un de l'autre par la position du groupe -OH (fig.7). Il en est de même pour les composés (c) et (d) (fig.8).

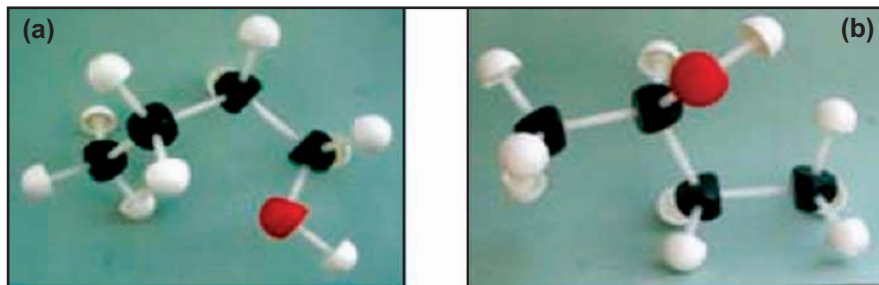


Figure 7. Modèles éclatés du butan-1-ol (a) et du butan-2-ol (b)

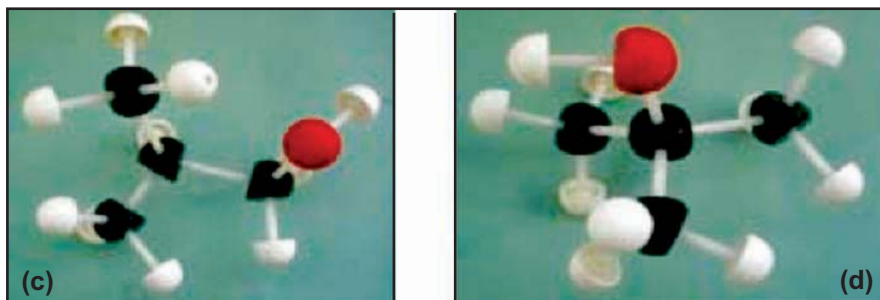
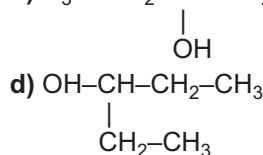
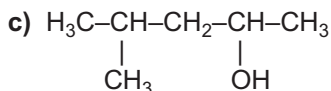
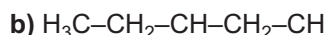


Figure 8. Modèles éclatés du 2-méthylpropan-1-ol (c) et du 2-méthylpropan-2-ol (d)

Exercice d'entraînement

Enoncé

On considère les alcools suivants :



Indiquer :

1. les composés isomères ;
2. les composés isomères de chaîne ;
3. les composés isomères de position.

Solution

1. Les composés (a) et (d) sont isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Il en est de même pour les composés (b) et (c) dont la formule brute est $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.
2. Les composés (a) et (d) sont des isomères de chaîne car l'indice de position du groupe -OH est le même pour les deux dérivés isomères et les chaînes carbonées sont différentes.
3. Les composés (b) et (c) sont des isomères de position car l'indice de position du groupe -OH est différent pour les deux dérivés isomères et les chaînes carbonées sont identiques.

IV PROPRIETES CHIMIQUES DES ALCOOLS

A. Réaction de combustion des alcools

A.1 Combustion de l'éthanol

A.1.a Expérience et observation

Placer 1 à 2 mL d'éthanol C_2H_5OH dans une soucoupe en verre ou dans un bêcher en verre pyrex. Enflammer l'alcool à l'aide d'une allumette et présenter un verre à pied au dessus de la flamme.

Noter la formation de gouttelettes d'eau sur les parois du verre à pied (fig.9a).

Quand la combustion est terminée, ajouter quelques millilitres d'eau de chaux dans le verre et agiter: l'eau de chaux se trouble immédiatement (fig.9b).

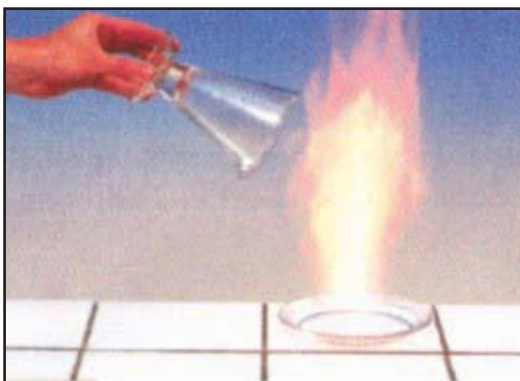


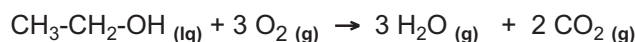
Figure 9a. Réaction de combustion de l'éthanol



Figure 9b. Test à l'eau de chaux

A.1.b Interprétation

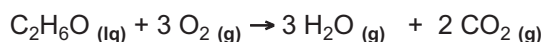
Le gaz qui trouble l'eau de chaux est le dioxyde de carbone CO_2 . Il trouble l'eau de chaux par suite de la précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$. La combustion de l'éthanol C_2H_5OH produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone CO_2 . L'équation chimique de la réaction de combustion est :



Il s'agit donc d'une réaction de destruction de la chaîne carbonée.

Remarques

- a) Pour éviter tout accident il faut réaliser l'expérience sur une très faible quantité d'éthanol et de tenir le verre à pied à l'aide d'une pince en bois.
- b) L'équation chimique de la réaction de combustion peut être écrite en utilisant la formule brute de l'éthanol à la place de la formule semi développée:



- c) La combustion d'un alcool est une oxydation par le dioxygène. Il s'agit d'une réaction exothermique.
- d) La réaction de combustion est complète si elle donne du dioxyde de carbone et de l'eau; elle est incomplète si elle produit du carbone et de l'eau.

A.2 Généralisation

Des expériences similaires montrent que la combustion complète des alcools conduit à la formation du dioxyde du carbone et de l'eau selon :



B. Oxydation ménagée des alcools

B.1 Cas des alcools primaires

B.1.a Oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air

α. Expérience et observation

Introduire dans un bécher quelques millilitres d'éthanol. Recouvrir le bécher d'une plaque de liège traversée par un tube de verre (pour créer un effet de cheminée). Chauffer modérément l'éthanol au moyen d'une plaque chauffante. Au moment où l'ébullition du liquide commence à se produire, introduire par la cheminée une spirale de cuivre décapée et chauffée au rouge et la maintenir au dessus du liquide (fig.10).

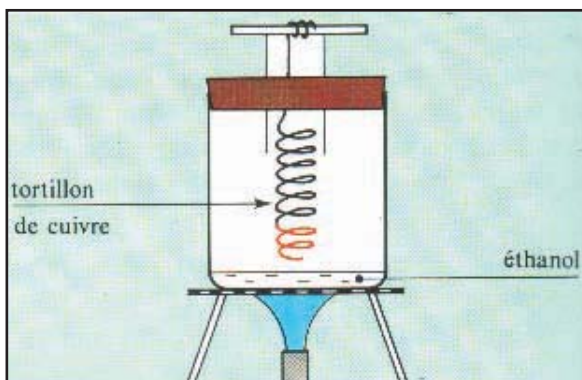


Figure 10. Réaction d'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air

Préparation du réactif de Schiff

Dissoudre 0,01 g de fuschine et 0.18 g de bisulfite de sodium dans 10 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 0.2 mL d'acide chlorhydrique concentré. Conserver la solution dans un flacon brun à l'abri de la lumière.

L'incandescence du fil de cuivre se poursuit et une odeur de pomme se répand. Un papier imbibé de réactif de Schiff, présenté au sommet de la cheminée, rosit et un papier indicateur de pH humidifié rougit.

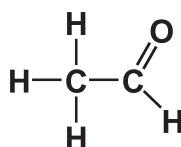
β. Interprétation

Le gaz entourant la spirale de cuivre contient du dioxygène O_2 et des vapeurs d'éthanol C_2H_5OH . L'incandescence du fil de cuivre, persiste car il se produit à son contact une réaction exothermique qui élève la température.

L'odeur de pomme et la teinte rose du réactif de Schiff caractérisent la formation d'un produit nouveau:

l'éthanal dont la formule brute est C_2H_4O .

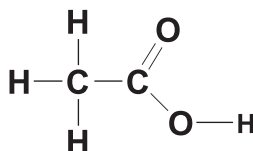
La formule développée de l'éthanal est :



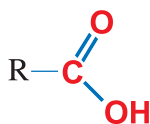
L'éthanal appartient à la famille des aldéhydes de formule générale $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$

La teinte rouge du papier indicateur de pH caractérise la présence d'un acide: l'acide éthanóïque dont la formule brute est $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

La formule développée de l'acide éthanóïque est :

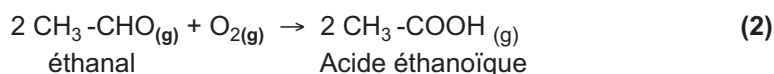
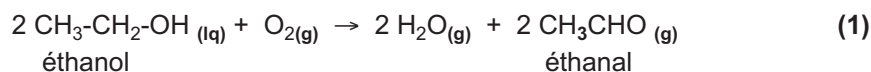


L'acide éthanóïque appartient à la famille des acides carboxyliques de formule générale



qu'on peut écrire sous la forme $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$ ou $\text{R}-\text{COOH}$.

Les équations chimiques à considérer sont:



Remarques

En fait les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément, en d'autres termes une partie de l'éthanal formé par la réaction (1) est oxydée par le dioxygène en acide éthanóïque CH_3COOH .

Donc l'oxydation de l'éthanol en acide éthanóïque peut être considérée comme se produisant en deux étapes (1) et (2).

Par ailleurs l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, l'éthanal CH_3CHO et l'acide éthanóïque CH_3COOH présentent une chaîne carbonée à deux atomes de carbone (**fig.11**) : en conséquence l'oxydation ménagée des alcools ne détruit pas la chaîne carbonée contrairement aux réactions de combustion.

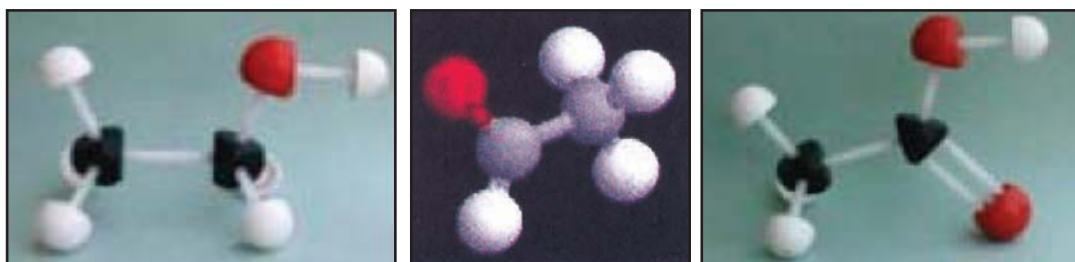


Figure 11. Représentation de l'éthanol, de l'éthanal et de l'acide éthanóïque par les modèles moléculaires

B.1.b Oxydation du butan-1-ol par le permanganate de potassium en milieu acide

α. Première expérience et observation

Dans un tube à essais contenant 1 mL de butan-1-ol C_4H_9OH , ajouter dans l'ordre 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 1 mL d'une solution violette de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Boucher le tube et agiter (**fig.12 a**).

Au bout de quelques temps la solution se décolore (**fig.12 b**).

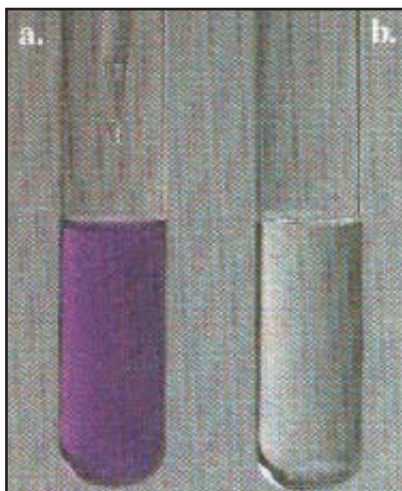


Figure 12. Action du permanganate de potassium sur le butan-1-ol en milieu acide

Préparation de la Liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling est formée par le mélange de volumes égaux des solutions (S_1) et (S_2) suivantes. Le mélange doit être réalisé au moment de l'utilisation de la liqueur de Fehling.

Solution (S_1) : Dissoudre 0,693 g de sulfate de cuivre hydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 10 mL d'eau distillée.

Solution (S_2) : Dissoudre 3,46 g de tartrate double de sodium et de potassium $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ et 1 g de soude dans 10 mL d'eau distillée refroidie.

Partager le contenu du tube à essais en deux portions.

Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Un précipité rouge brique apparaît (**fig.13**).

Ajouter à la deuxième portion quelques gouttes du réactif de Tollens, un miroir d'argent apparaît

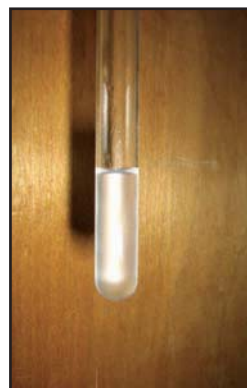


Figure 13. Tests d'identification des aldéhydes :

a) par la liqueur de Fehling

b) par le réactif de Tollens

Préparation du réactif de Tollens

Le réactif de Tollens est constitué du complexe diammine d'argent (I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Il est formé par le mélange de 10 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 0.1 M avec 15 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac 0.1 M. Le mélange doit être réalisé au moment de l'utilisation de ce réactif.

β. Interprétation

La décoloration de la solution prouve que les ions permanganate MnO_4^- (de coloration violette) ont réagi avec le butan-1-ol et ont disparu totalement car ils sont en défaut par rapport à l'alcool.

Le test à la liqueur de Fehling et au réactif de Tollens caractérisent la présence d'un aldéhyde : c'est le butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (fig.14).

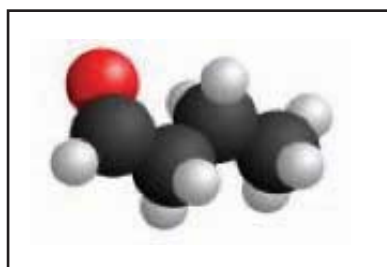
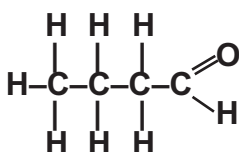
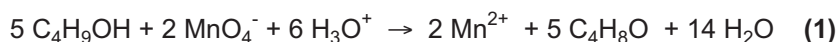
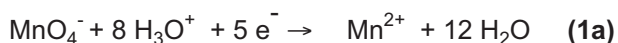


Figure 14. Formule développée et modèle moléculaire du butanal

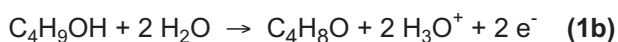
Le butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ est donc oxydé en butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ par l'ion permanganate MnO_4^- qui se réduit en ions Mn^{2+} incolore. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est:



Il est possible de retrouver l'équation chimique (1) en considérant les deux demi équation correspondant aux couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$:



et



En multipliant (1a) par 2 et (1b) par 5 et en additionnant les deux demi équation 2x (1a) et 5x (1b) on obtient l'équation chimique (1) de la réaction d'oxydoréduction précédente.

Remarque

Pour la mise en évidence des aldéhydes nous avons utilisé le réactif de Schiff dans le paragraphe II.A.1 et le réactif de Tollens et la liqueur de Fehling dans le paragraphe II.A.2. Tous ces réactifs sont équivalents et servent à prouver expérimentalement la présence d'aldéhyde parmi les produits de la réaction.

γ. Deuxième expérience et observations

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de butan-1-ol C_4H_9OH , ajouter dans l'ordre 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 10 mL d'une solution violette de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration molaire égale à $0,05\text{ mol.L}^{-1}$. Boucher l'erlenmeyer et agiter. Présenter un papier pH humidifié à l'ouverture de l'erlenmeyer et chauffer modérément le mélange pendant quelques minutes.

Constater que la solution reste violette et que le papier pH se colore en rouge (**fig.15**).

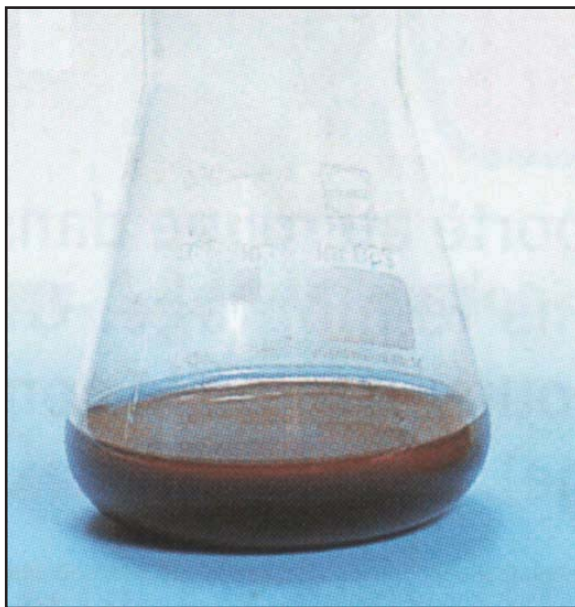


Figure 15. Action du permanganate de potassium sur le butan-1-ol en milieu acide

Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 10 mL de cyclohexane C_6H_{12} . Agiter le mélange et laisser décanter. Récupérer la phase supérieure et la partager en deux portions.

Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Aucun précipité n'apparaît.

Ajouter à la deuxième portion quelques gouttes du réactif de Tollens. Aucune réaction ne se produit.

δ. Interprétation

Dans cette expérience les ions permanganate sont en excès par rapport à l'alcool ; la réaction s'arrête par épuisement du butan-1-ol ce qui explique la persistance de la coloration violette de la solution.

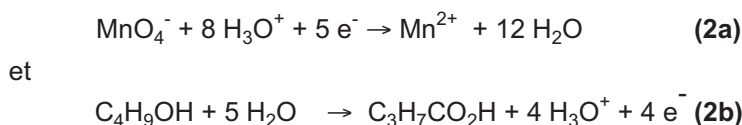
Les tests à la liqueur de Fehling et au réactif de Tollens sont négatifs : l'oxydation du butan-1-ol ne donne pas du butanal C_4H_8O .

Le virage au rouge du papier indicateur de pH caractérise la formation de vapeur d'acide : il s'agit de l'acide butanoïque de formule brute $C_4H_8O_2$ et dont la formule peut être aussi présentée sous la forme $C_3H_7CO_2H$.

L'équation de la réaction d'oxydoréduction est:



Il est possible de retrouver l'équation chimique (2) en considérant les deux demi équation correspondantes aux couples redox MnO_4^-/Mn^{2+} et $C_3H_7CO_2H/C_4H_9OH$ suivantes :



En multipliant la demi équation (2a) par 4 et la demi équation (2b) par 5 et en additionnant les deux demi équation résultantes on obtient l'équation chimique (2) de la réaction d'oxydoréduction précédente.

Remarque

Pour l'écriture de l'équation chimique (2) nous avons envisagé l'oxydation du butan-1-ol par les ions permanganate directement en acide butanoïque $C_3H_7CO_2H$. En fait le butan-1-ol est oxydé d'abord en butanal C_4H_8O [comme pour la réaction (1)] qui à son tour est oxydé en acide butanoïque.

B.1.c Généralisation

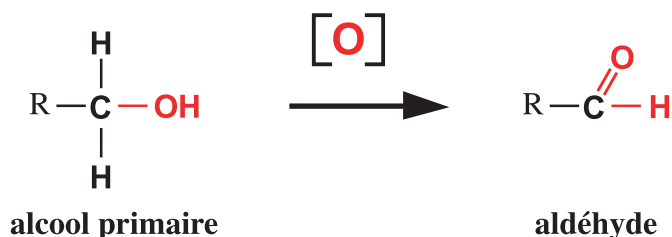
Les résultats des expériences précédentes peuvent être généralisés.

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire $R-CH_2OH$ conduit dans une première étape à un aldéhyde $RCHO$ qui peut être oxydé éventuellement en acide carboxylique $RCOOH$ dans une seconde étape.

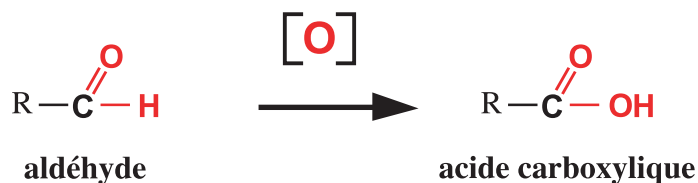
Lorsque l'oxydant est en excès l'alcool est entièrement oxydé en acide carboxylique.

Symboliquement on peut représenter ces transformations par :

Première étape :



Deuxième étape :



B.2 Cas des alcools secondaires

B.2.a Oxydation du butan-2-ol

α. Expérience et observation

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de butan-2-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ajouter dans l'ordre 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 10 mL d'une solution violette de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Boucher l'erlenmeyer et chauffer modérément le mélange pendant quelques minutes.

Constater que la solution reste violette.

Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 10 mL de cyclohexane C_6H_{12} . Agiter le mélange et laisser décanter. Récupérer la phase supérieure et la partager en deux portions.

Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Aucun précipité n'apparaît.

Ajouter quelques gouttes d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H) à la deuxième portion. Un précipité jaune orangé apparaît (**fig.16**).

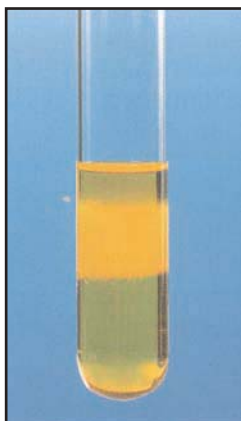


Figure 16. Test à la 2.4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H)

β. Interprétation

Le précipité jaune orangé obtenu avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine caractérise la présence du groupe -C=O qui peut être contenu soit dans un aldéhyde (composé de formule générale $\text{R}_1\text{-COH}$ où R_1 est un groupe hydrocarboné) soit dans une cétone (composé de formule générale $\text{R}_1\text{-CO-R}_2$ où R_1 et R_2 sont des groupes hydrocarbonés). Par contre la liqueur de Fehling permet de caractériser seulement les aldéhydes.

Le test à la liqueur de Fehling est négatif : l'oxydation du butan-2-ol ne donne pas d'aldéhyde.

Le butan-2-ol est oxydé en cétone: c'est la butan-2-one $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ (**fig.17**) qui donne le précipité jaune avec la D.N.P.H. mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

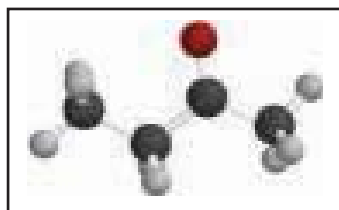
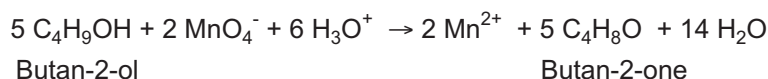


Figure 17. Formule semi développée et modèle moléculaire de la butan-2-one

L'équation de la réaction est:



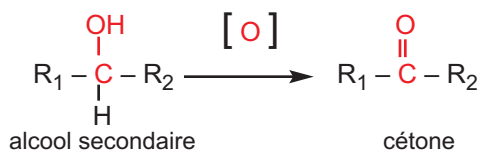
B.2.b Généralisation

Des réactions d'oxydation réalisées avec les alcools secondaires autres que le butan-2-ol conduisent à des résultats similaires à ceux de l'expérience précédente ce qui nous permet de proposer la généralisation suivante.

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire $\text{R}_1\text{-CHOH}$ conduit à la cétone correspondante R_1COR_2 en une seule étape.

$\begin{array}{c} | \\ \text{R}_2 \end{array}$

Symboliquement on peut représenter cette transformation par :



B.3 Cas des alcools tertiaires

B.3.a Essai d'oxydation du 2-méthylpropan-2-ol

α. Expérience et observation

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} , ajouter à l'aide d'une pipette goutte à goutte une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
Constater que la coloration violette persiste dès la première goutte de réactif ajoutée.

β. Interprétation

La persistance de la coloration violette prouve que les ions permanganate n'oxydent pas le 2-méthylpropan-2-ol.

B.3.b Généralisation

Des expériences similaires réalisées avec d'autres alcools tertiaires permettent de confirmer que ces derniers ne subissent pas d'oxydation ménagée.

B.4 Conclusion

Les alcools primaires $\text{R-CH}_2\text{OH}$ sont oxydables en deux étapes: l'alcool est d'abord transformé en **aldéhyde** R-CHO , puis l'aldéhyde est oxydé en **acide carboxylique** $\text{R-CO}_2\text{H}$.

Les alcools secondaires R-CHOHR' sont oxydables en une seule étape en **cétone** R-CO-R' .

Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

La réaction d'oxydation ménagée des alcools peut donc être utilisée pour déterminer la classe d'un alcool.

Remarque

L'oxydation ménagée des alcools peut être réalisée aussi par le dioxygène de l'air ou par un autre oxydant comme le bichromate de dipotassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide.

B.5 Application : l'Ethylotest

L'éthylotest (ou alcootest) est un dispositif utilisé pour détecter la présence éventuelle de vapeurs d'éthanol dans l'air expiré par les personnes ayant consommé du vin ou un produit renfermant de l'éthanol d'une manière générale.

L'éthylotest est formé d'un tube en verre contenant une solution acidifiée de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ imbibant du gel de silice.

Si l'air expiré est chargé de vapeur d'éthanol C_2H_5OH celui-ci est oxydé en acide éthanoïque CH_3COOH et les ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sont réduits en ions chrome (III) Cr^{3+} ce qui provoque un changement de couleur du jaune orangé due à la présence des ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ au vert due à la présence des ions chrome (III) Cr^{3+} (fig.18).



Figure 18 a. Kit de mise en évidence de la présence d'alcool dans le sang



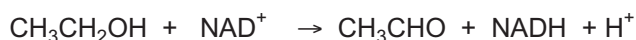
Figure 18 b. Dans le tube le réactif initialement jaune orangé vire au vert en présence d'alcool

B.6 L'oxydation biologique des alcools

Au cours du métabolisme les alcools sont oxydés en aldéhydes correspondants. La réaction catalysée par une enzyme : l'alcool déshydrogénase nécessite la présence d'une coenzyme qui est une substance organique de structure complexe autorisant la transformation de l'alcool en aldéhyde. La plupart des composés appelés vitamines dans le langage courant sont des coenzymes.

Ainsi l'oxydation biologique de l'éthanol CH_3CH_2OH en éthanal CH_3CHO est favorisée par la présence du Nicotinamide Adénine Dinucléotide (souvent symbolisé par NAD^+ pour simplifier) qui à son tour est réduit en NADH qui est la forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide.

L'équation chimique de la réaction d'oxydation biologique de l'éthanol est :



C. Réactions de déshydratation des alcools

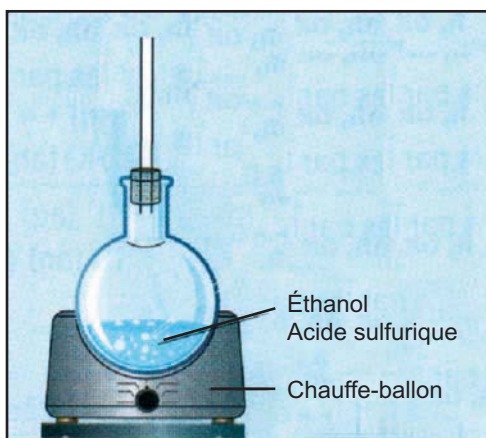
C.1 Déshydratation intermoléculaire

C.1.a Déshydratation de l'éthanol

α. Expérience et observations

Chauffer au moyen d'une plaque chauffante ou d'un chauffe ballon un mélange d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ et d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré à une température voisine de 140°C .

Il se dégage un gaz dont l'odeur est celle de "l'éther des pharmaciens" (**fig.19**).

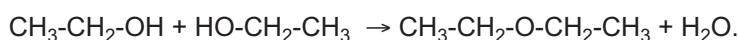


Nota. Pour des raisons de sécurité il est nécessaire d'utiliser une plaque chauffante ou un chauffe ballon car les vapeurs d'éther risquent de s'enflammer si on chauffe avec un bec bunsen.

Figure 19. Déshydratation intermoléculaire de l'éthanol

β. Interprétation

Le gaz qui se dégage est du diéthyloxyde (couramment appelé éther). L'équation chimique de la réaction observée est :



Au cours de cette réaction il y a élimination d'une molécule d'eau. Il s'agit d'une réaction de **déshydratation**. Comme la molécule d'eau est éliminée entre deux molécules d'alcool on dit qu'il s'agit d'une réaction de déshydratation **intermoléculaire**.

Le diéthyloxyde appartient à la famille des éthers de formule générale $\text{R}_1\text{-O-R}_2$.

C.1.b Généralisation

Des expériences similaires réalisées avec d'autres alcools primaires ou secondaires montrent que la réaction de déshydratation intermoléculaire conduit à la formation d'un éther et de l'eau.



Toutefois les alcools primaires donnent beaucoup plus facilement des éthers par déshydratation intermoléculaire que les alcools secondaires ou tertiaires.

C. 2 Déshydratation intramoléculaire

C. 2. a Déshydratation du 2-méthylpropan-2-ol

α. Expérience et observation

Placer du 2-méthylpropan-2-ol dans un ballon muni d'un tube à dégagement terminé à son extrémité par un autre tube contenant de l'oxyde d'aluminium (ou alumine) Al_2O_3 préalablement chauffé vers 350°C environ par une résistance électrique et muni d'un second tube à dégagement qui plonge dans un flacon contenant de l'eau de brome. Chauffer le ballon au moyen d'un chauffe ballon pour provoquer l'évaporation de l'alcool par ébullition.

Le gaz qui se dégage décolore progressivement la solution d'eau de brome (**fig.20**).

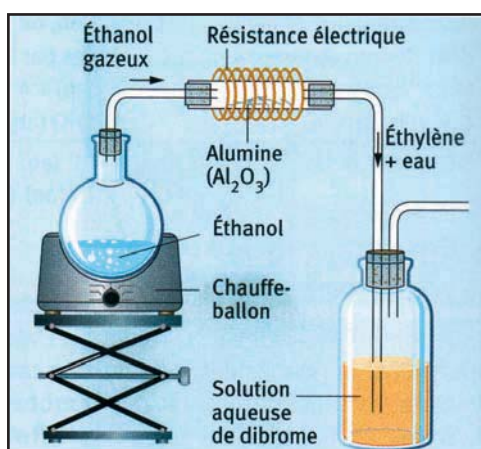


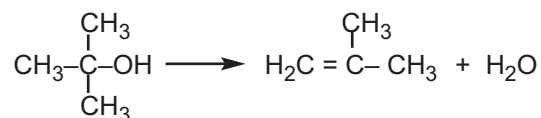
Figure 20. Déshydratation intramoléculaire du 2-méthylpropan-2-ol.

Nota. Pour des raisons de sécurité il est nécessaire d'utiliser une plaque chauffante ou un chauffe ballon car les vapeurs d'alcool risquent de s'enflammer si on chauffe avec un bec bunsen.

Le dibrome est un produit toxique il doit être manipulé sous la hotte.

β. Interprétation

Le gaz qui décolore la solution d'eau de brome est le 2-méthylpropène obtenu par déshydratation du 2-méthylpropan-2-ol. L'équation chimique de la réaction est :



Dans ce cas l'atome d'hydrogène et le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ qui s'éliminent se trouvent dans la même molécule. Il s'agit d'une réaction de **déshydratation intramoléculaire**.

Le 2-méthylpropène appartient à la famille des éthènes car la chaîne carbonée renferme une double liaison carbone-carbone.

Remarque

La décoloration de l'eau de brome est due à la réaction d'addition du dibrome sur la double liaison du 2-méthylpropène.

C.2.b Généralisation

Des expériences similaires réalisées avec d'autres alcools tertiaires montrent que la réaction de déshydratation intramoléculaire conduit à la formation d'un éthène et de l'eau.

D. Réaction des alcools avec les acides halogénés

D.1 Réaction avec l'acide chlorhydrique

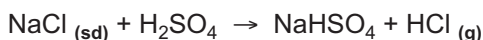
D.1.a Expérience et observation

Introduire dans un ballon, 10 mL d'éthanol pur (éthanol absolu) et 10 g environ de chlorure de sodium. Chauffer le contenu du ballon à 60°C et ajouter, à l'aide d'une pipette munie d'une propipette, goutte à goutte une solution concentrée d'acide sulfurique.

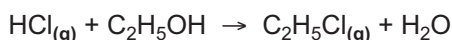
Après quelques minutes, présenter une bûchette allumée à l'ouverture du ballon. Constater la formation d'une flamme de coloration verte.

D.1.b Interprétation

L'acide sulfurique réagit avec le chlorure de sodium pour donner naissance au chlorure d'hydrogène gaz selon l'équation chimique:



La formation de la flamme verte prouve la formation d'un nouveau composé: le chlorure d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ selon :

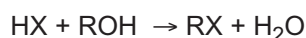


Remarque

L'expérience décrite ci-dessus doit être menée avec beaucoup de précaution car elle nécessite la préparation du chlorure d'hydrogène gaz qui est très toxique. Il faut réaliser l'expérience sous la hotte en évitant les fuites de gaz.

D.2 Généralisation

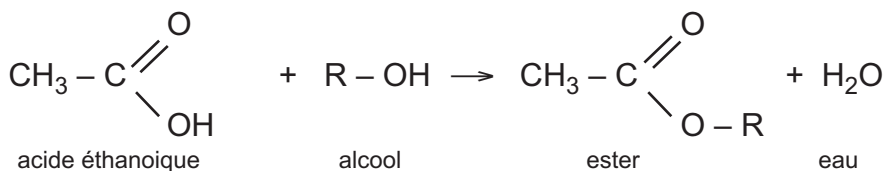
Des expériences similaires montrent que les alcools réagissent dans des conditions opératoires appropriées avec les hydracides halogénés HX (ou X est un halogène) pour donner de l'eau et un halogénure d'alkyle. L'équation chimique de la réaction est :



E. Réaction des alcools avec l'acide éthanoïque : estérification

E.1 Réaction d'estérification

Un alcool réagit avec l'acide éthanoïque dans des conditions appropriées pour donner de l'eau et un ester selon la réaction d'équation chimique :



Cette réaction qui permet d'avoir un ester est appelée **estérification**.

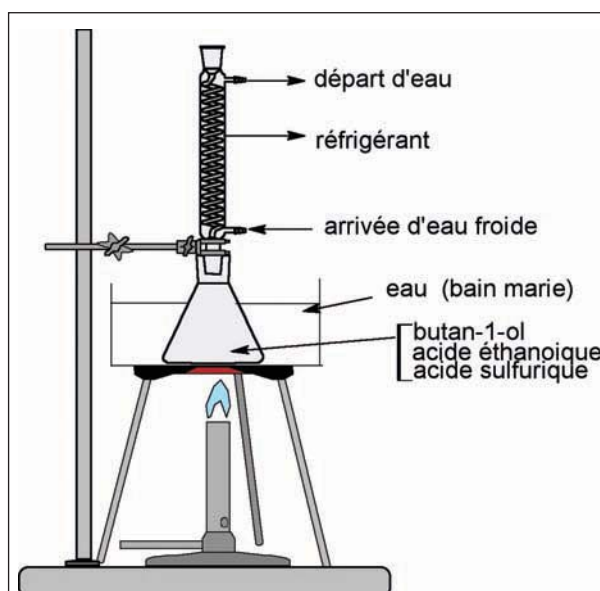
E.2 Etude de la réaction d'estérification

E.2.a Exemple : estérification du butan-1-ol par l'acide éthanique

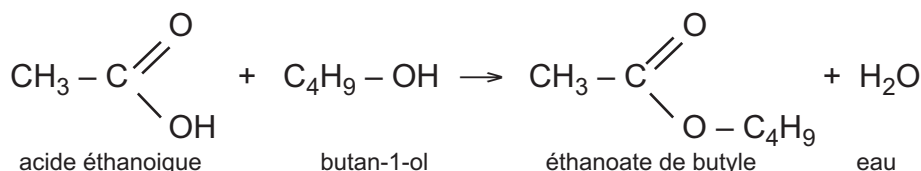
Introduire dans un ballon 10 mL de butan-1-ol, 6 mL d'acide éthanique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Adopter un réfrigérant à l'orifice du ballon et mettre celui-ci dans un bain marie puis chauffer jusqu'à ébullition.

Maintenir le chauffage à ébullition pendant une heure et verser ensuite le contenu du ballon dans un récipient contenant de l'eau froide. Observer la formation de deux phases. La phase organique, au dessus, contient l'ester formé : l'éthanoate de butyle dont l'odeur rappelle celle de banane.



L'équation de la réaction d'estérification s'écrit :

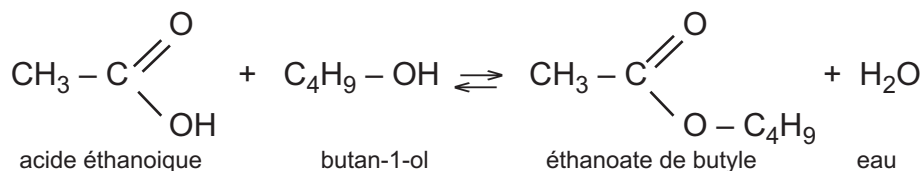


E.2.b Caractères de la réaction d'estérification

L'étude de l'évolution de la réaction d'estérification au cours du temps effectuée par des dosages à intervalles de temps réguliers de l'acide éthanique présent dans le milieu réactionnel par exemple, montre que la quantité de ce réactif diminue en même temps que la quantité d'ester formée augmente, puis, au bout d'un certain temps les quantités de réactifs (acide et alcool) et de produits (ester et eau) restent constantes.

Les résultats obtenus permettent de conclure que la réaction d'estérification est **lente et limitée** par la réaction d'**hydrolyse** de l'ester formé. En effet une étude expérimentale, conduite comme celle de l'estérification, montre qu'un mélange initial d'ester et d'eau, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, réagit pour donner l'alcool et l'acide. La réaction d'hydrolyse réalisée est, comme l'estérification, lente et limitée.

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse sont deux réactions inverses l'une de l'autre, on peut les représenter par une seule équation chimique écrite avec une double flèche :

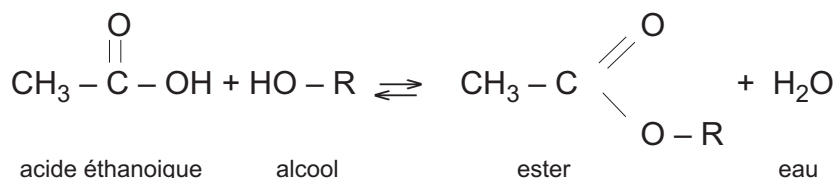


L'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans le mélange réactionnel initial accélère la réaction d'estérification ou d'hydrolyse, sans modifier son état final. L'acide sulfurique est un catalyseur. La réaction est catalytique.

Une étude quantitative montre que la température, comme le catalyseur, accélère aussi la réaction d'estérification ou d'hydrolyse, sans changer son état final.

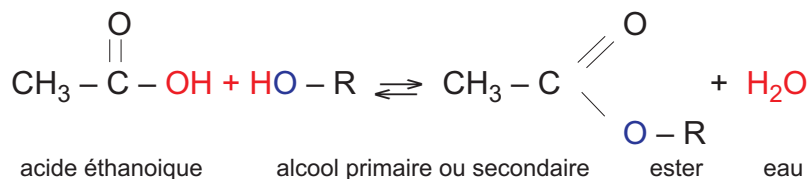
Nota : Un catalyseur est une entité chimique qui, même en faibles proportions, accélère une réaction possible spontanément en son absence, sans être consommé par cette réaction.

Dans le cas général, l'estérification d'un alcool R - OH par l'acide éthanique donne, selon une réaction lente et limitée, un ester et de l'eau. L'équation de la réaction s'écrit :

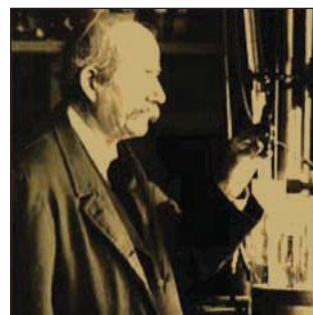


Remarques :

1. L'expérience montre que l'utilisation de l'isotope 18 de l'oxygène, dit atome traceur, dans un alcool primaire ou secondaire estérifié avec l'acide éthanique donne de l'eau qui ne renferme pas cet oxygène. Le mécanisme réactionnel est donc le suivant :



2. L'étude complète de l'estérification de l'éthanol par l'acide éthanique a été faite pour la première fois, vers 1860, par Marcellin Berthelot (1827 - 1907) et son élève Péan de Saint-Gilles (1832 - 1863). Ils ont observés que la température du mélange reste constante au cours de l'estérification, ce qui leur a permis de déduire le caractère athermique de la réaction. Des méthodes de mesure actuelles, très sensibles, ont montré que la réaction est très légèrement exothermique.



Marcellin Berthelot

Exercice résolu

Enoncé

On dispose de deux monoalcools saturés **(A)** et **(B)** de masse molaire égale à 74 g.mol^{-1} . Par oxydation ménagée avec du permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide, l'alcool **(A)** donne un produit **(A1)** et l'alcool **(B)** donne un produit **(B1)**. Les composés **(A1)** et **(B1)** donnent un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H.). Seul le composé **(A1)** réagit avec le réactif de Shciff.

1. Donner la formule brute des alcools **(A)** et **(B)**.
2. Déterminer les classes des alcools **(A)** et **(B)**.
3. Trouver les formules semi-développées possibles pour les alcools **(A)** et **(B)** et donner leur nom.
4. En déduire les formules semi-développées possibles des produits d'oxydation **(A1)** et **(B1)**. Déterminer le nom de chacun de ces composés.
5. La déshydratation intramoléculaire de l'alcool **(A)** conduit au but-1-ène.
 - a) Identifier l'alcool **(A)**.
 - b) Ecrire l'équation chimique de la réaction de déshydratation.
6. Trouver la formule semi-développée de l'alcool **(C)** isomère de **(A)** et qui résiste à l'oxydation ménagée par le permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
- Exploiter la formule générale des alcanes pour déterminer la formule générale des alcools aliphatiques saturés.	<p>1. La formule brute d'un alcool aliphatique saturé dérive de celle de l'hydrocarbure saturé correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement hydroxyle OH. La formule brute d'un hydrocarbure saturé est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; en conséquence la formule brute de l'alcool correspondant est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.</p> <p>Si M désigne la masse molaire des alcools (A) ou (B) on a :</p> $M = 12n + 2n + 2 + 16 \quad n = \frac{M-18}{14} .$ <p>D'où $n = 4$.</p> <p>Les deux alcools (A) et (B) ont pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.</p>

La 2,4-D.N.P.H réagit aussi bien avec les aldéhydes qu'avec les cétones.

- Le réactif de Schiff permet de mettre en évidence seulement les aldéhydes.

- Appliquer les règles de nomenclature des alcools.

- Pour trouver le nom d'un aldéhyde utiliser les règles de nomenclature présentées pour les alcools en remplaçant le préfixe "ol" par "al".

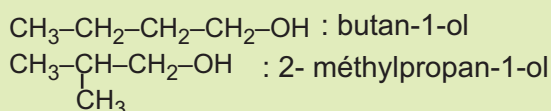
- Pour trouver le nom d'une cétone utiliser les règles de nomenclature présentées pour les alcools en remplaçant le préfixe "ol" par "one".

2. Pour déterminer la classe des alcools (**A**) et (**B**) on procède à leur oxydation ménagée et on détermine à l'aide des tests à la 2,4-D.N.P.H et au réactif de Schiff la nature de la fonction organique présente dans les produits (**A1**) et (**B1**) obtenus.

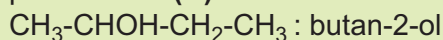
Le composé (**A1**) réagit avec la 2,4-D.N.P.H et le réactif de Schiff : le composé (**A1**) est un aldéhyde donc l'alcool (**A**) est un alcool primaire.

Le composé (**B1**) réagit avec la 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff: le composé (**B1**) est une cétone donc l'alcool (**B**) est un alcool secondaire.

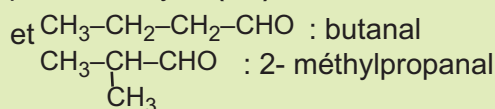
3. Les formules semi développées possibles pour l'alcool (**A**) sont :



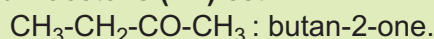
La seule formule semi développée possible pour l'alcool (**B**) est:



4. Les formules semi développées possibles pour l'aldéhyde (**A1**) sont:

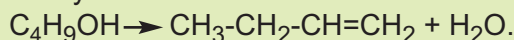


La seule formule semi développée possible pour l'acétone (**B1**) est:

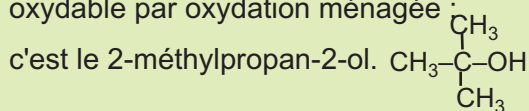


5. a) Puisque le produit de la déshydratation est un alcène à chaîne linéaire l'alcool est aussi à chaîne linéaire : il s'agit du butan-1-ol dont la formule semi-développée est : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$.

b) L'équation chimique de la réaction de déshydratation est :



6. A la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ correspond un seul alcool tertiaire non oxydable par oxydation ménagée :



FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CLASSE D'UN ALCOOL

I BUT

Déterminer la classe d'un alcool par recours à la réaction d'oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide.

II EXPERIENCE

Dans trois tubes à essais numérotés I, II et III sont introduits dans un ordre aléatoire environ 1 mL de butan-1-ol, de butan-2-ol et de 2-méthylpropan-2-ol. Verser ensuite dans chaque tube environ 10 mL d'une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement tiédie et 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} . Homogénéiser le mélange à l'aide d'un agitateur en verre. La coloration violette disparaît dans deux tubes et persiste dans l'autre.

Ajouter au contenu de chaque tube 10 mL de cyclohexane et agiter vigoureusement chaque mélange.

Laisser décanter et récupérer les phases organiques supérieures numérotées I', II' et III'.

Fractionner chaque phase organique en trois portions et tester chacune de ces portions à la D.N.P.H, au réactif de Schiff et au réactif de Tollens.

III EXPLOITATION DES RESULTATS

1. Compléter le tableau suivant en indiquant si le test réalisé est positif ou négatif.

Phase organique	I'	II'	III'
Test à la D.N.P.H			
Test au réactif de Schiff			
Test au réactif de Tollens			

Préciser pour chaque test la coloration observée.

2. Identifier la classe de chaque alcool et associer à chaque tube à essais l'alcool qu'il renferme.

3. Ecrire l'équation chimique de la réaction globale d'oxydoréduction observée.

L'essentiel du cours

- Un alcool est un composé dont la molécule comporte le **groupe hydroxyle -OH** lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.
- Pour nommer un alcool il faut numéroter la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe hydroxyle de telle sorte que le groupe - OH soit porté par le carbone de plus faible indice.
- Il existe trois classes d'alcools: les alcools primaires, les alcools secondaires et les alcools tertiaires.
- La combustion complète des alcools donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
- L'oxydation ménagée des alcools primaires peut se faire en deux étapes. L'alcool est d'abord transformé en aldéhyde qui à son tour est oxydé en acide carboxylique.
- L'oxydation ménagée des alcools secondaires se fait en une seule étape et conduit à une cétone.
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.
- La déshydratation intermoléculaire d'un alcool primaire ou secondaire conduit à un éther et de l'eau.
- La déshydratation intramoléculaire d'un alcool conduit à un éthène et de l'eau.
- Les alcools réagissent avec les hydracides halogénés HX (où X est un halogène) pour donner de l'eau et un chlorure d'alkyle.
- Les alcools réagissent avec l'acide éthanoïque, pour donner de l'eau et un ester. La réaction est une estérification. Elle est lente et limitée.

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Donner la formule générale d'un alcool aliphatique saturé.
2. Préciser le groupe caractéristique des alcools.
3. Pour nommer un alcool doit-on numéroter la chaîne carbonée la plus longue ou la chaîne carbonée la plus longue comportant le groupe hydroxyle ?
4. Pour caractériser la présence d'un aldéhyde doit-on utiliser la 2,4-D.N.P.H ou le réactif de Schiff ?
5. L'oxydation ménagée des alcools secondaires conduit-elle à un aldéhyde ?
6. La déshydratation d'un alcool forme-t-elle toujours un éthène ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. Le groupe $-\text{CO}_2\text{H}$ caractérise un alcool.
2. La formule générale d'un alcool aliphatique secondaire est de la forme $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$.
3. La 2,4-D.N.P.H permet de caractériser seulement la présence des aldéhydes.
4. L'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire conduit à une cétone.
6. Les alcools primaires sont oxydables directement en acide carboxylique.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. La combustion complète d'un alcool donne:
 - a) un aldéhyde et de l'eau,
 - b) une cétone et de l'eau,
 - c) de l'eau et du gaz carbonique.
2. La déshydratation intermoléculaire est une réaction:
 - a) d'enlèvement de l'eau à partir d'une seule molécule d'alcool,
 - b) d'enlèvement de l'eau à partir de deux molécules d'alcool,
 - c) d'addition d'eau sur un éthène.
3. L'acide butyrique ou butanoïque peut être obtenu par oxydation ménagée du
 - a) butan-1-ol;
 - b) 2-méthylbutan-1-ol;
 - c) 2-méthylpropanal;
4. La déshydratation intramoléculaire du pentan-2-ol conduit:
 - a) à un éther;
 - b) au pent-1-yne;
 - c) au pent-2-ène.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

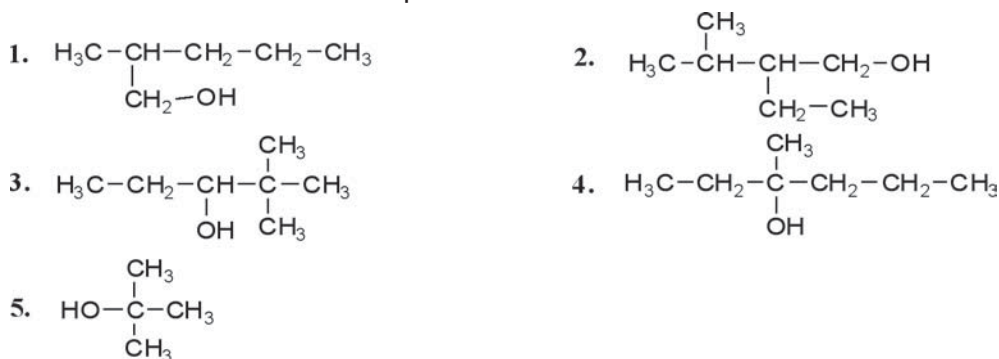
Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Exercice 1

Donner la formule semi-développée et le nom des alcools aliphatiques isomères de formule brute $C_5H_{12}O$.

Exercice 2

Donner le nom des alcools suivants et préciser leur classe.



Exercice 3

Ecrire la formule semi-développée des alcools suivants en précisant leur classe.

1. 3-méthylbutan-2-ol.
2. 3,4,4-triméthylpentan-2-ol.
3. 4-méthylhexan-3-ol.
4. hexan-1-ol.

Exercice 4

Indiquer parmi les réactions suivantes celles qui sont des réactions de combustion, de déshydratation ou d'oxydation ménagée.

1. $2 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.
4. $2 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CH}_3-\text{CHO}$.
5. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Exercice 5

La masse molaire d'un monoalcool **(A)** aliphatique saturé est égale à $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule brute de **(A)**.
2. L'oxydation ménagée de **(A)** donne d'abord un produit **(B)** qui rosit le réactif de Schiff puis un composé **(C)** qui fait rougir un papier indicateur de pH. Ecrire la formule semi-développée de l'alcool **(A)** et préciser sa classe.
3. Ecrire les formules semi-développées de **(B)** et de **(C)** en précisant à chaque fois la nature de leurs groupes caractéristiques.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion du pentan-3-ol.
2. Déterminer la masse de dioxyde de carbone CO_2 et la masse d'eau produite par la combustion totale de 1,76 g de cet alcool.
3. Déterminer le volume de dioxygène nécessaire à cette combustion. Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 7

L'oxydation ménagée, par le permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide, d'un alcool **(A)** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ donne un composé **(B)** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

Le composé **(B)** donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

1. Préciser la nature du composé **(B)** et la classe de **(A)**.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction globale d'oxydoréduction en utilisant pour les composés **(A)** et **(B)** les formules brutes.
3. Ecrire les formules semi-développée possibles pour **(A)** et pour **(B)**.
4. La déshydratation intramoléculaire de **(A)** donne un seul composé organique **(C)**. Identifier les composés **(A)**, **(B)** et **(C)**.

Exercice 8

On fait réagir 0,5 mole d'un composé **(A)** liquide de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ avec 0,05 mol d'ions permanganate en milieu acide. Le composé **(A)** est transformé en un composé **(B)** qui forme un précipité jaune avec la 2.4 DNPH et ne réagit ni avec la liqueur de Fehling ni avec le réactif de Tollens.

1. Préciser le groupe caractéristique du composé **(B)**.
2. Déterminer la formule semi-développée et le nom de **(B)**.
3. En déduire la formule semi-développée et le nom de **(A)**.
4. a) Ecrire la demi-équation associée au couple rédox **(B)/(A)**.
b) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydation du composé **(A)** par les ions permanganate en milieu acide.
c) Pourquoi faut-il travailler en milieu acide?
d) Déterminer la masse du composé **(B)** obtenue à la fin de la réaction.

Exercice 9

A 10 mL du sérum d'un automobiliste contenant de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ on ajoute un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu.
2. Sachant qu'on a utilisé 10 mL de la solution de permanganate de potassium et qu'à la fin de la réaction il reste $2,5\cdot 10^{-4} \text{ mol}$ du réactif oxydant, chercher la masse d'éthanol par litre de sérum.

LES MEEFAITS DE L'ETHANOL

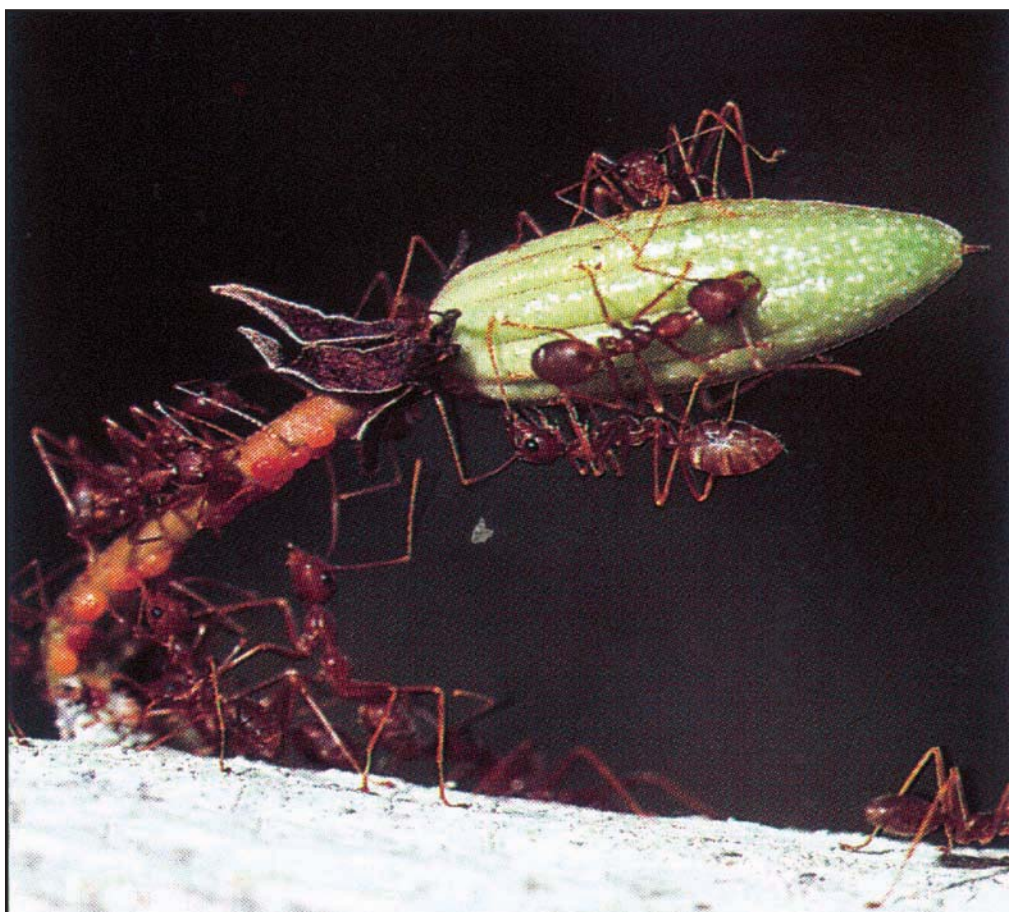
Les méfaits de l'éthanol sont dus à l'alcool lui-même et à ses produits de dégradation l'éthanal CH_3CHO et l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ produits au sein de l'organisme. En effet au cours du métabolisme l'éthanol est oxydé en éthanal par l'alcool déshydrogénase qui nécessite la présence du Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD^+). Grâce à l'aldéhyde déshydrogénase l'éthanal est oxydé en acide éthanoïque qui est transformé au niveau du cycle de Krebs en acétylcoenzyme A une entité favorisant les réactions d'acétylation.

Ces produits sont dangereux et très toxiques. En effet l'éthanol agit surtout sur le système nerveux central en tant que déprimeur et peut entraîner des somnolences ou des comas par suite du blocage du message nerveux.

L'éthanal provoque des maux de tête, des tachycardies et des hypotensions pouvant entraîner l'évanouissement.

D'autre part l'association d'une prise de médicaments avec l'alcool est fortement déconseillée à cause des interactions possibles entre l'éthanol ou l'un de ses produits de dégradation avec les principes actifs de ces produits. En effet s'il y a présence simultanée des médicaments métabolisables par l'alcool déshydrogénase et l'éthanol, l'enzyme transforme en priorité l'alcool ce qui provoque un accroissement de la concentration du médicament pouvant avoir des effets néfastes sur la santé des individus. D'autre part la présence de l'acétylcoenzyme A peut être à l'origine de la réaction d'acétylation de certaines formes pharmaceutiques rendant ces dernières sans effet thérapeutique ou même très toxiques comme c'est le cas par exemple de l'isoniazide utilisé pour le traitement de la tuberculose.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES



Des fourmis

Les fourmis secrètent de l'acide formique.

Quelle est la formule de cet acide ?

Quelles sont les propriétés des composés de la même famille que cet acide ?

Plan

- I. PRESENTATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
- II. PROPRIETES CHIMIQUES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

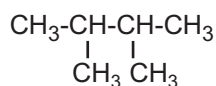
- Nommer un acide carboxylique.
- Reconnaître un acide carboxylique.
- Reconnaître les principales propriétés chimiques d'un acide carboxylique.
- Reconnaître et nommer un chlorure d'acyle.
- Reconnaître et nommer un anhydride d'acide.
- Reconnaître et nommer un ester.
- Ecrire l'équation de la synthèse d'un dérivé d'acide à partir de l'acide ou à partir d'un autre dérivé.

Prérequis

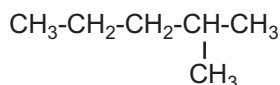
Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Nomenclature des alcanes

1. Le nom d'un alcane se termine par le suffixe "ane".
2. La formule semi développée du 2,2-diméthylbutane est :



3. La formule semi développée du 4-méthylpentane est:



4. Le 2,2-diméthylpropane et le 2-méthylbutane sont deux composés isomères.

- Solutions électrolytiques, solutions acides, acides forts et acides faibles

1. Un électrolyte est tout corps composé dont la solution aqueuse conduit mieux le courant électrique que l'eau pure.
2. Une solution aqueuse électrolytique ne renferme pas d'ions.
3. Une solution acide contient davantage d'ions hydronium H_3O^+ que l'eau pure.
4. Un acide fort s'ionise partiellement dans l'eau.
5. Un acide faible s'ionise totalement dans l'eau.

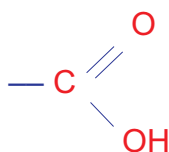
LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURÉS

I PRESENTATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

A. Structure des acides carboxyliques

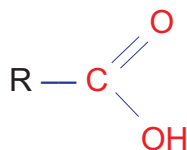
Les monoacides carboxyliques sont des composés organiques oxygénés renfermant dans leurs molécules du carbone et de l'hydrogène en nombre variable et seulement deux atomes d'oxygène.

Leur formule brute est $C_xH_yO_2$. Le groupe caractéristique de ces composés est le groupe carboxyle



Ce groupe peut être aussi écrit sous la forme **-COOH** ou **-CO₂H**.

La formule générale d'un acide carboxylique est:

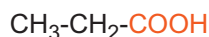


Pour les acides carboxyliques aliphatiques saturés, le groupe R est soit un atome d'hydrogène soit un groupe hydrocarboné (C_nH_{2n+1}).

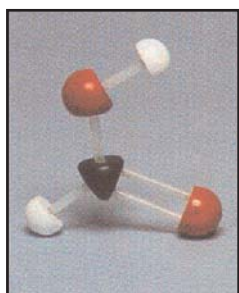
La formule générale d'un acide carboxylique aliphatique saturé est: $C_nH_{2n+1}COOH$.

Exemples

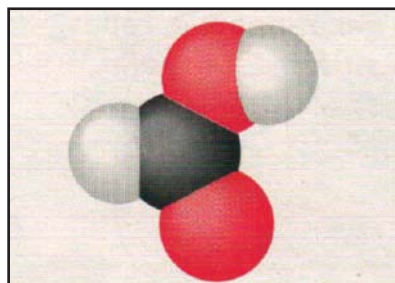
Nous présentons ci-dessous quelques exemples d'acides carboxyliques aliphatiques saturés.



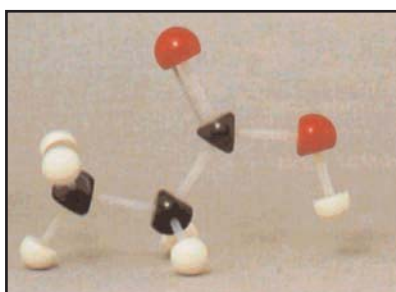
La figure 1 donne une représentation spatiale de l'acide de formule $H-CO_2H$ (**a**) et de l'acide de formule $CH_3-CH_2-CO_2H$ (**b**) par les modèles éclatés et compacts.



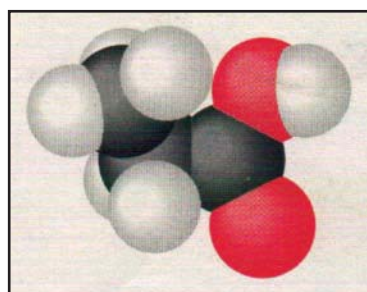
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 1. Modèles éclatés et modèles compacts des molécules d'acide de formule $\text{H-CO}_2\text{H}$ (a) et d'acide de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ (b)

Remarque

Une molécule organique peut présenter plusieurs groupes carboxyles -COOH : on dit qu'il s'agit d'un polyacide.

Exemple

Le composé de formule semi développée HOOC-COOH (appelé couramment acide oxalique) est un diacide.

On se limitera dans ce qui suit à l'étude des propriétés des monoacides carboxyliques aliphatiques saturés.

B. Quelques propriétés physiques des acides carboxyliques

A la température ordinaire les acides carboxyliques aliphatiques saturés dont la chaîne carbonée comporte moins de neuf atomes de carbone sont des liquides incolores, d'odeur désagréable et piquante. En revanche les acides, dont la chaîne carbonée comporte plus de neuf atomes de carbone, sont solides. Les acides carboxyliques de faible masse molaire sont miscibles à l'eau en toutes proportions; c'est le cas par exemple de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou de l'acide propanoïque $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$.

C. Structure des acides carboxyliques

La caractéristique structurale commune à tous les acides carboxyliques est la présence du groupe carboxyle -COOH. La figure 2 précise les caractéristiques géométriques du groupe carboxyle. Les centres de l'atome de carbone et des trois atomes qui lui sont liés sont dans un même plan.

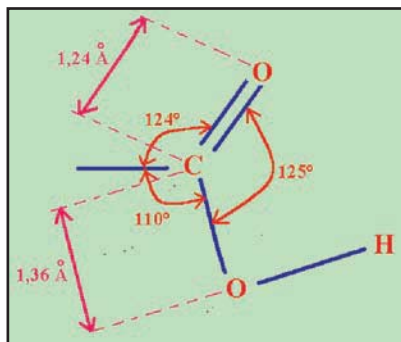


Figure 2. Structure du groupe carboxyle

La longueur de la liaison double carbone oxygène est de 1,24 Å et celle de la liaison simple carbone oxygène est de 1,36 Å (1 Å = 10^{-10} m).

D. Nomenclature des acides carboxyliques

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane de même chaîne carbonée par le suffixe "oïque".

Le début du nom est choisi selon le nombre d'atomes de carbone formant la chaîne carbonée principale. Pour déterminer le nom de l'acide carboxylique on convient :

- de choisir comme chaîne principale la chaîne linéaire la plus longue contenant le groupe carboxyle -COOH ;
- de la numérotter en attribuant l'indice 1 au carbone du groupe carboxyle ;
- d'indiquer, s'il y a lieu, le nom et la position des groupes alkyles greffés sur la chaîne principale.

Exemples

(a)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \end{array}$ <p>acide butanoïque</p>	(b)	$\begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p>acide 2-méthylpropanoïque</p>
(c)	$\begin{array}{ccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \end{array}$ <p>acide pentanoïque</p>	(d)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & \\ & & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p>acide 2-méthylbutanoïque</p>
(e)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array}$ <p>acide 3-méthylbutanoïque</p>	(f)	$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \\ & & \\ 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{C} & -\text{COOH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p>acide 2,2-diméthylpropanoïque</p>

Nous pouvons remarquer que le chiffre introduit dans le nom de l'acide carboxylique correspond à la position de la ramification sur la chaîne principale. Le nom de l'acide carboxylique est toujours précédé du mot acide.

Remarques

- Les acides **(a) et (b)**, de même formule brute $C_4H_8O_2$, présentent des chaînes carbonées différentes : ce sont des isomères de chaîne. Il en est de même pour les acides **(c)**, **(d)** d'une part, **(e) et (f)** d'autre part.
- Les acides carboxyliques aliphatiques saturés ne présentent pas d'isomère de position car le groupe carboxyle est toujours porté par le carbone numéro 1.
- On emploie souvent pour désigner certains acides des noms qui se rapportent soit à leur origine soit à leur odeur : ce sont des noms usuels. Dans le tableau 1 ci-dessous sont mentionnés les noms usuels et les origines de quelques acides.

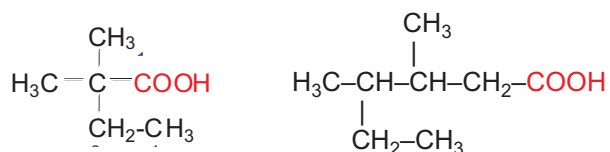
Formule semi-développée	Nom systématique	Nom usuel	Origine
HCOOH	Acide méthanoïque	Acide formique	Fourmis
CH ₃ -COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique	Vinaigre (latin: acetum)
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acide propanoïque	Acide propionique	Premier gras (grec : protos pion)
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique	Beurre (latin : butyrum)
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Acide pentanoïque	Acide valérique	Valériane
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Acide dodécanoïque	Acide laurique	Laurier
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	Palmiste
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Acide octadécanoïque	Acide stéarique	Graisse (grec :stear)

Tableau 1 : Noms usuels de quelques acides carboxyliques.

Exercice d'entraînement

Enoncé

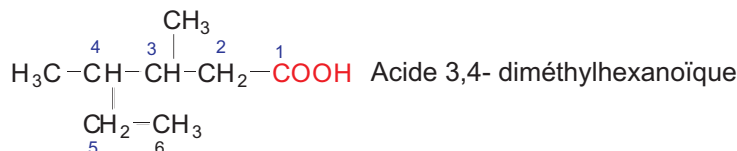
1. Donner les noms des acides carboxyliques suivants:



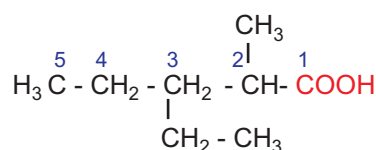
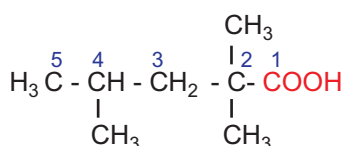
2. Ecrire la formule semi-développée des acides carboxyliques suivants :

- a) acide 2,2, 4- triméthylpentanoïque; Acide 2,2-dim_thylbutano_que
b) acide 3-éthyl 2-méthylpentanoïque. Acide 3,4-dim_thylhexano_que

Solution



2. Les formules semi-développées des composés a) et b) sont respectivement:



II PROPRIETES CHIMIQUES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

A. Ionisation dans l'eau

A.1 Mise en évidence de la réaction de dissociation ionique dans l'eau

A.1.a Expérience et observation

Réaliser le montage ci-dessous comportant en série un générateur G de tension continue, un interrupteur K, un milliampèremètre A et un électrolyseur à électrodes en graphite (fig.2).

Verser dans l'électrolyseur 100 mL d'une solution (S1) d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration molaire égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et fermer l'interrupteur K.

L'intensité I_1 du courant électrique mesurée par le milliampèremètre est faible.

Remplacer la solution d'acide éthanóïque par 100 mL d'une solution (S2) d'acide chlorhydrique de même concentration molaire.

L'intensité I_2 du courant mesurée est nettement supérieure à I_1 .

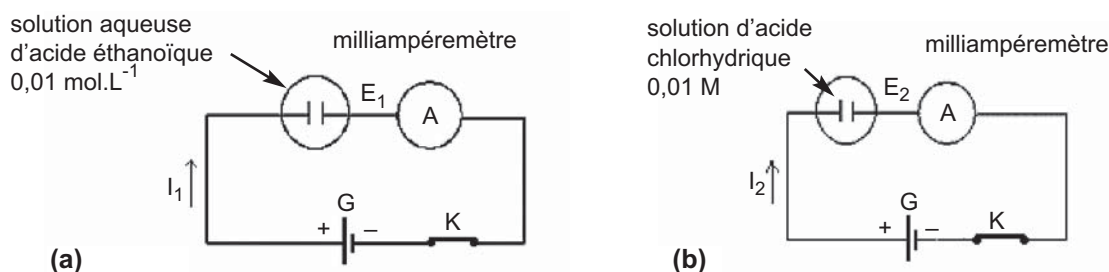


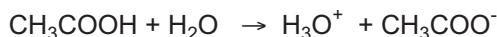
Figure 2. Mise en évidence de la conductibilité électrique des solutions d'acide éthanóïque (a) et d'acide chlorhydrique (b).

Remarque

Prendre soin de rincer les électrodes et de les sécher avant de les introduire dans la solution d'acide.

A.1.b Interprétation

La solution aqueuse d'acide éthanóïque conduit le courant électrique, elle contient donc des ions en quantité non négligeable. En effet au contact de l'eau l'acide éthanóïque s'ionise, chaque molécule d'acide cède un ion hydrogène H^+ à une molécule d'eau selon:



D'autre part à concentration molaire égale la conductibilité électrique de la solution (S_2) d'acide chlorhydrique est nettement plus importante que celle de la solution (S_1). On en déduit que la concentration des ions est nettement plus importante pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide éthanóïque. On sait que l'acide chlorhydrique est un acide fort, totalement ionisé dans l'eau. On en déduit que l'acide éthanóïque est un acide faible : son ionisation dans l'eau est nettement limitée. Dans la solution d'acide éthanóïque il existe de l'eau, de l'acide éthanóïque sous forme moléculaire CH_3COOH , des ions hydronium H_3O^+ , des ions hydroxydes OH^- et des ions éthanóate $CH_3CO_2^-$.



A.1.c Généralisation

Des expériences similaires montrent que tous les acides carboxyliques sont des acides faibles en solution aqueuse. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de ces acides est:



B. PROPRIETES ACIDES

B.1 Action sur le bleu de bromothymol (B.B.T)

B.1.a Expérience et observation

Ajouter quelques gouttes de BBT dans un tube à essais contenant une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Noter le changement de couleur de la solution du vert au jaune (**fig. 3**).

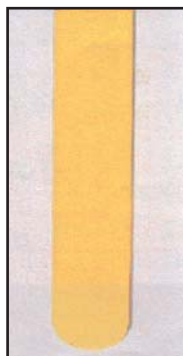


Figure 3. Mise en évidence de l'action des acides carboxyliques sur le BBT

B.1.b Interprétation

La solution d'acide éthanóïque contient en plus des molécules d'acide éthanóïque CH_3COOH et de l'eau, des ions hydronium H_3O^+ et des ions éthanóates CH_3COO^- .

Ce sont les ions hydronium H_3O^+ présents dans la solution qui provoquent le changement de couleur du bleu de bromothymol du vert au jaune.

B.1.c Généralisation

Toutes les solutions aqueuses d'acide carboxylique font virer le bleu de bromothymol du vert au jaune.

B.2 Action sur les métaux

B.2.a Action sur le zinc

α . Expérience et observation

Introduire de la grenaille de zinc dans un tube à essais contenant une solution aqueuse diluée d'acide éthanóïque.

Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la grenaille de zinc (**fig.4a**). Le gaz dégagé provoque une détonation au contact d'une flamme (**fig.4b**).

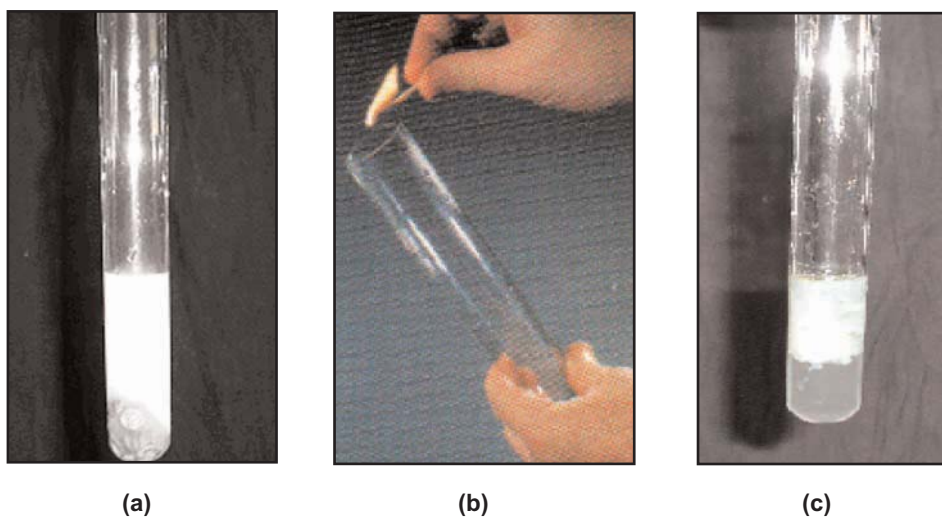


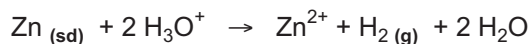
Figure 4. a) Réaction entre une solution aqueuse d'acide éthanóïque et le zinc
b) Identification du dihydrogène gaz.
c) Mise en évidence des ions Zn^{2+} .

Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, filtrer le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Noter la formation d'un précipité blanc gélatineux (**fig.4c**).

β. Interprétation

Le gaz dégagé est du dihydrogène H_2 . Il ne peut provenir que de la réduction des ions hydronium H_3O^+ . Le précipité blanc gélatineux est de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ qui caractérise la présence d'ions Zn^{2+} qui ne peuvent provenir que du zinc métallique Zn . L'équation chimique de la réaction observée est :



B.2.b Action sur le Fer

L'expérience précédente peut être réalisée en remplaçant la grenaille de zinc par de la limaille de fer. On obtient un dégagement de dihydrogène H_2 et il se forme des ions fer (II) Fe^{2+} qui peuvent être mis en évidence par action d'une solution d'hydroxyde de sodium en donnant lieu à un précipité vert d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$.

L'équation chimique de la réaction observée est :



B.2.c Généralisation

Les ions hydronium H_3O^+ présents dans les solutions aqueuses d'acides carboxyliques réagissent avec les métaux plus réducteurs que le dihydrogène tels que le zinc Zn , le fer Fe , l'aluminium Al , etc. Il se forme les ions métalliques correspondants Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , etc. et du dihydrogène gaz.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On fait réagir une solution aqueuse d'acide méthanoïque avec de l'aluminium métallique Al . Il se dégage un gaz.

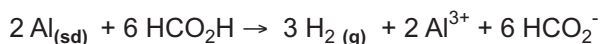
1. Identifier le gaz dégagé.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit
3. Calculer la masse d'aluminium disparue sachant que le volume de gaz dégagé est égal à 1,2 L.
4. Calculer la masse du méthanoate d'aluminium $Al(HCO_2)_3$ obtenu.

Données : le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à 24 L.mol^{-1} .

$M_{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. L'aluminium métallique Al est plus réducteur que le dihydrogène H_2 . L'action d'une solution d'acide méthanoïque sur ce métal donne du dihydrogène gaz.
2. L'équation de la réaction chimique est :



3. D'après l'équation de la réaction :

$$\frac{(n_{Al})_{disparu}}{2} = \frac{(n_{H_2})_{formé}}{3} \text{ d'où : } \frac{(m_{Al})_{disparu}}{2 \times M_{(Al)}} = \frac{(V_{H_2})_{formé}}{3 \times V_M}.$$

$$m_{(Al)disparu} = \frac{2 \times M_{(Al)} \times (V_{H_2})_{formé}}{3 \times V_M}.$$

Application numérique : $m_{(Al)disparu} = \frac{2 \times 27 \times 1,2}{3 \times 24} = 0,9 \text{ g.}$

4. D'après l'équation de la réaction :

$$\frac{n_{Al(HCOO)_3}}{2} = \frac{(n_{H_2})_{formé}}{3} \text{ d'où : } \frac{m_{Al(HCOO)_3}}{2 \times M_{Al(HCOO)_3}} = \frac{(V_{H_2})_{formé}}{3 \times V_M}.$$

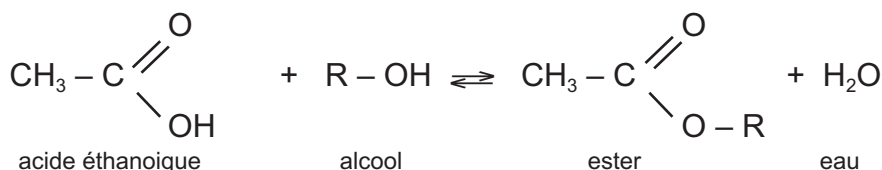
$$m_{Al(HCOO)_3} = \frac{2 \times M_{Al(HCOO)_3} \times (V_{H_2})_{formé}}{3 \times V_M}.$$

Application numérique : $m_{Al(HCOO)_3} = \frac{2 \times 162 \times 1,2}{3 \times 24} = 5,4 \text{ g.}$

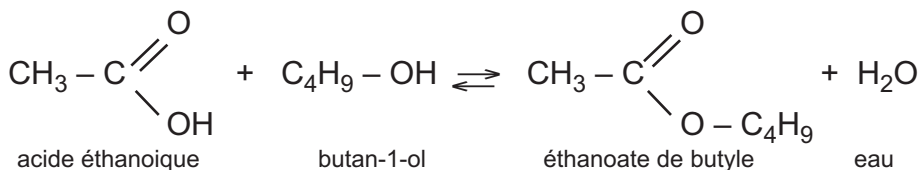
C. Réaction avec les alcools : Estérification

C.1 Rappel : réaction de l'acide éthanoïque avec le butan-1-ol

Nous avons vu dans le chapitre N°7 qu'un alcool réagit avec l'acide éthanoïque, selon une réaction lente et limitée, pour donner un ester et de l'eau. L'équation de la réaction s'écrit :

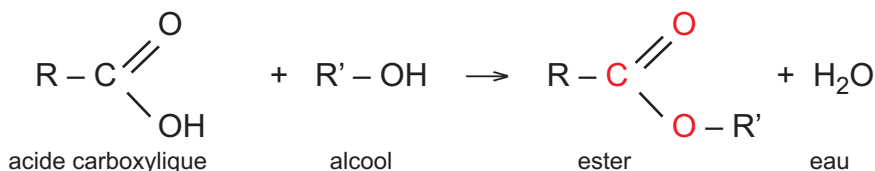


Exemple : avec le butan-1-ol, l'acide éthanoïque donne l'eau et l'éthanoate de butyle, ester à odeur de banane. L'équation de la réaction s'écrit :



C.2 Réaction entre un acide carboxylique et un alcool

D'une manière générale un acide carboxylique R - COOH réagit avec un alcool R' - OH pour donner de l'eau et un ester de formule générale R - COOR'. L'équation de la réaction s'écrit :



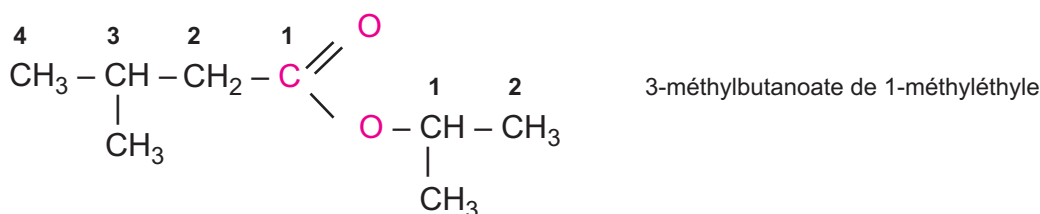
Nomenclature des esters

Le nom d'un ester comporte deux parties :

- la première partie désigne la chaîne carbonée contenant l'atome de carbone du groupe caractéristique -COO- , elle dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison **-oïque** par **-oate**
- la seconde partie désigne le nom du radical alkyle R' provenant de l'alcool, exemple: l'ester qui provient de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol s'appelle éthanoate de propyle ; celui qui provient de l'acide méthanoïque et de l'éthanol s'appelle méthanoate d'éthyle.

En cas de la présence de ramifications, les deux chaînes sont numérotées à partir du groupe caractéristique -COO- .

Exemple :



Remarque :

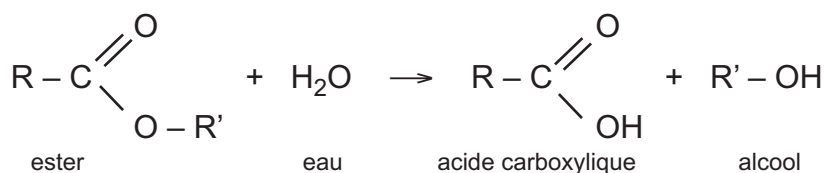
Les esters sont souvent caractérisés par leur odeur agréable et sont couramment employés comme des arômes dans l'industrie agroalimentaire. Le tableau 2 suivant donne quelques esters courants ainsi que les acides et les alcools qui permettent de les obtenir.

Nom et formule de l'acide carboxylique	Nom et formule de l'alcool	Nom et formule de l'ester	odeur de l'ester
Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$	butan-1-ol $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$	éthanoate de butyle $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	Banane
Acide butanoïque $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	butanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$	Ananas
Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$	pentan-1-ol $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH}$	éthanoate de pentyle $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	Poire
Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$	octan-1-ol $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$	éthanoate d'octyle $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	Orange
Acide méthanoïque H-COOH	éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	méthanoate d'éthyle $\text{H-COO-CH}_2\text{-CH}_3$	rhum

Tableau 2. Exemple d'esters courants

C.3 Caractères de la réaction d'estérification

Comme dans le cas de l'acide éthanoïque avec le butan-1-ol, la réaction d'estérification est, dans le cas général, lente et limitée par la réaction d'hydrolyse de l'ester qui s'écrit :

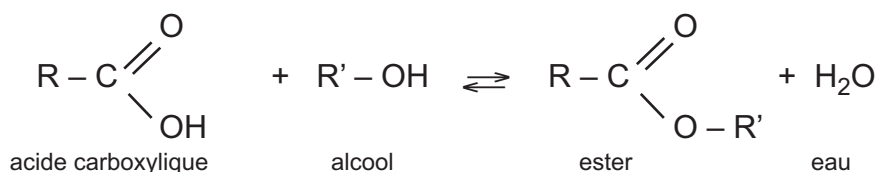


L'utilisation d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique concentré, ainsi que la réalisation de l'expérience à une température relativement élevée (60°C ou 100°C par exemple), permettent de rendre la réaction plus rapide mais son état final reste inchangé.

C.4 Généralisation

D'une manière générale les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour donner des esters et de l'eau selon une réaction lente et limitée.

L'estérification et l'hydrolyse sont deux réactions inverses l'une de l'autre qui se produisent en même temps. On les représente par une seule équation chimique écrite avec une double flèche :



Remarque :

Une étude quantitative approfondie de cette réaction sera faite en classe de 4^{ème} année.

D. Dérivés d'acides carboxyliques

Lorsque dans un acide carboxylique R-CO^{OH}, le groupe -^{OH} est remplacé par un autre groupe X, on dit que le composé obtenu R-COX est un dérivé de l'acide carboxylique.

Exemples :

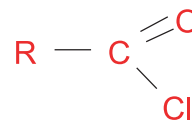
X	Dérivé de l'acide carboxylique	Nom du dérivé obtenu
Cl	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array} $	Chlorure d'acyle
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} $	Anhydride d'acide
- ^O - R'	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{R}' \end{array} $	Ester
- N -	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{N} - \end{array} $	amide

D.1 Chlorures d'acyles

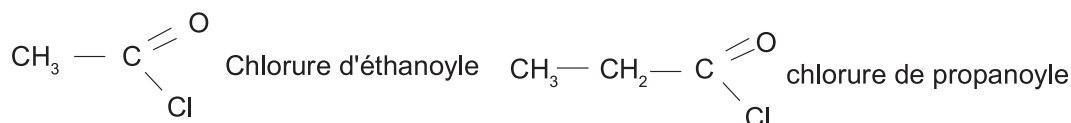
D.1.a Formule générale et nomenclature

La formule générale d'un chlorure d'acyle est obtenue en remplaçant le OH de l'acide carboxylique par un atome de chlore Cl.

Le nom du chlorure d'acyle est obtenu à partir du nom de l'acide carboxylique par remplacement du mot **acide** par l'expression **chlorure de** et la terminaison **-oïque** par la terminaison **-oye**.



Exemples :

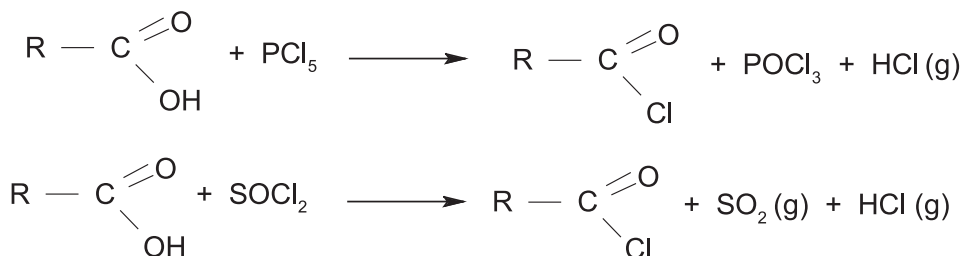


Le chlorure d'éthanoyle dérive de l'acide éthanoïque, tandis que le chlorure de propanoyle dérive de l'acide propanoïque.

D.1.b Obtention d'un chlorure d'acyle

Un chlorure d'acyle est obtenu, à partir de l'acide carboxylique, par réaction de substitution du groupe -OH par un atome de chlore Cl. On utilise un agent chlorurant tel que le pentachlorure de phosphore PCl_5 ou le chlorure de thionyle $SOCl_2$.

Les équations bilans des réactions correspondantes sont :



D.1.c Quelques propriétés des chlorures d'acyles

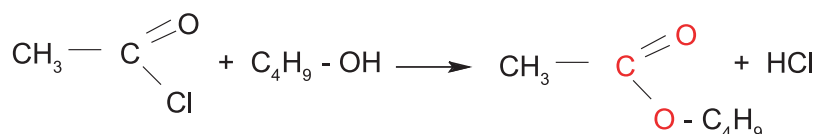
Les premiers termes de la série homologue sont des liquides plus denses que l'eau ; leurs vapeurs ont une odeur piquante et irritent les muqueuses du nez et des yeux.

Les chlorures d'acyles réagissent si vite avec l'eau qu'il faut les protéger de l'humidité atmosphérique.

Etant très réactifs, les chlorures d'acyles servent à préparer facilement d'autres dérivés d'acides carboxyliques importants comme les esters ou les amides.

Exemple 1 :

Le chlorure d'éthanoyle réagit avec le butan-1-ol pour donner l'éthanoate de butyle (ester) et du chlorure d'hydrogène selon une réaction rapide, totale et exothermique, d'équation chimique :

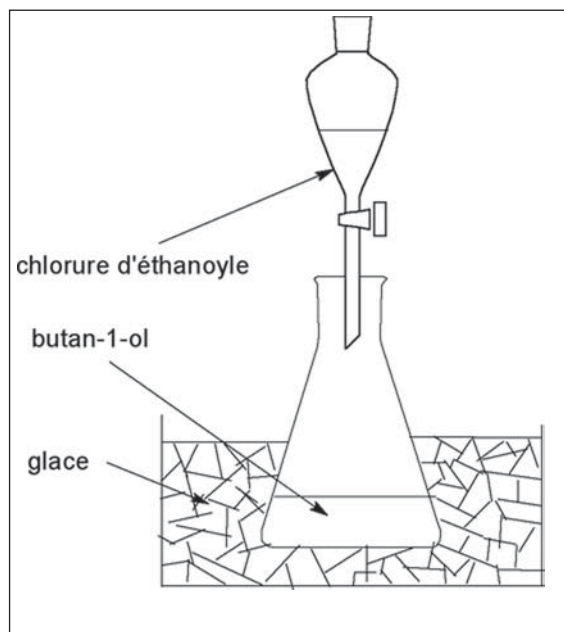


Expérience

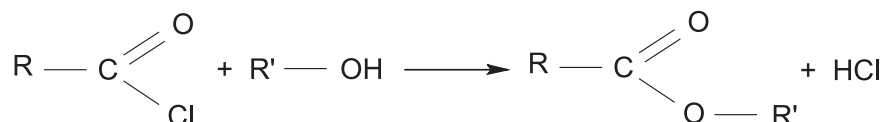
Dans un erlenmeyer, refroidi à l'aide de la glace pilée, verser 10 mL de butan-1-ol par exemple, puis ajouter goutte à goutte tout en agitant l'erlenmeyer, 5 mL de chlorure d'éthanoyle. Une fois l'addition terminée, ajouter de l'eau froide et laisser décanter. Séparer ensuite les deux phases. La phase organique (supérieure) est formée de l'ester éthanoate de butyle. Celui-ci a une odeur caractéristique de banane mure.

Remarques :

- réaliser l'expérience sous une hotte aspirante pour éliminer les vapeurs de chlorure d'acyle et de chlorure d'hydrogène.
- au lieu du butan-1-ol on peut utiliser l'éthanol absolu.

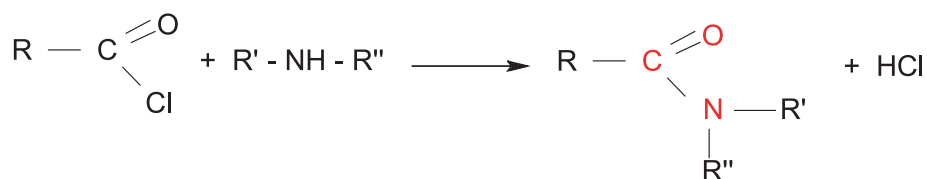


La réaction entre un chlorure d'acyle $R - \text{COCl}$ et un alcool $R' - \text{OH}$ est utilisée pour obtenir rapidement et selon une réaction totale, un ester et du chlorure d'hydrogène. L'équation de la réaction s'écrit :



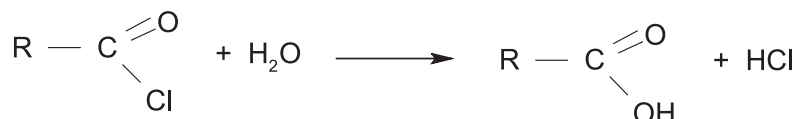
Exemple 2 :

Avec une amine primaire ou secondaire, un chlorure d'acyle donne un amide selon l'équation :



Exemple 3 :

Les chlorures d'acyles subissent facilement l'hydrolyse pour régénérer l'acide carboxylique et du chlorure d'hydrogène selon la réaction suivante :

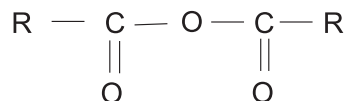


La réaction, violente, rapide, totale et exothermique rend les chlorures d'acyle lacrymogènes. Ils ont une odeur très désagréable et piquante. Ils provoquent une irritation des yeux et de la peau. Il est donc nécessaire de les manipuler avec de grandes précautions sous la hotte.

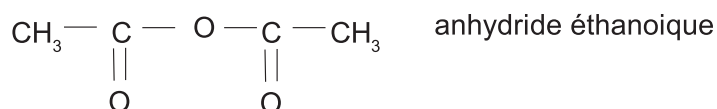
D.2 Anhydrides d'acides

D.2.a Formule générale et nomenclature

Un anhydride d'acide renferme deux groupes acyles liés à un atome d'oxygène, sa formule générale est:

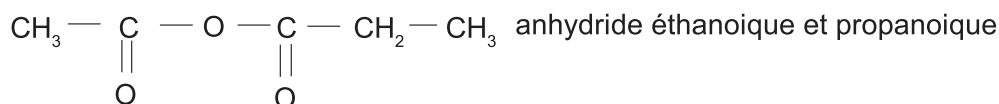


Le nom de l'anhydride d'acide est obtenu en remplaçant le mot **acide** par **anhydride** dans le nom de l'acide carboxylique correspondant, exemple :



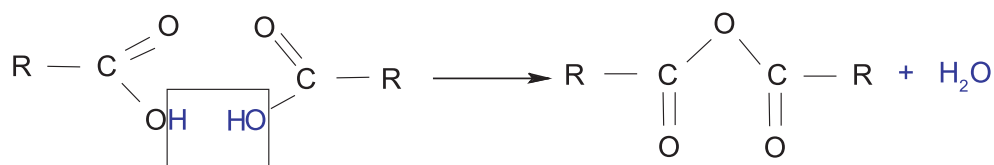
Remarque :

il existe des anhydrides d'acides mixtes, avec deux chaînes carbonées différentes, exemple :

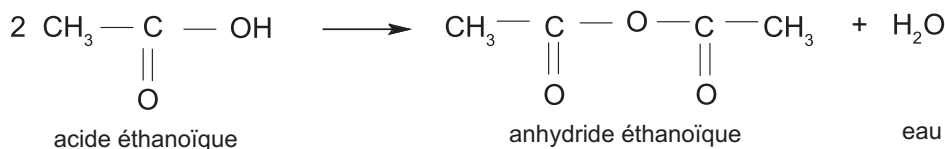


D.2.b Obtention d'un anhydride d'acide

En présence de déshydratant tel que le décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10} et à une température de 700°C , une molécule d'eau est éliminée entre deux molécules d'acide carboxylique, il se forme une molécule d'anhydride d'acide. L'équation chimique de la réaction s'écrit :

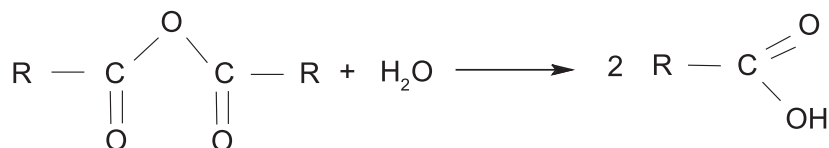


Exemple :



D.2.c Quelques propriétés des anhydrides d'acides

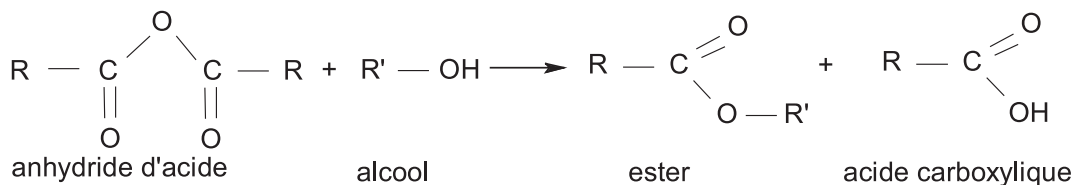
D'odeur piquante, les anhydrides d'acides sont liquides ou solides à la température ordinaire. Ils réagissent avec l'eau pour redonner l'acide, mais cette hydrolyse est relativement lente et moins vive que les chlorures d'acides. A chaud la dissociation des anhydrides par l'eau devient plus rapide.



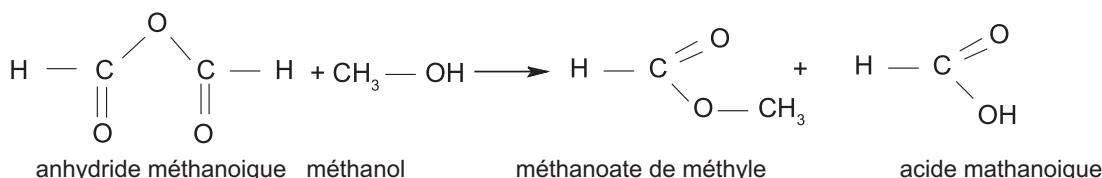
Les anhydrides d'acides sont, comme les chlorures d'acyle, irritants car ils réagissent si vite avec l'eau qu'il faut les protéger de l'humidité atmosphérique.

Les utilisations industrielles sont nombreuses comme la synthèse de composés organiques importants tel que les esters et les amides. L'anhydride éthanoïque, par exemple, est utilisé pour synthétiser le paracétamol (analgésique et antipyrétique).

La réaction entre un anhydride d'acide $R - \text{COOCO} - R$ et un alcool $R' - \text{OH}$ est utilisée pour obtenir rapidement et selon une réaction totale, un ester et l'acide carboxylique dont il dérive, l'équation de la réaction s'écrit :



Exemple :



Médicaments contenant du paracétamol

D.3 Esters

D.3.a Formule générale et obtention

Comme il a été déjà vu, les esters ont pour formule générale $R - \text{COO} - R'$, où R et R' sont des radicaux alkyles, R peut être un atome d'hydrogène mais R' doit renfermer au moins un atome de carbone.

Les esters sont obtenus par action d'un acide carboxylique sur un alcool. La réaction est lente et limitée, mais elle peut être accélérée par l'utilisation d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique concentré ou en portant le mélange réactionnel à une température relativement élevée.

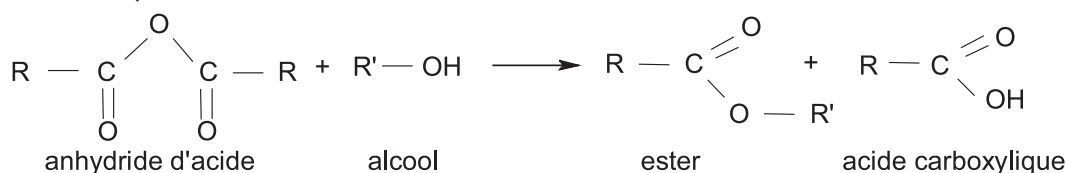
Les esters peuvent également être obtenus par action d'un alcool sur un chlorure d'acyle ou sur un anhydride d'acide. Comme dans l'exemple 1 du paragraphe D.1.c, un chlorure d'acyle donne en général, avec un alcool, un ester et du chlorure d'hydrogène. L'équation de la réaction s'écrit :



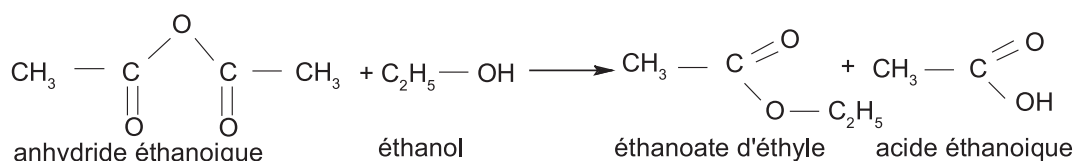
La réaction est rapide, totale et exothermique

Un anhydride d'acide réagit également avec un alcool pour donner un ester et un acide carboxylique.

L'équation chimique de la réaction s'écrit :



Exemple :

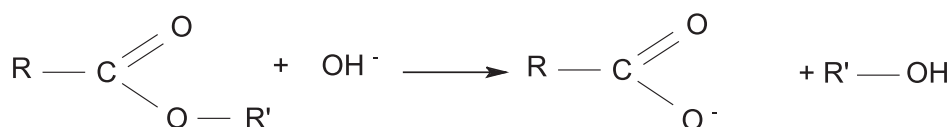


D.3.b Quelques utilisations des esters

Les esters ont g\u00e9n\u00e9ralement une odeur tr\u00e8s agr\u00e9able et sont par cons\u00e9quent utilis\u00e9s dans l'industrie agroalimentaire, en parfumerie ou d'autres secteurs industriels tel que celui des plastiques. Ils sont \u00e0 la base de la fabrication des polyesters.

Remarque :

L'action des ions hydroxyde OH^- sur un ester (r\u00e9action de saponification) conduit \u00e0 un alcool et un ion carboxylate, suivant la r\u00e9action bilan :



La r\u00e9action de saponification, bien que lente, est totale. Sa principale utilisation est la fabrication de savons \u00e0 partir de corps gras, qui sont des esters naturels.

D.4 Avantages et inconv\u00e9nients des r\u00e9actions mettant en jeu les d\u00e9riv\u00e9s d'acides

Les r\u00e9actions pr\u00e9c\u00e9dentes qui permettent de passer d'un d\u00e9riv\u00e9 d'acide (chlorure d'acyle, anhydride d'acide ou ester) \u00e0 un autre compos\u00e9 sont **totales, rapides** mais n\u00e9cessitent le plus souvent un catalyseur comme la pyridine ou la tri\u00e9thylamine.

Les chlorures d'acyles et les anhydrides d'acides r\u00e9agissent facilement avec l'eau, il faut les manipuler avec prudence pour \u00e9viter tout contact avec les muqueuses.

Les r\u00e9actions mettant en jeu les chlorures d'acyles \u00e9tant vives, il faut refroidir le m\u00e9lange. Ceux mettant en jeu les anhydrides sont moins vives et moins rapides.

Exercice r\u00e9solu

Enonc\u00e9

L'acide butyrique est un acide carboxylique aliphatique satur\u00e9 \u00e0 cha\u00eene carbon\u00e9e non ramifi\u00e9e et dont la masse molaire est \u00e9gale \u00e0 $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. D\u00e9terminer sa formule brute.
2. Donner la formule semi-d\u00e9velopp\u00e9e et le nom des acides isom\u00e8res correspondant \u00e0 cette formule brute.
3. Identifier l'acide butyrique.
4. Une solution aqueuse (S) est obtenue en faisant dissoudre de l'acide butyrique dans de l'eau. \u00c9crire l'\u00e9quation chimique de la r\u00e9action d'ionisation de cet acide dans l'eau.
5. On fait r\u00e9agir un exc\u00e8s de la solution (S) avec 2,8 g de fer m\u00e9tallique.
 - a) \u00c9crire l'\u00e9quation chimique de la r\u00e9action.
 - b) Calculer le volume de gaz d\u00e9gag\u00e9 \u00e0 la fin de cette r\u00e9action.
6. On fait r\u00e9agir l'acide butyrique avec l'\u00e9thanol \u00e0 60°C et en pr\u00e9sence de quelques gouttes d'acide sulfurique de concentration $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
 - a) \u00c9crire l'\u00e9quation chimique de la r\u00e9action qui se produit.
 - b) Donner les caract\u00e9ristiques de cette r\u00e9action.
 - c) Pr\u00e9ciser le r\u00f4le jou\u00e9 par l'acide sulfurique.

Donn\u00e9es : Les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$ et $\text{Fe} = 56$.
Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'exp\u00e9rience est $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Exploiter la formule brute des acides carboxyliques aliphatiques saturés. Cette formule est: $C_nH_{2n}O_2$.</p> <p>-Appliquer les règles de nomenclature des acides carboxyliques.</p> <p>- Une équation chimique correctement écrite doit être électriquement neutre et doit conserver le nombre de mol d'atomes de chaque élément.</p> <p>- L'équation chimique de la réaction d'estérification est écrite avec une double flèche car la réaction d'estérification est limitée.</p>	<p>1. L'acide butyrique est un acide carboxylique aliphatique saturé, sa formule brute est $C_nH_{2n}O_2$. Si M désigne sa masse molaire on a: $M = (12 \times n) + (2 \times n) + 32 = 14.n + 32 = 88$. D'où $n = 4$. La formule brute de l'acide butyrique est: $C_4H_8O_2$.</p> <p>2. Les formules semi-développées des acides correspondant à $C_4H_8O_2$ sont: acide 2-méthylpropanoïque.</p> $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - CH - COOH \end{array}$ <p>$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$: acide butanoïque;</p> <p>3. Comme l'acide butyrique est à chaîne carbonée non ramifiée, il s'agit donc de l'acide butanoïque.</p> <p>4. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide butyrique dans l'eau est:</p> $C_3H_7CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_7CO_2^-.$ <p>5.</p> <p>a) $Fe_{(sd)} + 2 H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2(g) + 2 H_2O$.</p> <p>b) D'après l'équation de la réaction: $n(Fe) = n(H_2)$ soit:</p> $\frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{V_{H_2}}{V_M} \text{ d'où : } V_{H_2} = \frac{V_M \cdot (m_{Fe})}{M_{Fe}}$ <p>Application numérique</p> $V_{H_2} = \frac{24 \times 2,8}{56} = 1,2 \text{ L.}$ <p>6. a) L'équation chimique de la réaction d'estérification est:</p> $C_3H_7CO_2H + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_3H_7CO_2C_2H_5 + H_2O.$ <p>b) La réaction entre l'acide butyrique et l'éthanol est une réaction d'estérification. Elle est lente et limitée.</p> <p>c) L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.</p>

L'essentiel du cours

- Un monoacide carboxylique est un composé organique dont la molécule comporte le groupe carboxyle -COOH;
- Un acide carboxylique aliphatique saturé a pour formule générale $R\text{-COOH}$ où R est un groupe alkyle.
- Le nom systématique d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane de même chaîne carbonée par le suffixe "oïque" et en faisant précéder l'ensemble du mot acide .
- Les acides carboxyliques sont des acides faibles en solution aqueuse.
- Une solution aqueuse d'acide carboxylique fait virer au jaune le B.B.T et réagit avec les métaux plus réducteurs que le dihydrogène en donnant un dégagement de dihydrogène.
- Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau. La réaction d'estérification est lente et limitée.
- Les chlorures d'acyles sont obtenus par chloration des acides carboxyliques.
- Les anhydrides d'acides sont obtenus par déshydratation des acides carboxyliques.
- Les chlorures d'acyles et les anhydrides d'acides permettent d'obtenir d'autres dérivés comme les esters et les amides avec des réactions totales, rapides et exothermiques.

Adresses de sites internet conseillés

- http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_carboxylique
- <http://e-qcm.net/quizz/2704660120/>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser le groupe qui caractérise les acides carboxyliques.
2. Donner la formule brute d'un acide carboxylique aliphatique saturé.
3. Pour nommer un acide carboxylique, la chaîne principale choisie doit-elle contenir toujours le groupe carboxyle ?
4. Préciser la valeur de l'indice qu'on doit attribuer au carbone du groupe carboxyle lors de la numérotation de la chaîne principale.
5. En solution aqueuse, les acides carboxyliques sont ils des acides forts ou des acides faibles?
6. Citer une expérience simple qui permet de mettre en évidence le caractère acide d'un acide carboxylique.
7. Donner les caractères d'une réaction d'estérification.
8. Donner la formule semi développée du chlorure de propanoyle.
9. Donner la formule semi développée de l'anhydride propanoïque.
10. Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'acide 2-méthylpropanoïque avec le pentachlorure de phosphore PCl_5 . Donner le nom du composé obtenu.
11. Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation intermoléculaire de l'acide méthanoïque. Donner la nature et le nom du composé obtenu.

B. Répondre par vrai ou faux

1. La formule brute d'un acide carboxylique aliphatique saturé est $\text{R-CO}_2\text{H}$ où R est un groupe alkyle.
2. La formule brute de l'acide butanoïque est $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$.
3. La formule semi-développée $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est celle de l'acide 2,2-diméthylbutanoïque.
4. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique conduit mieux le courant électrique qu'une solution aqueuse d'acide méthanoïque.
5. Un clou en fer est attaqué par l'acide éthanoïque.
6. La réaction entre le méthanol et l'acide éthanoïque est lente et totale.
7. On ne peut obtenir un chlorure d'acyle que par action du chlorure de thionyle SOCl_2 sur un acide carboxylique.
8. L'action d'un chlorure d'acyle sur un alcool donne un ester et du chlorure d'hydrogène.
9. L'hydrolyse d'un anhydride d'acide permet de retrouver l'acide carboxylique.
10. Les chlorures d'acyles et les anhydrides d'acides sont des composés peu réactifs. Leurs réactions sont lentes et limitées.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. L'acide 2-méthyl pentanoïque a pour formule brute:

- a) $C_5H_{10}O_2$;
- b) $C_6H_{12}O_2$;
- c) $C_6H_{14}O$.

2. La formule semi-développée suivante :
$$\begin{array}{ccccccc} & & & CH_3 & & & \\ & & & | & & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & CH - COOH \\ & & | & & & & \\ & & CH_2 - CH_3 & & & & \end{array}$$
 est celle de :

- a) acide 4-éthyl-2-méthylpentanoïque;
- b) acide 3,5-diméthylhexanoïque;
- c) acide 2,4-diméthylhexanoïque.

3. Au cours de la réaction avec l'eau un acide carboxylique:

- a) s'ionise totalement;
- b) ne s'ionise pas du tout;
- c) s'ionise partiellement.

4. La réaction entre un alcool et un acide carboxylique est:

- a) lente et totale;
- b) instantanée et limitée;
- c) lente et limitée.

5. Un acide carboxylique réagit avec le trichlorure de phosphore pour donner :

- a) un ester
- b) un chlorure d'acyle
- c) un anhydride d'acide

6. La déshydratation intermoléculaire d'un acide carboxylique donne de l'eau et :

- a) un anhydride d'acide
- b) un alcool
- c) un chlorure d'acyle

7. La réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool est :

- a) lente et limitée
- b) endothermique
- c) rapide et totale

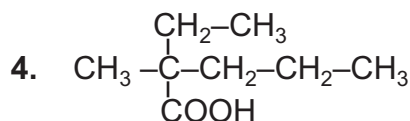
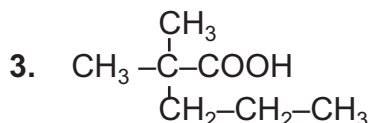
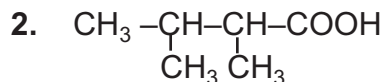
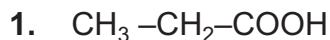
Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz sera pris égal à $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 1

Donner le nom des acides carboxyliques suivants.



Exercice 2

Ecrire la formule semi-développée des acides carboxyliques suivants.

1. Acide 2-méthylpropanoïque.
2. Acide 2-éthylbutanoïque.
3. Acide 2,2-diméthylhexanoïque.

Exercice 3

On fait réagir 50 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration molaire égale à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec du zinc en excès.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction observée.
2. Calculer la masse de zinc transformé.
3. Calculer le volume de dihydrogène dégagé.

Exercice 4

La valérique est une plante herbacée à fleurs roses ou blanches. Elle contient de l'acide valérique qui est un monoacide carboxylique aliphatique saturé de masse molaire $M = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule brute de l'acide valérique.
2. Donner le nom systématique et la formule semi-développée des acides correspondant à cette formule brute.
3. Identifier l'acide valérique sachant qu'il est à chaîne carbonée non ramifiée.
4. On fait réagir une mole d'acide valérique avec une mole de propan-2-ol à la température de 60°C et en présence d'acide sulfurique de concentration molaire égale à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction.
 - b) A la fin de la réaction, la quantité d'ester formé est-elle égale ou inférieure à une mole?

Exercice 5

On fait réagir un monoacide carboxylique aliphatique saturé (**A**) avec le méthanol. On obtient de l'eau et un ester de masse molaire $M = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la masse molaire de l'acide carboxylique (**A**).
2. En déduire sa formule semi-développée et son nom systématique.
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.

Exercice 6

L'hydrolyse d'un ester de formule brute $C_5H_{10}O_2$ donne de l'acide éthanóïque et un composé organique A.

1. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui réagit avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine (D.N.P.H) pour donner un précipité jaune, mais il est sans action sur une solution de permanganate de potassium.
 - a) Déterminer la formule semi développée de A.
 - b) Dédire la formule semi développée de l'ester.
 - c) Donner l'isomère de chaîne A' de A. Quelle est la classe de A' ?
2. On fait agir du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur l'acide éthanóïque. Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom du composé obtenu.
3. Indiquer comment on peut obtenir l'anhydride éthanóïque à partir de l'acide éthanóïque.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 7

Soit un monoacide carboxylique aliphatique saturé à trois atomes de carbone.

1. Donner le nom et la formule semi-développée de cet acide.
2. On fait réagir cet acide carboxylique sur un alcool (**A**) saturé dont la molécule renferme n atomes de carbone. On obtient un ester (**E**) et de l'eau.
 - a) Ecrire la formule brute de l'ester (**E**).
 - b) Calculer la masse molaire de l'ester (**E**) sachant qu'il contient 27,6% en masse d'oxygène.
 - c) En déduire la formule brute de l'alcool (**A**).
3. L'oxydation ménagée de l'alcool (**A**) fournit un produit qui donne un précipité jaune avec la D.N.P.H et ne rosit pas le réactif de Schiff. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool (**A**).

Exercice 8

La combustion complète d'un échantillon d'acide butyrique de masse m égale à 1,35 g, fournit 2,70 g de dioxyde de carbone CO_2 et 1,10 g d'eau.

1. Calculer la masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenue dans cet échantillon.
2. En déduire la composition massique centésimale et la formule brute de cet acide.
3. Donner la formule semi-développée et le nom systématique des acides répondant à cette formule brute.
4. Donner le nom systématique de l'acide butyrique sachant qu'il est à chaîne carbonée non ramifiée.

Exercice 9

L'hydrolyse d'un ester A donne deux composés B et C.

1. La combustion complète d'une mole de B nécessite 6 moles de dioxygène et produit 90 g d'eau et 176g de dioxyde de carbone.
 - a) Déterminer la formule brute de B.
 - b) Déterminer les formules semi développées et les noms des isomères de B.
 - c) L'un des isomères B_1 de B donne par oxydation ménagée un composé B'_1 qui donne un précipité jaune avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine (D.N.P.H). Identifier B_1 et B'_1 .
2. L'action du trichlorure de phosphore PCl_3 sur le composé C donne le chlorure d'éthanoyle.
 - a) Identifier le composé C et écrire l'équation de la réaction entre C et le trichlorure de phosphore.
 - b) L'action du chlorure d'éthanoyle avec un composé D donne un ester E de masse molaire $M = 74g.mol^{-1}$. Déterminer les formules semi développées de D et E et écrire l'équation de la réaction en précisant ses caractères.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

PREPARATION DE L'ACIDE ACETIQUE

L'acide éthanóïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), appelé couramment acide acétique, est préparé industriellement en grande quantité. Suivant les besoins on fabrique des solutions diluées d'acide acétique (vinaigre) ou de l'acide acétique pur.

On présente, ci-dessous quelques procédés utilisés pour la fabrication industrielle de l'acide acétique.

I OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ÉTHANOL : OBTENTION DU VINAIGRE

Le vinaigre contient moins de 10% d'acide acétique. Il est obtenu par oxydation à l'air des solutions aqueuses d'éthanol. Cette oxydation a lieu sous l'action d'une diastase sécrétée par un microorganisme le "myco derma acéti".

II OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ÉTHANAL

L'acide acétique peut être obtenu par oxydation ménagée de l'éthanal (CH_3CHO). Cette oxydation est réalisée industriellement en faisant passer les vapeurs d'éthanol mélangées à de l'air sur un catalyseur à base d'ions manganèse (II) Mn^{2+} maintenu à une température voisine de 80°C .



Cette méthode permet d'obtenir directement de l'acide acétique presque pur.

III OXYDATION DES HYDROCARBURES

Dans l'industrie on prépare de plus en plus de l'acide acétique par oxydation d'un mélange d'hydrocarbures contenus dans l'essence légère.

Les réactions sont complexes et conduisent à un mélange de plusieurs produits dont l'acide acétique. L'acide acétique pur est récupéré de ce mélange par une méthode de séparation appropriée.

IV PYROLYSE DU BOIS

La pyrolyse du bois est sa décomposition sous l'effet de la chaleur et en absence d'air. Il se forme des gaz combustibles, du charbon de bois, des goudrons et une phase qui contient 10% d'acide acétique environ.

Questions

1. Chercher la signification du mot souligné dans le texte.
2. Comment prépare-t-on le vinaigre?
3. Préciser le rôle joué par la diastase lors de l'oxydation de l'éthanol à l'air. Ecrire l'équation chimique de cette réaction d'oxydation.

LES ACIDES GRAS

I PRÉSENTATION

Les acides gras, principaux constituants des lipides, sont des acides carboxyliques à chaîne carbonée plus ou moins longue (de 4 à 18 atomes de carbone pour les plus courants). Ils diffèrent également entre eux par le type de liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone: on dit qu'ils sont saturés lorsqu'ils ne contiennent que de simples liaisons carbone-carbone et insaturés lorsqu'ils comptent au moins une double liaison entre deux atomes de carbone. On connaît une quarantaine d'acides gras naturels, dont les plus importants sont l'acide butyrique (ou butanoïque), que l'on trouve dans le beurre, l'acide palmitique (huile de palme), l'acide stéarique (suif), l'acide linoléique (huile d'arachide) duquel est dérivé l'acide arachidonique et l'acide linoléique (huile de bourrache). L'huile de tallol, un sous-produit du bois de pin utilisé pour la pâte à papier est une source importante d'acides gras. Les acides linoléique et linolénique sont des acides gras dits essentiels: les animaux sont incapables de les synthétiser et doivent donc obligatoirement les trouver dans leur alimentation.

II PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les acides gras ont généralement un goût aigre et une odeur prononcée. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles entre eux et dans les solvants organiques comme l'éther. A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) et les acides gras saturés sont solides (graisses), à l'exception des acides butyrique ($C_4H_8O_2$) et caproïque ($C_6H_{12}O_2$). Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation ce qui correspond à leur saturation. Cette opération est utilisée pour obtenir les margarines à partir d'huiles végétales.

III PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES

Les acides gras jouent deux rôles physiologiques majeurs:

- a) ce sont des constituants majeurs des membranes des cellules -avec le cholestérol-, car ils entrent dans la composition des phospholipides et des glycolipides;
- b) mis en réserve sous forme de triglycérides, ils constituent une importante réserve énergétique. L'oxydation d'un acide gras produit environ 38 kilojoules par gramme, contre seulement environ 17 kilojoules par gramme pour les glucides. Chez les mammifères, les principaux sites de stockage des triglycérides sont les cellules adipeuses (ou adipocytes).

IV UTILISATION

Les acides gras sont extrêmement importants en cosmétologie où ils entrent dans la composition de très nombreuses matières premières : tensioactifs, esters gras, huiles et cires végétales ou animales, etc. Par ailleurs, ils interviennent comme substances actives dans les formulations de détergents biodégradables, de lubrifiants et d'épaississants pour peinture. Les acides gras connaissent également de nouvelles utilisations: flottation des minerais (procédé qui utilise la différence de tension superficielle entre éléments immergés dans l'eau afin de les séparer les uns des autres), fabrication de désinfectants, de dessiccateurs pour vernis et de stabilisants à la chaleur pour les résines vinyliques. Enfin, ils sont utilisés dans les plastiques revêtant le bois ou le métal de certaines pièces de voiture, telles que l'habillage des épurateurs d'air et des garnitures intérieures.

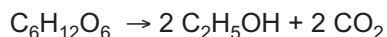
D'après **Encarta 2008**

DOCUMENT

DU RAISIN AU VINAIGRE



Les principaux constituants du raisin sont les sucres qui peuvent constituer jusqu'au quart de la masse du jus de raisin. Le glucose et le fructose ($C_6H_{12}O_6$) sont les deux principaux sucres présents. La fermentation alcoolique transforme les sucres du vin en éthanol C_2H_5OH sous l'action de certaines levures telles que les *saccharomyces cerevisiae*.



La teneur moyenne du vin en éthanol C_2H_5OH (qui est un alcool) est de 10% en volume environ alors que dans le vinaigre cette proportion est nulle.

L'acide acétique n'est présent qu'à l'état de traces dans le vin, alors qu'il est le principal composé organique du vinaigre puisqu'on peut trouver entre 80 et 110 g d'acide acétique par litre de vinaigre. La teneur en acide acétique du vinaigre commercial est exprimée en degré acétique. Le degré acétique exprime la masse d'acide dans 100 mL de solution de vinaigre. Un vinaigre à 5% contient donc 5 g d'acide acétique dans 100 mL de solution.

LES AMINES ALIPHATIQUES



Les deux photos montrent des fleurs de tabac (nicotina).

Le tabac contient une amine, c'est la nicotine.

Qu'est-ce-qu'une amine et quelles sont les propriétés qui la différencient des autres composés azotés?

Plan

- I. PRÉSENTATION DES AMINES ALIPHATIQUES
- II. STRUCTURE DES AMINES ALIPHATIQUES.
- III. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES AMINES ALIPHATIQUES.
- IV. DISTINCTION ENTRE LES TROIS CLASSES D'AMINES : RÉACTION AVEC L'ACIDE NITREUX

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Reconnaître et nommer une amine.
- Reconnaître la géométrie de l'azote dans une amine.
- Distinguer les trois classes d'amines.
- Réaliser des expériences simples communes aux amines.
- Réaliser des expériences simples distinctives des trois classes d'amines.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Liaison chimique

- 1) Une liaison covalente résulte d'une mise en commun de deux électrons d'un atome.
- 2) Une liaison dative résulte d'une mise en commun de deux électrons de deux atomes.
- 3) Le carbone est tétravalent c'est à dire qu'il établit trois liaisons covalentes.
- 4) L'azote est capable d'établir trois liaisons covalentes et une liaison dative.

- Règles de nomenclature des alcools

- 1) On numérote la chaîne carbonée la plus longue, tel que le carbone qui porte le groupe -OH ait l'indice le plus haut possible.
- 2) Le nom de l'alcool dérive du nom de l'alcane en remplaçant la terminaison e par ol et en insérant un indice avant ol pour indiquer la position du groupe -OH.

- Isomérisation

Les composés organiques de mêmes formules semi-développées et de formules brutes différentes sont appelés isomères.

LES AMINES ALIPHATIQUES

I PRÉSENTATION DES AMINES ALIPHATIQUES

A. Définition

Une amine est un composé organique qui dérive de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un, de deux ou de trois hydrogènes par des groupes alkyles.

La formule générale d'une amine s'écrit : $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$.

Exemples : $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Remarque : Une amine peut présenter plusieurs groupes $(-\text{NH}_2)$ on dit alors qu'il s'agit d'une polyamine.

Exemples : $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \overset{1}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{CH}_2} - \overset{3}{\text{CH}_2} - \text{NH}_2 \\ \text{propan-1,3-diamine} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \underset{4}{\text{CH}_2} - \underset{3}{\text{CH}_2} - \underset{2}{\overset{\text{NH}_2}{\text{CH}}} - \underset{1}{\text{CH}_2} - \text{NH}_2 \\ \text{butan-1,2,4-triamine} \end{array}$

On se limitera dans ce qui suit à l'étude des monoamines aliphatiques saturées.

B. Nomenclature des amines

Pour désigner une amine, il existe plusieurs nomenclatures. La présence du groupe amine dans une molécule peut être indiquée de plusieurs façons, suivant que l'on considère les amines comme des dérivés aminés substitués des hydrocarbures ou comme des dérivés de l'ammoniac.

B.1 Nomenclature systématique

Selon les règles de l'union Internationale de Chimie pure et appliquée (**IUPAC**), les amines aliphatiques sont nommées en tant qu'alcanamines. Le nom d'une amine est obtenu en remplaçant le -e dans le nom de l'alcane par -amine.

- Pour les amines du type $\text{R}-\text{NH}_2$ et de manière analogue aux alcools, la position du groupe NH_2 est indiquée par un indice qui désigne l'atome de carbone auquel celui-ci est attaché. Exemples :

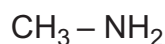
CH_3-NH_2 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
méthanamine propan-1-amine propan-2-amine

- Pour les amines du type NHR_1R_2 ou $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ avec R_1 , R_2 et R_3 des radicaux alkyles, le nom de l'amine est obtenu à partir du nom de l'alcanamine de base correspondant à la chaîne carbonée la plus longue de R_1 , R_2 ou R_3 , précédé du (des) nom (s) de (des) (l') autre (s) radical (aux) considéré (s) comme substituant (s), cités dans l'ordre alphabétique à la suite de la lettre N- ; la lettre N est écrite en italique. Exemples :

$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N-méthylméthanamine *N*-méthyléthanamine *N*-méthylpropan-2-amine
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
N,N-diméthylméthanamine *N,N*-diméthyléthanamine *N*-éthyl *N*-méthylpentan-3-amine

B.2 Nomenclature usuelle

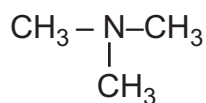
On obtient le nom de l'amine en faisant précéder le mot « amine » du nom des groupes alkyles liés à l'atome d'azote classés par ordre alphabétique. Lorsque les radicaux alkyles sont identiques, on fait précéder leur nom par le préfixe di ou tri, celui-ci n'intervient pas dans l'ordre alphabétique. Exemples :



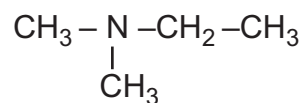
méthylamine



diméthylamine



triméthylamine

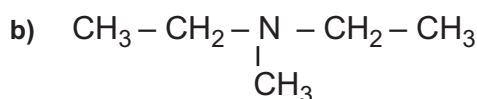
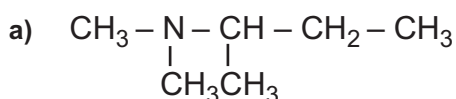


éthyl diméthylamine

Exercice d'entraînement

Enoncé

1. Donner, dans la nomenclature systématique, les noms des amines suivantes :



2. Ecrire la formule semi développée de chacune des amines suivantes :

a) butan-2 -amine

b) N-méthyl-3-méthylbutan -1 -amine

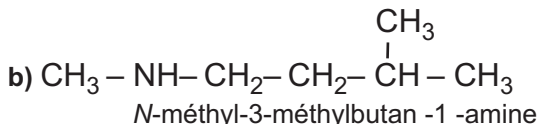
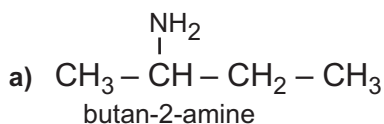
Solution

1. L'application des règles de nomenclature systématique donne les noms suivants :

a) N,N-diméthylbutan-2-amine

b) N-éthyl N-méthyléthanamine

2. Les formules semi développées des amines sont :



C. Quelques propriétés physiques des amines

- A 25 °C et sous la pression atmosphérique normale, les amines de faibles masses molaires sont des gaz tel que la méthylamine, l'éthylamine et la triméthylamine ; les autres amines sont liquides ou solides.
- En général les amines sont solubles dans les solvants organiques.
- Les amines ayant un faible nombre d'atomes de carbone sont les plus solubles dans l'eau. A 25 °C, un litre d'eau peut dissoudre environ 1000 litres d'éthylamine par exemple. Les amines ayant des groupes carbonés importants sont peu solubles dans l'eau.
- A la différence de l'ammoniac, les amines peuvent brûler à l'air ce qui fût d'ailleurs à l'origine de la découverte de l'éthylamine, par exemple, en 1849 par le chimiste Charles Adolphe Wurtz.



Dissolution de l'éthylamine dans l'eau

- Les amines ont des odeurs qui ressemblent souvent à l'odeur de l'ammoniac mais aussi à celle du poisson ; certains d'entre elles se forment lors de la putréfaction des cadavres.
- La méthylamine, par exemple, est utilisée comme solvant et comme matière première dans la synthèse de colorants, de produits pharmaceutiques, d'insecticides, etc.

L'éthylamine est utilisée aussi comme solvant dans l'industrie du pétrole et en synthèse organique.

II STRUCTURE DES AMINES ALIPHATIQUES

A. Géométrie de l'azote

L'atome d'azote ($Z = 7$) possède trois électrons célibataires et un doublet libre, il peut former trois liaisons de covalence simples. Avec des atomes d'hydrogène par exemple, on obtient la molécule d'ammoniac NH_3 dont le schéma de Lewis est donné sur la figure ci contre. La géométrie de la molécule est pyramidale ; les angles des liaisons sont égaux à 107° . Les liaisons N-H ont une longueur de 101,4 pm.

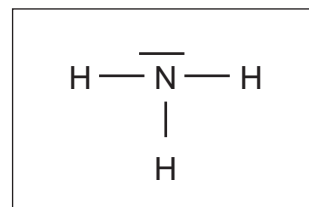
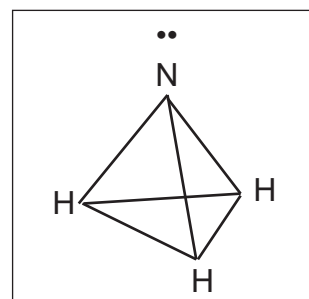


Schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3

Le doublet d'électrons non liants de l'atome d'azote peut être engagé avec un accepteur d'électrons tel qu'un proton H^+ par exemple pour donner une liaison covalente. Cette liaison, une fois formée est équivalente aux autres liaisons résultant de la mise en commun d'électrons. L'ion ammonium NH_4^+ formé dans le cas de l'ammoniac, par exemple, est tétraédrique

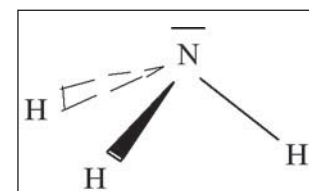
La géométrie des molécules des amines est comparable à celle de l'ammoniac. Leur structure est donc pyramidale avec la présence du doublet d'électrons non liants de l'atome d'azote.



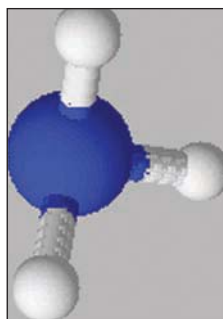
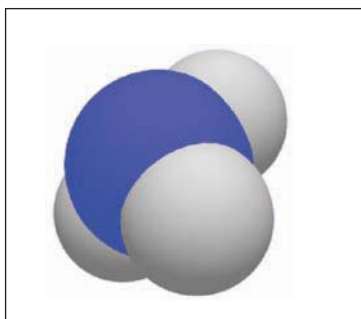
Forme pyramidale de la molécule d'ammoniac

Remarque :

Pour traduire la disposition dans l'espace des liaisons dans la molécule d'ammoniac, par exemple, on utilise souvent la représentation de CRAM dans laquelle on convient de représenter par des traits les liaisons qui sont dans le plan, par des triangles pleins renforcés des liaisons qui sont vers l'avant et par des triangles en pointillés des liaisons qui sont vers l'arrière du plan.



Représentation de CRAM de la molécule d'ammoniac



Modèle compact et modèle éclaté de la molécule d'ammoniac

B. Les trois classes d'amines

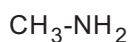
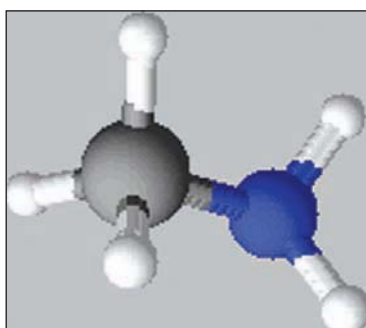
Selon le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés dans la molécule d'ammoniac par les radicaux alkyles, on distingue les amines primaires, secondaires et tertiaires.

Historiquement, la désignation amine primaire, secondaire, et tertiaire fait référence au nombre d'atomes de carbone liés à l'atome d'azote.

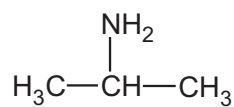
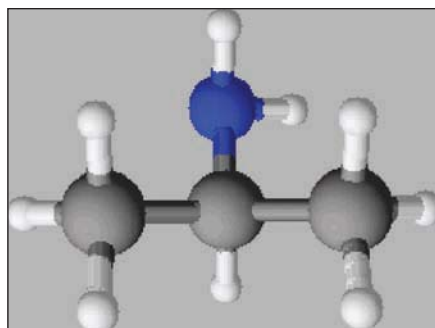
B.1 Les amines primaires

La formule générale des amines primaires est : $R-NH_2$, où R est un radical alkyle.

Exemples :



méthanamine ou méthylamine

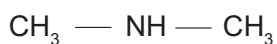
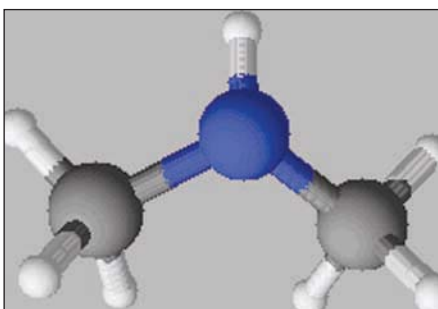


propan-2-amine ou isopropylamine

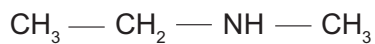
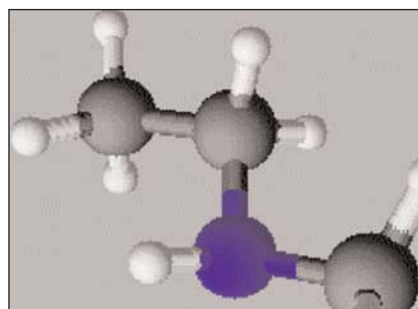
B.2 Les amines secondaires

La formule générale des amines secondaires est : R_1-NH-R_2 , où R_1 et R_2 sont des radicaux alkyles.

Exemples :



N-méthylméthanamine
ou diméthylamine

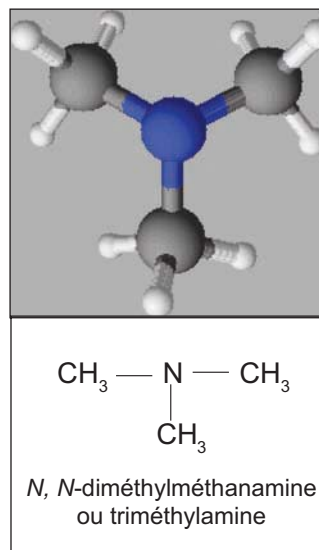
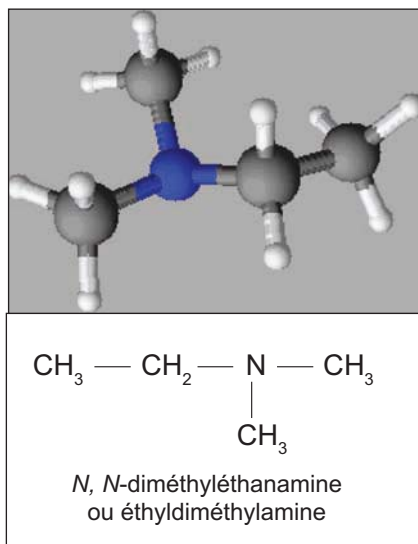


N-méthyléthylamine
ou éthylméthylamine

B.3 Les amines tertiaires

La formule générale d'une amine tertiaire est $R_1 - \underset{\substack{| \\ R_2}}{N} - R_3$ où R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux alkyles.

Exemples :



Exercice d'entraînement

Enoncé

Donner la classe de chaque amine considérée dans l'exercice d'entraînement du paragraphe I.B.

Solution

1. a) L'amine est tertiaire b) L'amine est tertiaire
2. a) L'amine est primaire b) L'amine est secondaire

III

RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES AMINES ALIPHATIQUES. CARACTÈRE BASIQUE DES AMINES.

A. Ionisation dans l'eau

A.1 Conductibilité électrique

• Expérience

Pour étudier la conductibilité électrique d'une solution aqueuse d'éthylamine par exemple, et la comparer à celles d'une solution aqueuse de soude et d'une solution aqueuse d'ammoniac de même concentration, réaliser le circuit de la figure suivante comportant un générateur G de tension continue, un ampèremètre A et un électrolyseur à électrodes inattaquables contenant l'une des solutions.

Constater, dans chaque cas, la circulation d'un courant électrique dans le circuit et mesurer son intensité pour chaque solution. Remarquer que l'intensité qui traverse la solution d'éthylamine est plus importante que celle qui traverse la solution d'ammoniac, par contre elle est plus faible que celle qui traverse la solution de soude.

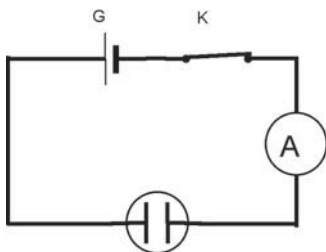


Schéma du circuit permettant d'étudier la conductivité électrique d'une solution aqueuse d'amine

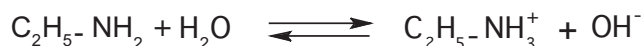


• Interprétation

La solution aqueuse d'éthylamine conduit le courant électrique, elle contient des ions. L'éthylamine s'ionise donc dans l'eau.

La conductivité de la solution aqueuse d'éthylamine étant plus faible que celle de la solution de soude et plus grande que celle de la solution d'ammoniac, la solution d'éthylamine contient donc moins d'ions que la solution de soude mais plus que celle d'ammoniac. La dissolution de l'éthylamine dans l'eau n'est pas totale.

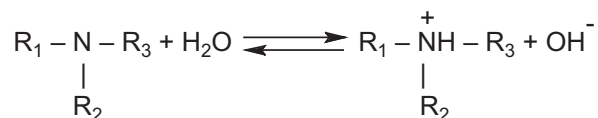
La réaction de l'éthylamine avec l'eau est traduite par l'équation :



• Généralisation

Comme la solution aqueuse d'éthylamine, les solutions aqueuses d'amines conduisent le courant électrique mieux que la solution aqueuse d'ammoniac. Elles contiennent donc des ions.

Les amines réagissent avec l'eau et donnent des solutions ioniques. L'équation de la réaction limitée qui a lieu s'écrit :



A.2 Action sur le B.B.T

A une solution aqueuse d'éthylamine par exemple, ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol et observer l'apparition d'une coloration bleue, ce qui montre que la solution aqueuse d'éthylamine a un caractère basique. La même expérience, répétée avec d'autres amines, confirme que les amines sont des bases.



Le B.B.T initialement vert vire au bleu en présence d'une solution aqueuse d'amine.

A.3 Mesure du pH des solutions aqueuses d'amines

A l'aide d'un pH-mètre mesurer le pH de quelques solutions aqueuses d'amines de même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et comparer à celui d'une solution d'ammoniac, également de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:



Mesure du pH à l'aide d'un pHmètre

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant :

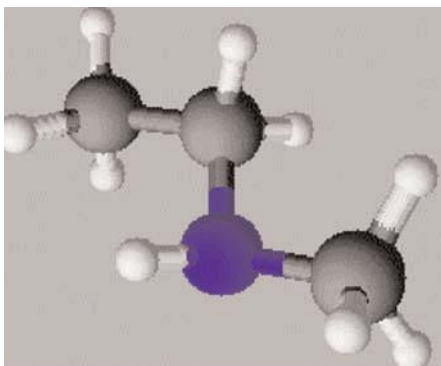
Amine	Solution de diméthylamine (CH ₃) ₂ NH	Solution de méthylamine CH ₃ NH ₂	Solution de triméthylamine (CH ₃) ₃ N	Solution d'ammoniaque NH ₃
Classe de l'amine	II	I	III	
pH	11,4	11,3	10,9	10,6

• Interprétation

A concentrations égales ($C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), les trois solutions d'amines considérées ont un pH inférieur à 12 mais supérieur à celui de la solution d'ammoniac, les amines (CH₃)₂NH, CH₃NH₂ et (CH₃)₃N sont donc des bases faibles mais plus fortes que l'ammoniac.

Le caractère basique de ces amines s'explique, comme pour l'ammoniac, par la présence du doublet d'électrons non liants présent sur l'atome d'azote.

B. Généralisation : caractère basique des amines



D'une façon générale, la solution aqueuse d'une amine est basique.

Les amines sont des bases. Leur basicité est due à la présence du doublet d'électrons non liants sur l'atome d'azote, ce qui permet à une molécule d'amine de fixer un proton H⁺ au cours d'une réaction acide base.

En général, la basicité d'une amine dépend de sa classe.

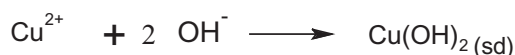
Remarque :

En passant de l'ammoniac aux amines primaires et secondaires, on remarque que la basicité croît. On peut alors penser que les amines tertiaires sont les plus basiques, mais ce n'est pas le cas, elles sont les plus faibles. Ce phénomène est dû à l'encombrement

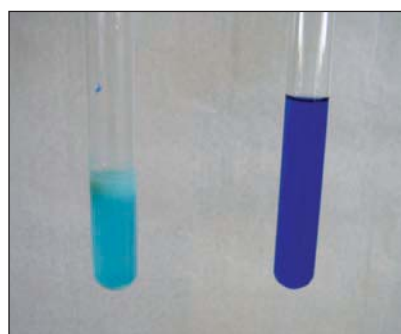
C. Action sur les ions métalliques

C.1 Action sur les ions cuivre (II) Cu²⁺

A un tube à essais contenant quelques mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) (Cu²⁺ + SO₄²⁻), verser quelques gouttes d'une solution aqueuse d'éthylamine, observer le précipité bleu pâle caractéristique de l'hydroxyde de Cuivre (II) : Cu(OH)₂ qui apparaît. Il se produit la réaction suivante :



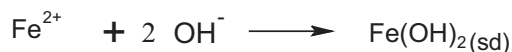
Dans un excès de solution d'éthylamine, le précipité bleu disparaît et la solution prend une couleur bleue foncée (dit bleu céleste) ; cette couleur est due aux ions complexes [Cu(C₂H₅.NH₂)₄]²⁺ ion tétraéthylamine cuivre(II) dont l'hydroxyde est soluble dans l'eau. Ce comportement est identique à celui d'une solution d'ammoniac.



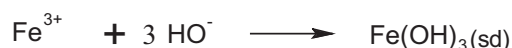
Le précipité bleu de Cu(OH)₂ disparaît en présence d'excès d'éthylamine

C.2 Action sur les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Refaire la même expérience avec une solution de sulfate de fer (II), observer le précipité vert d'hydroxyde de fer (II) qui apparaît. Il se produit la réaction suivante :



Avec une solution de chlorure de fer (III), il se forme un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III). Il se produit la réaction suivante :

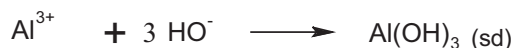


Ces hydroxydes ne sont pas solubles ni dans une solution concentrée d'ammoniac, ni dans une solution concentrée d'éthylamine.

C.3 Action sur les ions Al^{3+}

Refaire la même expérience avec une solution de chlorure d'aluminium, observer le précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium qui apparaît.

Il se produit la réaction suivante :



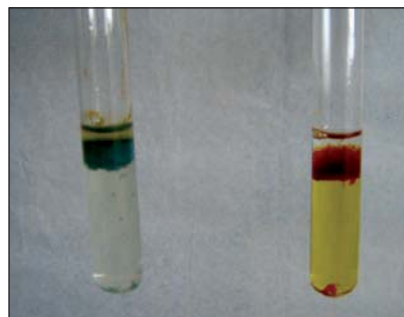
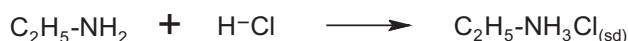
Le précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium se dissout dans un excès d'éthylamine mais ne se dissout pas dans excès d'ammoniac ; ce qui prouve encore que l'éthylamine est une base plus forte que l'ammoniac.

D. Action sur les acides

D.1 Action sur le chlorure d'hydrogène

Rapprocher deux agitateurs, l'un initialement trempé dans une solution concentrée de chlorure d'hydrogène, l'autre dans une solution concentrée d'éthylamine, on observe la formation de fumées blanches constituées par un solide : le chlorure d'éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ de structure ionique.

L'équation de la réaction s'écrit :



Précipité vert avec Fe^{2+} et précipité rouille avec Fe^{3+}



Avec Al^{3+} une solution aqueuse d'éthylamine donne un précipité blanc de Al(OH)_3



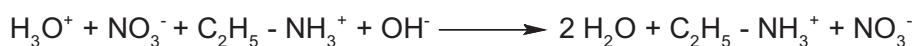
Formation de fumées blanches de chlorure d'éthylammonium

D.2 Réaction avec une solution d'acide nitrique

Introduire dans un bêcher 20 mL d'une solution d'éthylamine 0,1 M à laquelle on a ajouté une ou deux gouttes de bleu de Bromothymol.

A l'aide d'une burette graduée ajouter goutte à goutte une solution aqueuse d'acide nitrique 0,1 M à la solution d'éthylamine. Au virage du Bleu de Bromothymol, la neutralisation de l'éthylamine par la solution d'acide nitrique est totale.

L'équation de la réaction s'écrit :



Par évaporation de la solution obtenue, on recueille des cristaux blancs de nitrate d'éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_3^+, \text{NO}_3^-$.



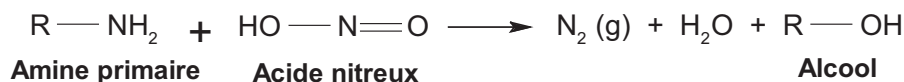
Réaction de l'éthylamine avec l'acide nitrique

IV DISTINCTION ENTRE LES TROIS CLASSES D'AMINES. RÉACTION AVEC L'ACIDE NITREUX.

Le résultat de la réaction entre l'acide nitreux HNO_2 et une amine dépend de la classe de celle-ci.

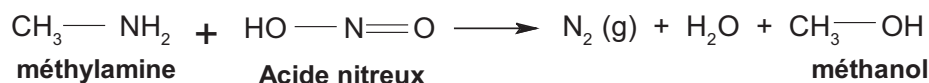
A. Avec les amines primaires

Les amines primaires $\text{R}-\text{NH}_2$ réagissent avec l'acide nitreux HNO_2 pour donner généralement de l'eau, du diazote et un alcool $\text{R}-\text{OH}$:



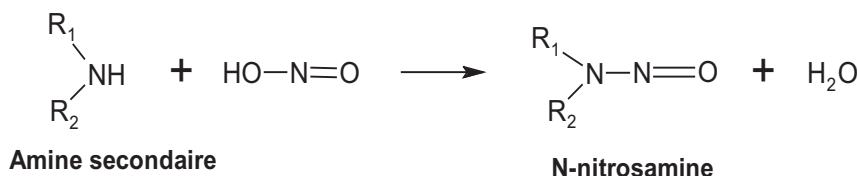
Exemple :

La réaction entre la méthylamine et l'acide nitreux donne le gaz diazote, l'eau et le méthanol selon l'équation suivante :



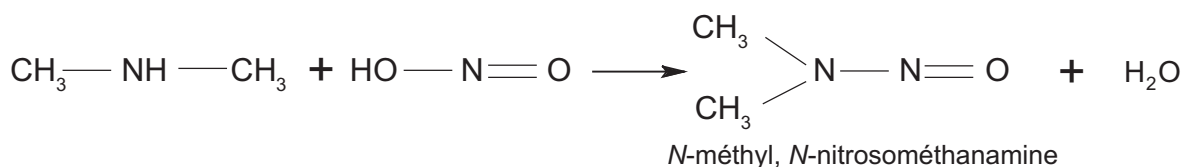
B. Avec les amines secondaires

Les amines secondaires $\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_2$ réagissent avec l'acide nitreux HNO_2 pour donner généralement des nitrosamines, liquides jaunâtres, peu solubles dans l'eau.



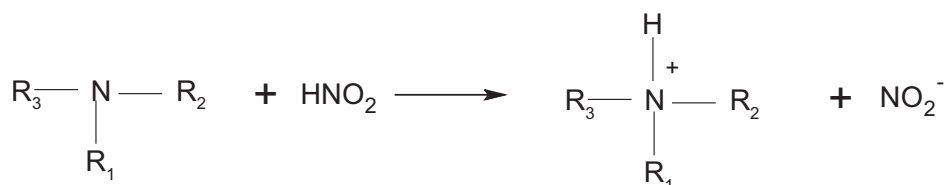
Exemple :

La réaction entre la *N*-méthylméthanamine (ou diméthylamine) et l'acide nitreux donne de l'eau et le *N*-méthyl *N*-nitrosométhanamine selon la réaction suivante :

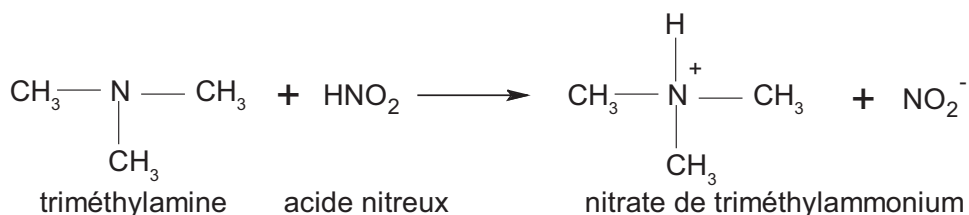


C. Avec les amines tertiaires

Les amines tertiaires $\text{R}_1\text{—N—R}_3$ réagissent avec l'acide nitreux HNO_2 pour donner généralement des sels d'alkylammonium.



Exemple :



Exercice résolu

Enoncé

On possède deux flacons identiques, l'un contient une solution d'acide l'autre contient une solution d'amine (A). Les étiquettes des flacons ayant disparus :

1. Proposer une expérience simple qui permet d'identifier les contenus des deux flacons.
2. L'analyse élémentaire d'un échantillon du flacon contenant l'amine (A) a montré que la composition massique en carbone de celle-ci est de 61 %. Déterminer la formule brute de cette amine.
3. a) Déterminer les formules semi développées possibles correspondant à la formule brute de (A).
b) Donner le nom et la classe de chaque amine trouvée.
4. Dans le but de déterminer le nom de l'amine (A), on fait réagir un échantillon de cette amine avec l'acide nitreux. L'un des produits qui se forme à la suite de la réaction est un alcool secondaire.
a) Identifier le composé (A) et préciser son nom.
b) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu.

On donne, en g.mol^{-1} , les masses molaires atomiques suivantes :

$$M_{\text{C}} = 12, M_{\text{O}} = 16, M_{\text{H}} = 1, M_{\text{N}} = 14$$

Solution :

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>-utiliser l'une des propriétés basiques de l'amine : l'action du bleu de bromothymol.</p> <p>-appliquer la démarche utilisée pour déterminer une formule brute, connaissant le pourcentage de carbone et la formule générale d'une amine.</p> <p>-différencier entre une amine primaire : $R_1 - NH_2$, une amine secondaire : $R_1 - NH - R_2$ et une amine tertiaire : $\begin{array}{c} R_1 - N - R_3 \\ \\ R_2 \end{array}$ </p> <p>-une amine primaire réagit avec l'acide nitreux pour donner de l'eau, un alcool et un dégagement de diazote.</p>	<p>1. Sur un échantillon de chacune des deux solutions, on ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol. Celle qui vire au bleu correspond à la solution d'amine.</p> <p>2. La formule brute de l'amine est : $C_nH_{2n+3}N$, donc sa masse molaire s'écrit $M = 12n + (2n + 3) + 14$.</p> <p>D'autre part le pourcentage de carbone est égal à : $\frac{12n}{M} \times 100$; donc</p> $M = 1200n / \%C \text{ ce qui fait : } 14n + 17 = \frac{1200n}{\%C} \text{ d'où : } n = 3.$ <p>Ainsi la formule brute de (A) est : C_3H_9N</p> <p>3. a) Les formules semi développées des amines correspondantes à la formule brute C_3H_9N sont :</p> <p>(1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ (2) $\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$</p> <p>(3) $\begin{array}{c} CH_3 - N - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ (4) $CH_3 - NH - CH_2 - CH_3$</p> <p>b) (1) : propan-1-amine ou propylamine; amine primaire. (2) : propan-2-amine ou isopropylamine; amine secondaire. (3) : triméthylamine ; amine tertiaire (4) : éthylméthylamine ; amine secondaire.</p> <p>4. a) (A) est une amine primaire, c'est la propan-2-amine. b) L'équation de la réaction chimique qui a lieu est :</p> $C_3H_7NH_2 + HNO_2 \longrightarrow N_{2(g)} + H_2O + C_3H_7OH$

L'essentiel du cours

- Une amine est un composé organique qui dérive de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un, de deux ou de trois hydrogènes par des groupes alkyles.
- Il existe trois classes d'amines : les amines primaires, les amines secondaires et les amines tertiaires.
- Les amines sont des bases.
- En général, la basicité d'une amine dépend de sa classe.
- La réaction de l'acide nitreux avec une amine donne généralement :
 - * de l'eau, du diazote et un alcool si l'amine est primaire.
 - * un nitrosamine si l'amine est secondaire.
 - * un sel d'alkylammonium si l'amine est tertiaire.

Adresses de sites internet conseillés

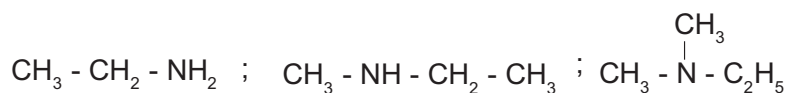
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/NH2>
- www.Faidherbe.org/site/cours/dupuis/amines.htm
- www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/Jumber/AMINES/cadramines.htm
- www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/02/gressier/nice/nomenclature/amine.htm

Exercices d'évaluation

Vérifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Donner la formule générale d'une amine primaire, celle d'une amine secondaire puis celle d'une amine tertiaire et donner un exemple dans chaque cas.
2. Comment expliquer le caractère basique des amines ?
3. Donner un exemple de réaction d'une amine primaire avec le chlorure d'hydrogène. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Quelle est la classe d'une amine qui réagit avec l'acide nitreux pour donner un alcool et un dégagement de diazote.
5. Donner un nom à chacune des amines suivantes :



6. Quelle réaction nous permet de distinguer entre les classes d'amines ?
7. Ecrire les formules semi développées des amines suivantes :
éthanamine, propan-1-amine, propan-2-amine, méthyléthylamine, *N*-méthylpropan-1-amine.

B. Répondre par vrai ou faux

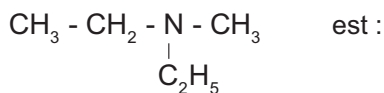
1. La méthylamine est une amine secondaire.
2. La basicité des amines est due à l'existence d'un doublet d'électrons non liants sur l'atome d'azote.
3. La triméthylamine est une base plus forte que la diméthylamine.
4. Le pH d'une solution d'éthylamine est plus faible que celui d'une solution de soude de même concentration.
5. Les amines sont des bases de Bronsted.
6. Les molécules d'amines ont une structure tétraédrique.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. La 2-méthylpropan-2-amine est une amine :
 - a) primaire
 - b) secondaire
 - c) tertiaire
2. La basicité des amines est due à :
 - a) la présence d'un doublet d'électrons non liants sur l'atome d'azote
 - b) la structure pyramidale de la molécule
 - c) la substitution d'atomes d'hydrogènes dans la molécule d'ammoniac par des radicaux alkyles.

3. Le nom de l'amine suivante :



- a) *N*-méthylbutan-2-amine
- b) *N*-éthyl *N*-méthyléthanamine
- c) diéthylméthanamine

4. La distinction entre les trois classes d'amines est possible grâce à la réaction entre l'amine et :

- a) l'acide nitrique
- b) l'acide nitreux
- c) l'acide chlorhydrique

5. La réaction entre une solution aqueuse d'amine et une solution aqueuse contenant des ions Cu^{2+} donne un précipité :

- a) seulement avec les amines primaires
- b) lorsqu'on ajoute un catalyseur dans le milieu réactionnel
- c) quelle que soit la classe de l'amine.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

1. Trouver la formule brute d'une amine aliphatique renfermant 4 atomes de carbone.
2. Déterminer les formules semi développées des différentes amines correspondant à la formule brute trouvée dans 1. et donner le nom et la classe dans chaque cas.

Exercice 2

Une amine aliphatique contient 16% en masse d'azote. Déterminer la formule semi développée et le nom de l'amine sachant qu'elle est primaire et à chaîne linéaire.

Exercice 3

La masse molaire d'une amine secondaire A est 73 g.mol^{-1} . Déterminer la formule semi développée de A sachant que sa molécule est symétrique.

Exercice 4

L'analyse d'un échantillon de 2,95 g d'une amine aliphatique a révélée qu'il renferme 0,7 g d'azote.

1. Déterminer le pourcentage massique d'azote dans l'amine.
2. Dédurre la formule brute de l'amine.
3. Déterminer les formules semi développées, les noms et les classes de toutes les amines aliphatiques qui correspondent à la formule brute trouvée.

Exercice 5

Une amine primaire à chaîne linéaire a une masse molaire de 59 g.mol^{-1} .

1. Trouver la formule semi développée et le nom de l'amine considérée.
2. Ecrire l'équation de la réaction de l'amine avec l'eau et expliquer les propriétés basiques de la solution.
3. A la solution aqueuse d'amine précédente, on ajoute une solution aqueuse de sulfate de cuivre, un précipité bleu apparaît.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu.
 - b) Que se passe t-il si on continue à ajouter la solution de sulfate de cuivre ?

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

On dissout une masse $m = 7,5$ g d'une amine A dans de l'eau pure de façon à obtenir un litre de solution. On prélève un volume $V_1 = 40$ mL de cette solution que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,2$ mol.L⁻¹.

Le virage de l'indicateur coloré se produit quand on a versé un volume $V_2 = 20,5$ mL de solution acide.

1. En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.
2. Déterminer toutes les formules semi développées possibles pour A ?

Exercice 7

On obtient une solution aqueuse d'une amine aliphatique A en dissolvant $m = 1,416$ g dans l'eau. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol et on verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1$ mol.L⁻¹. La solution change de couleur lorsqu'on a versé un volume $V = 24$ mL de solution chlorhydrique.

1. Indiquer la couleur de la solution avant addition de solution d'acide chlorhydrique.
2. Que devient la couleur de la solution lorsqu'on a versé 24 mL de solution acide.
3. Déterminer la masse molaire de l'amine A.
4. Ecrire les formules semi développées des amines aliphatiques ayant pour masse molaire la valeur trouvée dans 3. et donner le nom et la classe dans chaque cas.

Exercice 8

Un échantillon de 18 g d'une amine primaire est dissous dans un litre d'eau. On prélève 10 mL de la solution obtenue que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,1 mol.L⁻¹ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol. La solution change de couleur lorsqu'on a versé 40 mL de solution acide.

1. Ecrire l'équation de la réaction et préciser les couples acide base mis en jeu.
2. Calculer la concentration molaire de la solution d'amine.
3. Déterminer la masse molaire de l'amine et déduire sa formule brute et son nom.
4. Calculer la masse du solide que l'on obtient en faisant évaporer la solution obtenue après changement de couleur.
5. Sur un deuxième prélèvement de la solution d'amine on fait agir une solution d'acide nitreux.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction et donner les noms des composés formés.
 - b) Comment peut on caractériser les produits de la réaction ? Ces derniers confirment ils la classe de l'amine ?

On donne, en g.mol⁻¹, les masses molaires atomiques suivantes : $M_C = 12$, $M_H = 1$, $M_O = 16$, $M_N = 14$, $M_{Cl} = 35,5$.

FICHE EXPÉRIMENTALE

Réactions distinctives des trois classes d'amines : action de l'acide nitreux

Matériel

- Tubes à essais
- Acide chlorhydrique concentré
- Papier amidon-ioduré
- Nitrite de sodium
- Bain de glace

Manipulation

- Dissoudre 1 cm³ d'amine dans 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, il se forme une solution de chlorure d'alkylammonium.
Ajouter 5 cm³ d'eau et refroidir dans un bain de glace pour amener le mélange réactionnel à une température proche de 0°C.
- Préparer une solution aqueuse de nitrite de sodium en dissolvant 1 g de nitrite de sodium dans 5 cm³ d'eau et refroidir dans le bain de glace.
- Ajouter goutte à goutte la solution glacée de nitrite de sodium à la solution de chlorure d'alkylammonium et laisser reposer 3 à 4 minutes.
- Vérifier que la quantité de nitrite de sodium ajoutée est suffisante en faisant un test au papier amidon-ioduré (le virage au bleu doit être immédiat). Si ce n'est pas le cas, ajouter un peu de solution de nitrite de sodium puis refaire le test.

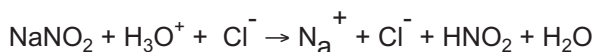
Observations

- Si le mélange reste limpide et que l'on observe un dégagement gazeux de diazote, il s'agit d'une amine primaire.
- S'il se forme une couche huileuse jaune (nitrosamine), l'amine est secondaire.
- Si le mélange reste limpide et que l'on n'observe pas de dégagement gazeux, il s'agit d'une amine tertiaire.

Remarquons que si l'on observe un dégagement de vapeurs rousses, il s'agit d'un dégagement de dioxyde d'azote résultant d'une décomposition de l'acide nitreux, ce qui n'est pas significatif de la présence d'une amine et encore moins de sa classe.

Interprétation

L'acide nitreux : L'acide nitreux est un composé instable qui tend à se dismuter à température ambiante. On le prépare donc au moment de l'emploi par action du nitrite de sodium sur un acide fort à une température comprise entre 0 et 5°C.



Avec les amines primaires :

Les amines primaires donnent des sels de diazonium solubles qui s'hydrolysent immédiatement pour donner un alcool et un dégagement de gaz diazote.



Avec les amines secondaires :

Dans le cas des amines secondaires on obtient des nitrosamines insolubles qui se séparent soit sous forme d'un précipité, soit sous forme d'une couche huileuse jaune.



Avec les amines tertiaires :

Les amines tertiaires donnent lieu à des sels d'alkylammonium.



DOCUMENT 1

CHARLES ADOLPHE WURTZ

(1817-1884)



Charles Adolphe Wurtz fut un chimiste et professeur français, né à Strasbourg et mort à Paris. Après des études de médecine, il étudia à Giessen (Allemagne) dans le laboratoire de Liebig, puis, en 1843, à Strasbourg. En 1845, il devint l'assistant de Jean-Baptiste Dumas avant de lui succéder à l'École de médecine en 1852. Il fut le premier à occuper la chaire de chimie organique à la Sorbonne en 1875.

Wurtz se consacra principalement à l'étude des composés organiques de l'azote et des hydrocarbures. En 1849, il réussit la synthèse du premier dérivé organique de l'ammoniac : l'éthylamine. En 1855, il imagina celle des hydrocarbures par action du sodium sur les halogénures d'alcoyles. Cette réaction est généralisée et porte son nom. Grâce à ses travaux sur les acides phosphoriques et sur le glycérol, il découvre l'oxychlorure de phosphore et les glycols.

Il met également au point un grand nombre de synthèses organiques, dont celle de la choline. Il participa avec Auguste Kekulé, en 1867, à la préparation du phénol. Il fut l'auteur de plusieurs ouvrages :

- * Traité élémentaire de chimie médicale (2 volumes, 1864-1865),
- * Dictionnaire de chimie pure et appliquée (5 volumes, 1868-1879, suivi d'un supplément en 2 volumes, 1880-1886)
- * La Théorie atomique (1879)
- * Traité de chimie biologique (1885)

Il a été aussi l'un des rédacteurs des Annales de chimie et de physique.

D'après : http://fr.wikipedia.org/wiki/Charles_Adolphe_Wurtz

DOCUMENT 2

LES AMINES ET LA SANTE

Les amines sont des composés organiques largement utilisées dans l'industrie. En raison de leurs propriétés toxicologiques, les amines posent aux travailleurs surexposés des problèmes de santé pouvant leur causer une insuffisance respiratoire, une irritation des yeux et de la peau et même le cancer. Ainsi des normes sont imposées à plus de 40 amines.

Présentes dans plusieurs produits chimiques, peintures, adhésifs, polymères et caoutchoucs utilisés dans les milieux de travail, les amines posent une diversité de risques pour la santé des personnes qui y sont exposés.

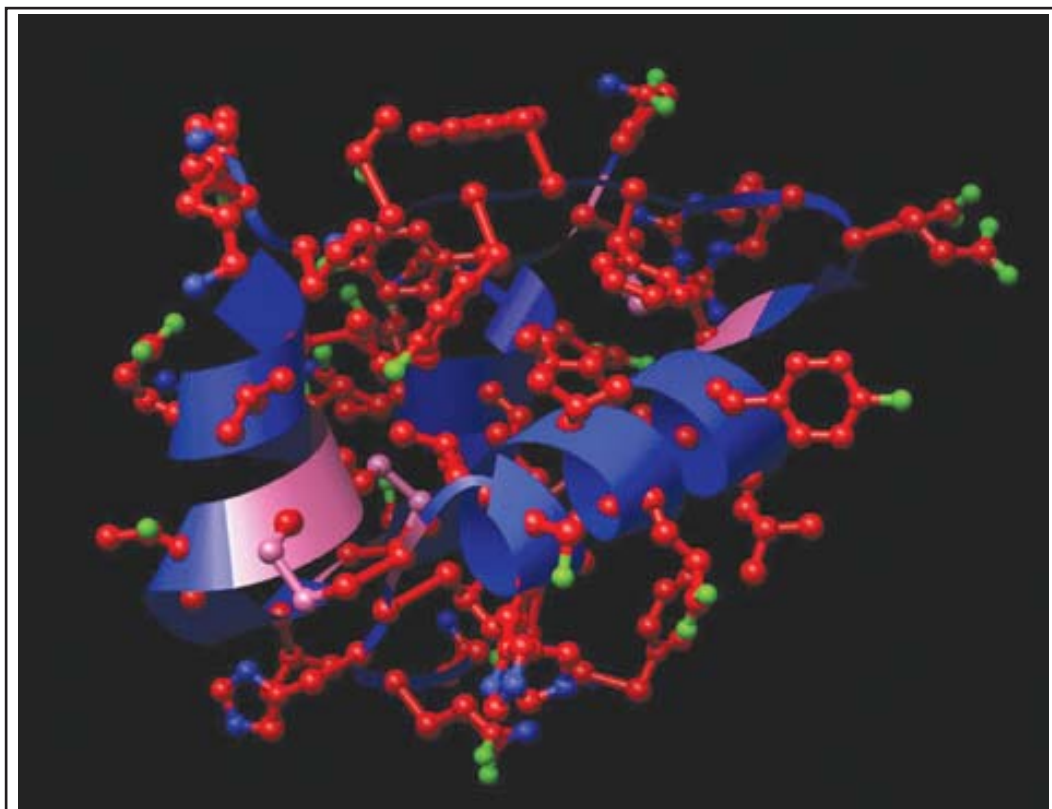
Par ailleurs, Toutefois, les méthodes d'évaluation existantes ne sont pas suffisamment sensibles pour mesurer avec précision des concentrations plus basses que celles que préconisent les normes en vigueur et les systèmes d'échantillonnage sont très complexes à utiliser.

Des scientifiques ont voulu documenter les principaux procédés industriels employant des amines et créer une méthode unique de prélèvement en milieu de travail pour l'ensemble de ces composés cités dans le règlement sur la santé et la sécurité du travail et les analyser en laboratoire.

Dans une première étape, les chercheurs avaient repéré un réactif permettant de prélever simultanément trois amines différentes et d'en faire une analyse quantitative. Ils ont maintenant mis au point une méthode analytique en utilisant le même réactif pour recueillir et analyser sept amines parmi les plus susceptibles d'être utilisées en milieu de travail. Cette nouvelle approche, qui pourra être utilisée dans l'évaluation de la qualité de l'air ambiant dans les milieux de travail, possède l'avantage de comprendre un système d'échantillonnage unique, indépendant de l'amine à quantifier, et pouvant être utilisé à un débit suffisant pour prélever non seulement les vapeurs, mais également les aérosols.

D'après : http://www.irsst.qc.ca/fr/_publicationirsst_100295.html

LES ACIDES AMINES ALIPHATIQUES ET LES PROTEINES



Pour fabriquer les protéines, qui sont soit les principaux constituants, soit des ingrédients du sang, de la peau, des muscles, des tissus conjonctifs..., la cellule utilise des molécules qu'elle lie les unes aux autres : ce sont les acides aminés.

La richesse d'une protéine en des acides aminés particuliers donne à celle-ci une plus ou moins grande valeur biologique.

La photo illustre le modèle moléculaire de l'insuline.

Que sont ces acides aminés ? En quoi diffèrent-ils les uns des autres ?

Et comment s'associent ils pour donner un peptide, un polypeptide ou une protéine?

Plan

- I. STRUCTURE ET FORMULE GENERALE DES ACIDES AMINES
- II. LES ACIDES α -AMINES ALIPHATIQUES
- III. DES ACIDES α -AMINES AUX PROTEINES
- IV. POLYPEPTIDES ET PROTEINES

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Distinguer par leurs structures entre un acide α -aminé, un acide β -aminé et un acide γ -aminé.
- Reconnaître et nommer un acide α -aminé.
- Reconnaître un carbone asymétrique et définir une molécule chirale.
- Distinguer entre les isomères optiques D et L d'un acide α -aminé.
- Reconnaître le caractère amphotère d'un acide α -aminé.
- Décrire la liaison peptidique.
- Distinguer entre peptides, polypeptides et protéines.
- Distinguer entre une structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire d'une protéine.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Définitions :

1. Une **liaison covalente** résulte de la mise en commun de deux paires d'électrons par deux atomes.
2. L'atome de carbone peut former 4 liaisons covalentes, on dit qu'il est **tétravalent**.
3. Un **acide de Bronsted** est une entité chimique capable de libérer un proton au cours d'une réaction chimique.
4. Une **base de Bronsted** est une entité chimique capable de céder un proton au cours d'une réaction chimique.

- Géométrie des molécules de méthane et d'ammoniac

1. la molécule de méthane est tétraédrique.
2. la molécule d'ammoniac est pyramidale.

- Schéma de Lewis d'une molécule

Dans le schéma de Lewis on représente tous les atomes avec les liaisons entre eux (doublets d'électrons liants) ainsi que les doublets d'électrons non liants.

Un doublet d'électrons liants ou non liants est représenté par un trait.

- Reconnaître et nommer une amine

Une amine dérive de l'ammoniac par substitution d'un, de deux ou de trois atomes d'hydrogène par des radicaux alkyles.

- caractère basique d'une amine.

1. Le caractère basique d'une amine est dû à la présence d'un doublet d'électrons non liants sur l'atome d'azote.
2. Le groupe caractéristique amine -NH_2 peut fixer un proton pour donner le groupe ammonium -NH_3^+ .

- Reconnaître et nommer un acide carboxylique

Le nom d'un acide carboxylique R - COOH s'obtient en remplaçant dans le nom de l'alcane la terminaison **e** par **oïque** et en le faisant précéder par le mot acide.

- Caractère acide d'un acide carboxylique

1. Un acide carboxylique R - COOH est un acide faible, il s'ionise partiellement dans l'eau pour donner R - COO⁻ et H₃O⁺.
2. Un acide carboxylique fait virer au jaune le bleu de bromothymol.

LES ACIDES AMINES ALIPHATIQUES ET LES PROTEINES

I STRUCTURE ET FORMULE GENERALE DES ACIDES AMINES

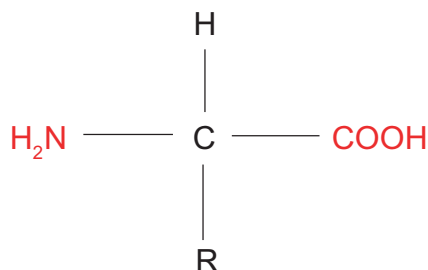
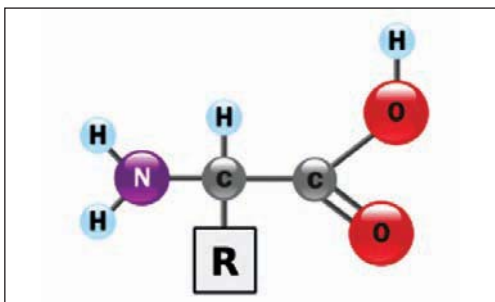
A. Définition et exemples d'acides aminés

Un acide aminé ou **amino** - acide est un composé organique qui renferme à la fois le groupe amine -NH_2 et le groupe acide carboxylique **-COOH** .

Selon la position du groupe amine -NH_2 dans la molécule, par rapport au groupe acide carboxylique -COOH on distingue différents types d'acides aminés :

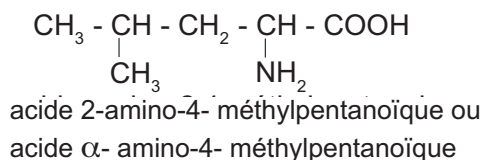
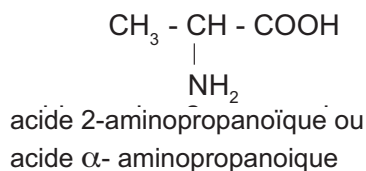
A.1 les acides α -aminés

Lorsque le groupe -NH_2 est lié directement à l'atome de carbone voisin du groupe carboxyle -COOH (dit carbone en α), les acides sont dits acides α -aminés, ils ont pour formule générale $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ où R est un radical alkyle,



Dans le cas où R est un atome d'hydrogène, on a l'acide aminé le plus simple, l'acide α -aminoéthanoïque ou glycine $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Autres exemples :



A.2 les acides β -aminés

Lorsque le -NH_2 est lié au carbone en β par rapport à -COOH , les acides sont dits acides β -aminés de formule générale $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Exemple : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ acide β -aminopropanoïque.

A.3 les acides γ -aminés

Lorsque le -NH_2 est lié au carbone en γ par rapport à -COOH , les acides sont dits acides γ -aminés de formule générale $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Exemple : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ acide γ -aminobutanoïque.

B. Les différents acides aminés

Il existe une grande variété d'acides aminés, selon la nature du radical R.

Lorsque R est une chaîne hydrocarbonée ouverte, on a un acide aminé aliphatique.

Dans la nature il existe plus de 300 acides aminés différents, mais seulement une vingtaine sont fréquemment utilisés pour la synthèse des protéines, onze d'entre eux sont fabriqués par l'organisme et les autres (dits essentiels) sont apportés par la nourriture.

Remarque : La majorité des acides aminés ne sont pas aliphatiques, la molécule peut comporter un cycle à 6 ou 5 atomes de carbone avec éventuellement un ou deux atomes d'azote, un atome de soufre, un groupe -OH, un deuxième groupe -NH₂ ou -COOH, un groupe CO, etc.

Exemples :

Nom de l'acide α-aminé	Formule semi-développée
Phénylalanine	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
Cystéine	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
Asparagine	$\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
Acide aspartique	$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$

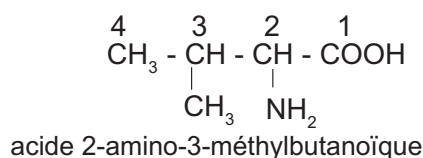
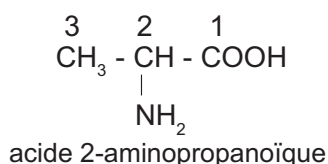
Dans la suite on se limitera à l'étude des acides α-aminés aliphatiques.

II LES ACIDES α-AMINES ALIPHATIQUES

A. Nomenclature

Selon les normes de l'union internationale de chimie pure et appliquée, le nom d'un acide α-aminé dérive formellement du nom de l'acide carboxylique en désignant le groupe -NH₂ par le préfixe « amino » précédé d'un indice qui indique sa position sur la chaîne carbonée la plus longue numérotée à partir de -COOH. Le préfixe « amino » est éventuellement suivi du (ou des) nom(s) du (ou des) radical (aux) alkyle (s) en ramification.

Exemples :



A cause de la complexité des noms dans la nomenclature systématique, la majorité des acides α -aminés portent des noms d'usage, comme l'acide 2-aminopropanoïque par exemple, connu sous le nom d'alanine ou l'acide 2-aminoéthanoïque connu sous le nom de glycine.

Selon la molécule dans laquelle il se trouve, qui est en général assez longue, un acide α -aminé est parfois représenté par un code à trois lettres.

Le tableau suivant donne le nom d'usage, la formule semi-développée ainsi que le code des acides α -aminés aliphatiques :

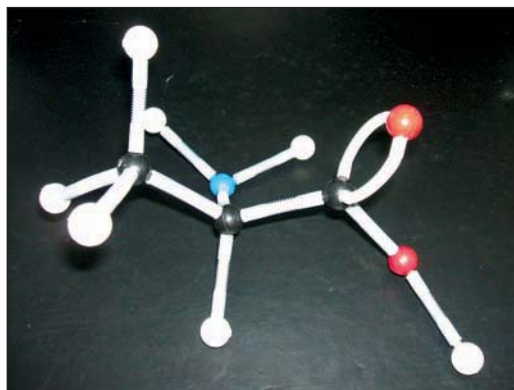
Nom de l'acide α -aminé	Formule semi développée	Code
Glycine ou glycolle	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly
Alanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala
Valine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val
Leucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile

B. Stéréochimie et structure des acides α -aminés

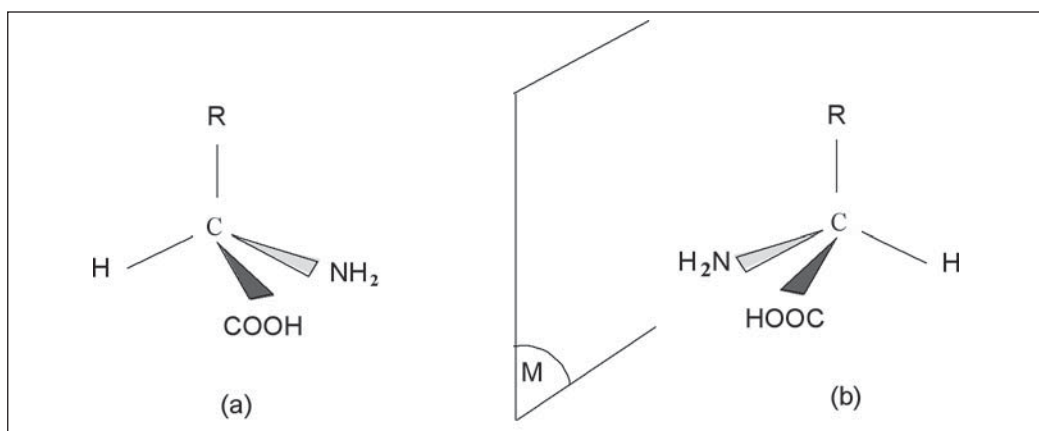
B.1 Carbone asymétrique

Lorsque, dans un acide α -aminé, l'atome de carbone en α est lié à quatre groupes différents : le groupe -NH₂, le groupe -R (avec R \neq H), le groupe -COOH et l'atome d'hydrogène, il est dit **carbone asymétrique**.

Soit (b) l'image, dans un miroir plan, d'une molécule d'un acide α -aminé (a) possédant un carbone asymétrique. Les deux molécules (a) et (b) non superposables sont des **énantiomères** ou isomères optiques. La molécule est dite **molécule chirale**.

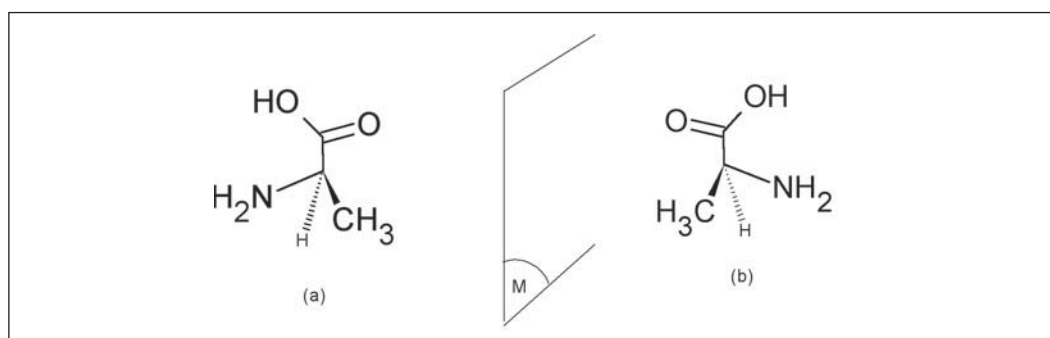


Un exemple de molécule chirale, l'alanine



Les molécules (a) et (b) ne sont pas superposables

Exemple : la molécule d'alanine est chirale.



(a) et (b) sont des images l'une de l'autre de l'alanine par rapport à un miroir plan

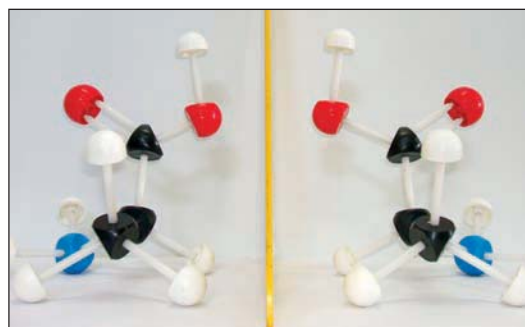
Deux énantiomères ont même formule semi développée mais des configurations spatiales différentes. Ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques excepté celles qui font intervenir la chiralité comme l'activité optique ou les réactions enzymatiques.

Sauf la glycine, toutes les molécules d'acides α -aminés possèdent un atome de carbone asymétrique. Ce sont des molécules chirales.

B.2 Représentation de Fischer

La représentation de Fischer est très pratique, elle est utilisée par les biochimistes pour décrire les molécules biologiques. Dans cette représentation :

- * la chaîne carbonée R - C - COOH est représentée verticalement, le groupe -COOH est placé en haut et le groupe -R en bas par rapport au carbone asymétrique,
- * les groupes -COOH et -R sont situés en arrière par rapport au carbone asymétrique,
- * le groupe -NH₂ et l'atome d'hydrogène sont situés en avant du carbone asymétrique,
- * on projette orthogonalement la molécule dans le plan de la figure, ainsi R-C-COOH est verticale (R en bas, COOH en haut) et H - C - NH₂ est horizontale.



Modèles moléculaires éclatés des deux isomères optiques de l'alanine, images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan.

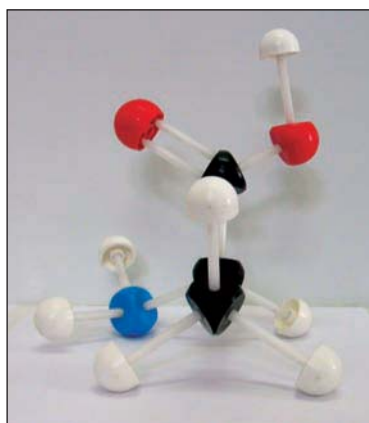
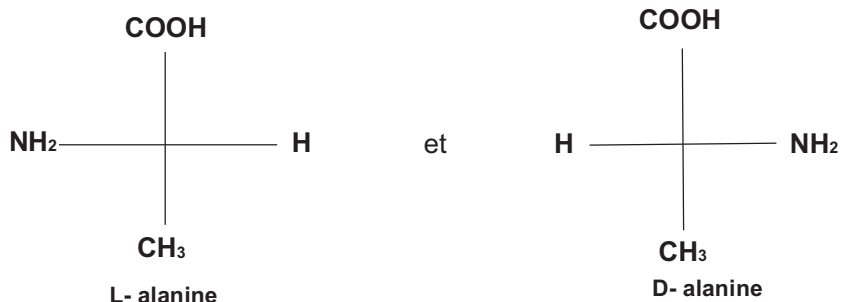


B.3 Enantiomères L et D

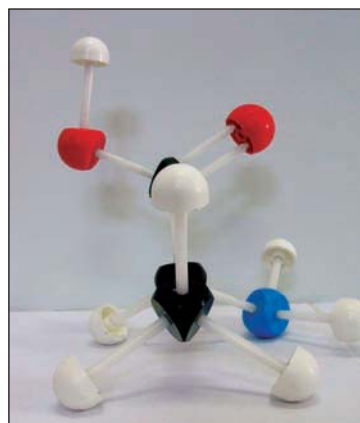
L'énantiomère dont le groupe -NH_2 se projette à gauche dans la représentation de Fischer est nommé L, on dit aussi que l'acide α -aminé a la configuration L. Lorsque le groupe -NH_2 se projette à droite dans la représentation de Fischer, l'énantiomère est nommé D ou qu'il a la configuration D.

Remarques

- Les acides α -aminés courants, présents dans les systèmes vivants, ont tous la configuration L.
- On fait précéder le nom de l'acide α -aminé par la lettre L ou la lettre D selon qu'il a la configuration L ou D. Exemple : la figure suivante donne les molécules de la L - alanine et la D - alanine selon la représentation de Fischer.



(a)
Modèle moléculaire éclaté
de la L-alanine



(b)
Modèle moléculaire éclaté
de la D-alanine

C. Propriétés des acides α -aminés

C.1 Propriétés physiques

La majorité des acides α -aminés sont des solides incolores, ils sont généralement très solubles dans l'eau, souvent de saveur douceâtre et sont insolubles dans les solvants organiques.

La solubilité dans l'eau dépend du radical R, elle diminue avec le nombre d'atomes de carbone de celui-ci et inversement, elle augmente si ce radical R est porteur d'un groupe polaire ($-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$) ou du groupe hydroxyle $-\text{OH}$. Exemple : la leucine est très peu soluble dans l'eau.

Les acides α -aminés fondent et se décomposent à des températures relativement élevées, exemple : la leucine se décompose à 337°C .

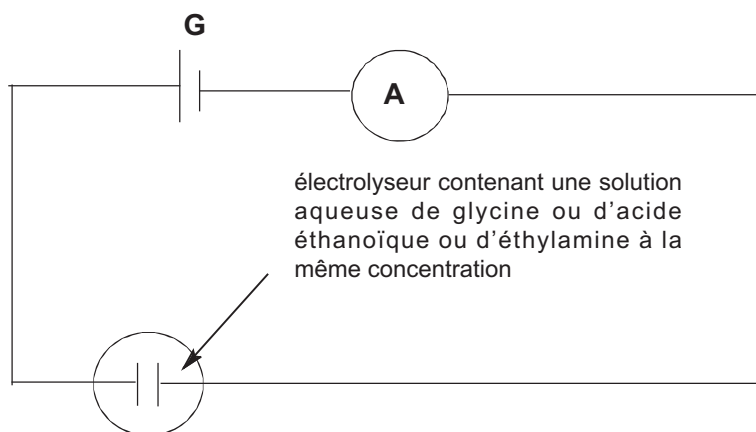
C.2 Propriétés chimiques des solutions aqueuses d'acides α -aminés

C.2.a Ionisation des acides α -aminés

a.1 Conductibilité électrique de la solution aqueuse des acides α -aminés

Réaliser le circuit de la figure ci-dessous comportant en série un générateur G de tension continue, un ampèremètre A et un électrolyseur à électrodes inattaquables. Comparer la conductibilité électrique d'une solution aqueuse d'un acide α -aminé, la glycine par exemple, à celle d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque CH_3COOH puis à celle d'une solution d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Les trois solutions doivent avoir la même concentration molaire c.



Conductibilité du courant électrique

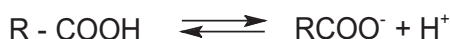
Pour cela, placer successivement le même volume des trois solutions dans l'électrolyseur et mesurer l'intensité du courant qui traverse le circuit dans chaque cas.

On constate que l'intensité du courant qui traverse le circuit avec l'acide éthanóïque est environ dix fois plus importante que celle qui le traverse lorsque c'est la solution de glycine qui est dans l'électrolyseur. Pour la solution d'éthylamine, l'intensité du courant électrique est environ vingt fois plus importante que celle de la solution de glycine.

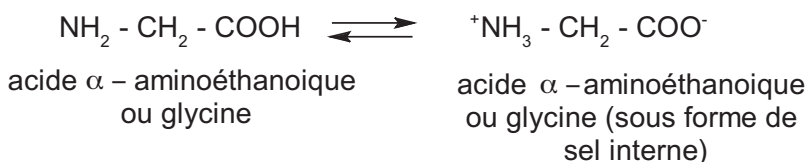
a.2 Comment interpréter la faible conductibilité de la solution d'acide α -aminé étudiée ?

Le fait que la solution aqueuse de glycine conduit très faiblement le courant électrique montre qu'elle contient très peu d'ions. Comment expliquer la présence de ces ions dans la solution ?

En solution aqueuse, la présence d'ions s'explique en considérant les acides α -aminés comme des sels internes, c'est-à-dire des composés où il y a neutralisation réciproque du groupe acide $-\text{COOH}$ et du groupe basique $-\text{NH}_2$ à l'intérieur d'une même molécule. Celle-ci se comporte donc comme un ion dipolaire, il porte des charges de signe différent à ses deux extrémités. La molécule est ionisée mais ne peut se dissocier. Les groupes $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ existent sous deux formes, l'une chargée, l'autre neutre :



Ainsi, il y a coexistence des deux espèces qui sont donc en équilibre, exemple :



La molécule doublement chargée ou ion dipolaire est appelée **amphion** ou **zwitterion**.

En solution aqueuse, l'équilibre est nettement en faveur de la forme dipolaire, les acides α -aminés n'existent pratiquement que sous forme de zwitterions, ils ont des propriétés semblables à celles des sels minéraux.

A l'état solide les acides α -aminés se présentent comme des zwitterions, ce qui explique leur température de fusion élevée (comme dans le cas des composés ioniques).

C.2.b Propriétés acido - basiques des acides α -aminés

b.1 Etude expérimentale

- Action sur le bleu de bromothymol

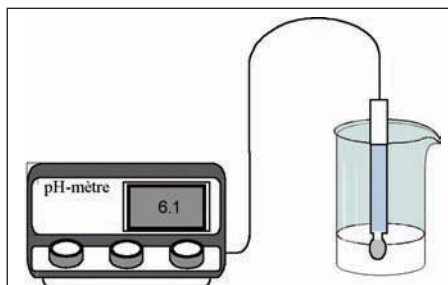
Verser quelques gouttes de bleu de bromothymol à une solution aqueuse de glycine une fois molaire par exemple. Noter le changement de couleur de la solution du vert au jaune verdâtre ; ce qui indique que le milieu est légèrement acide.



Le bleu de bromothymol initialement vert vire au jaune en présence de glycine

- pH d'une solution aqueuse d'acide α -aminé

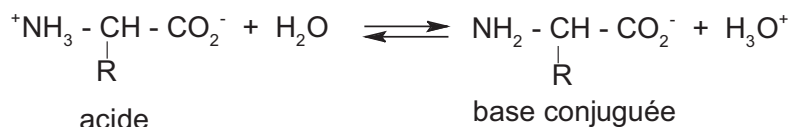
Mesurer, dans les mêmes conditions, le pH d'une solution aqueuse de glycine, une fois molaire et le comparer à celle d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque et à celle d'une solution aqueuse d'éthylamine de même concentration. La valeur trouvée pour la glycine 6,1 est intermédiaire entre celle de l'acide éthanoïque 2,4 et celle de l'éthylamine 12,4.



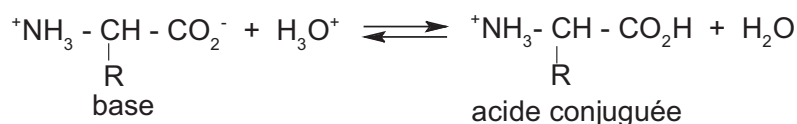
Utilisation d'un pHmètre pour mesurer le pH

b.2 Comment interpréter le pH mesuré de la solution de glycine?

La valeur du pH de la solution d'acide α -aminé intermédiaire entre les pH des solutions aqueuses d'acide carboxylique et d'amine primaire ayant le même nombre d'atomes de carbone et de même concentration molaire, s'explique par la présence du groupe amine -NH_2 basique et du groupe carboxyle -COOH acide. Donc, à cause de l'existence d'un caractère basique provenant de la présence du groupe -NH_2 et d'un caractère acide causé par la présence du groupe -COOH dans la molécule, le zwitterion possède des propriétés acido-basiques, en effet il est susceptible de libérer un proton, c'est donc un acide de Brönsted:



Aussi le zwitterion est susceptible de capter un proton, c'est une base de Brönsted :

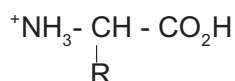


b.3 Conclusion

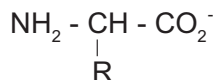
Les acides α -aminés, ayant à la fois des propriétés acides et des propriétés basiques sont appelés **amphotères**.

Selon le pH du milieu, les acides α -aminés peuvent exister, en solution aqueuse sous trois formes possibles :

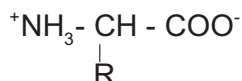
- en **milieu acide** le groupe -NH_2 capte un proton, le groupe -COOH ne subit aucun changement et l'acide α -aminé se trouve sous forme de cation :



- en **milieu basique** le groupe -COOH s'ionise en libérant un proton, le groupe -NH_2 ne subit aucun changement et l'acide α -aminé se trouve sous forme d'anion :



- A un **certain pH**, les deux phénomènes se produisent en même temps (-NH_2 capte un proton et -COOH s'ionise en libérant un proton), la molécule est à la fois un anion et un cation, elle se présente sous la forme d'un zwitterion :



Ce pH est appelé **point isoélectrique**, C'est à ce pH que la solubilité des acides α -aminés est la plus faible.

III DES ACIDES α -AMINÉS AUX PROTEINES

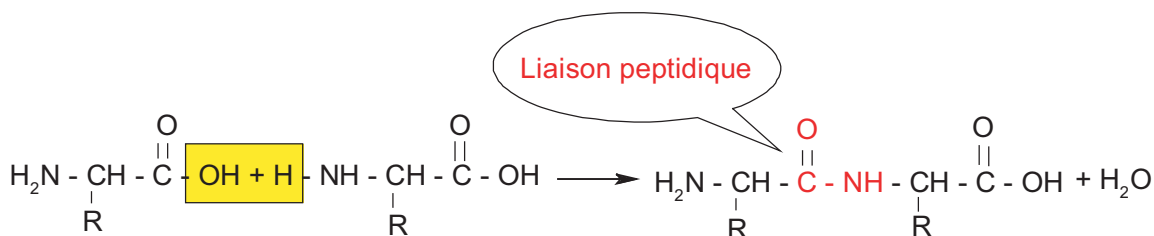
Lorsque des molécules d'acides α -aminés s'associent, une macromolécule se forme. Celle-ci peut être un peptide, un polypeptide ou une protéine selon le nombre d'acides α -aminés mis en jeu.

A. La liaison peptidique

Une liaison peptidique ou liaison amide se forme par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amine -NH_2 d'un acide α -aminé et le groupe carboxyle -COOH d'un autre.

Après la constitution de la liaison peptidique, une extrémité est porteuse d'un groupe amine libre -NH_2 et l'autre d'un groupe carboxyle -COOH .

La liaison peptidique est fondamentale dans la formation des peptides, des polypeptides et des protéines.

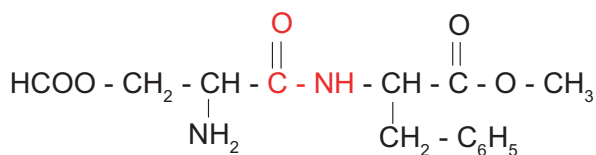


Formation d'une liaison peptidique par élimination d'une molécule d'eau entre deux acides α -aminés

B. Les péptides

Ce sont des substances formées de chaînes courtes d'acides α -aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques et qui ont des masses molaires relativement faibles (moins de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Lorsque seulement deux acides α -aminés s'unissent par une liaison peptidique, il se forme un dipeptide comme l'aspartame ou l'altamé par exemple.

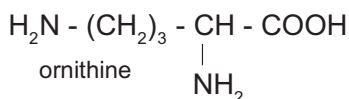


Exemple de dipeptide : l'aspartame, constitué de deux acides α -aminés naturels l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine, le dernier étant estérifié par le méthanol.

Trois acides α -aminés unis par deux liaisons peptidiques donnent un tripeptide et ainsi la chaîne peut s'allonger par addition d'autres acides α -aminés donnant un polypeptide. Si le nombre d'acides α -aminés est inférieur à 20, on parle de peptide, et de 20 à 100 de polypeptide.

Plusieurs peptides possèdent des fonctions biologiques importantes exemple : l'oxytocine, hormone peptidique sécrétée par l'hypophyse postérieure qui joue entre autres un rôle dans le processus de la lactation.

Un grand nombre de puissants antibiotiques sont des peptides, exemple la gramicidine S (utilisations thérapeutiques : anti-infectieux, antibactérien) qui contient l'acide α -aminé ornithine. Celui-ci n'est pas un constituant normal des protéines, c'est un acide α -aminé qui possède un deuxième NH_2 en position δ .



IV POLYPEPTIDES ET PROTEINES

A. Définition

Le terme de « **protéine** », (du grec prôtos qui veut dire le premier et le plus important) a été introduit par Jöns Jakob Berzelius (1779 - 1848) pour désigner les substances primordiales dans la construction des tissus humains et animaux.

Lorsque la cellule « accroche » des molécules d'acides α -aminés les unes aux autres par liaison peptidique on peut avoir une chaîne longue. La macromolécule obtenue, linéaire et non ramifiée, est appelée **polypeptide** ou **protéine** suivant sa longueur.

Lorsque le nombre d'acides α -aminés dépasse 100 on a une **protéine**.

La connaissance des acides α -aminés est importante car ils sont les unités structurales de base des protéines, celles-ci se trouvent dans presque toutes les parties des organismes vivants. On connaît aujourd'hui plus de 100000 protéines.

Les protéines sont donc similaires aux peptides, seulement de tailles et de masses molaires plus importantes, par exemple, l'insuline qui comprend 53 acides α -aminés, ou l'hémoglobine qui en contient plus de 500.

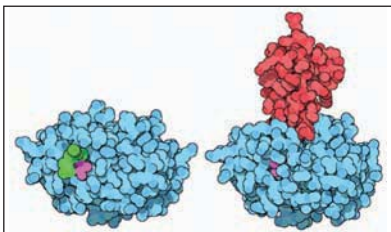
B. Rôle des protéines

Les protéines sont les éléments essentiels de la vie de la cellule. Elles remplissent des fonctions très diverses au sein de la cellule et de l'organisme, elles ont un rôle essentiel dans :

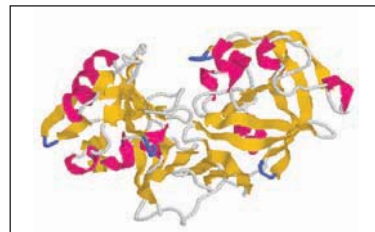
- **La catalyse** : Les enzymes sont des protéines qui servent de catalyseurs dans les réactions chimiques nécessaires à la vie, exemples : la trypsine et la pepsine.

La trypsine est une enzyme digestive synthétisée par le pancréas sous forme de trypsinogène, elle transforme les chaînes polypeptidiques en chaînes protéiques plus courtes pour permettre la digestion.

La pepsine est une enzyme digestive du suc gastrique qui dégrade les protéines des aliments en hydrolysant les liaisons peptidiques.



Trypsine et trypsinogène



Une représentation de la pepsine

- **Le transport** : exemple de l'hémoglobine, protéine des globules rouges du sang, transporte l'oxygène des poumons aux organes.
- **La communication** : de nombreuses hormones, comme l'insuline produite dans le pancréas, sont des protéines et peuvent véhiculer un message dans l'organisme.
- **La signalisation** : certaines protéines sont impliquées dans le chimiotactisme (attraction ou répulsion exercée par une substance chimique sur un être unicellulaire).
- **La reconnaissance** : le système immunitaire peut reconnaître, grâce à des protéines appelées : les immunoglobulines, des molécules étrangères qui n'appartiennent pas aux molécules de l'organisme qui les fabrique.
- **La motilité** (faculté de se mouvoir) : exemple la myosine
- **La structure** : exemple le collagène structure la matrice extracellulaire.

C. Classification des protéines

Les protéines sont classées en deux groupes :

C.1 Les holoprotéines (ou protéines) :

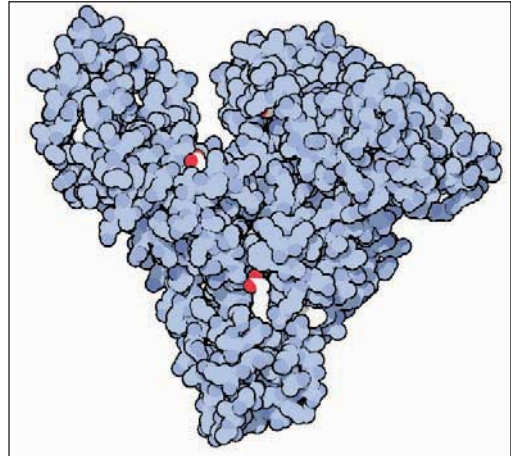
Ce sont les protéines qui ne donnent par hydrolyse que des acides α -aminés.

C.2 Les hétéroprotéines :

Ce sont les protéines qui donnent par hydrolyse des acides α -aminés et d'autres molécules.

Certaines protéines sont appelées **protéines de structures** ou **protéines structurales**, celles-ci façonnent les organismes en contribuant à leur structure, alors que d'autres sont des **protéines de fonctionnement** ou **protéines fonctionnelles** comme les enzymes, les anticorps... Celles-ci interviennent dans des processus biochimiques (immunologie, enzymologie, récepteurs membranaires par lesquels les cellules interagissent avec le milieu environnant, etc).

Les protéines se trouvent dans presque toutes les parties des organismes vivants, exemples :



Molécule d'albumine (fabriquée par le foie, elle est la principale protéine du sang)

- **Les protéines fibreuses**

Les protéines fibreuses sont des protéines de structures. Insolubles dans l'eau, ne s'y dispersent pas et relativement résistantes à l'hydrolyse, elles se trouvent dans les tissus épidermiques tels que la corne, le poil, les ongles et les os. Exemple, le collagène est une protéine essentielle des tissus conjonctifs des animaux. Elle contient une grande proportion de glycine et constitue au moins un tiers des protéines du corps humain.

Le collagène est une protéine composée de trois chaînes polypeptidiques associées. Ces chaînes peuvent se combiner de différentes manières pour donner plusieurs collagènes. Chaque type de collagène possède une structure propre et se retrouve dans des organes particuliers.

Signalons à titre d'information les indications thérapeutiques du collagène, il soulage les douleurs de l'arthrose et ralentit la progression de l'ostéoporose.

- **Les protéines globulaires**

Les protéines globulaires, plus complexes, comprennent les albumines (fabriquées par le foie, elles sont les principales protéines du sang), les globulines, les glutélines (protéines extraites de certains végétaux), les prolamines (protéines présentes dans les graines) et les protamines (petites protéines nucléaires riches en arginine). Elles sont solubles dans l'eau et s'y dispersent. Exemples de protéines globulaires : celles de la viande, du lait, des œufs et d'autres aliments semblables. Ces protéines sont sensibles à la température, aux acides, aux bases, etc.

- **Les protéines conjuguées**

Ce sont d'autres protéines qui contiennent des parties non peptidiques, par exemple l'hémoglobine se compose de 96% d'une protéine, la globine, et de 4% d'hémine (molécule complexe qui contient du fer).

D. Structure des protéines

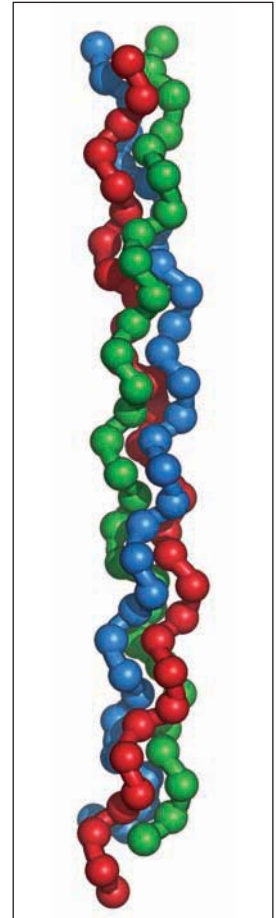
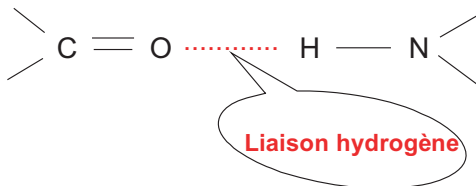
Le processus de fabrication des protéines par la cellule ou **traduction** se fait par ajouts successifs d'acides α -aminés à une protéine en cours de construction. L'ordre dans lequel les acides α -aminés s'enchaînent constitue la structure primaire de la protéine.

Ainsi, la structure **primaire** d'une protéine est définie par la succession linéaire ou séquence des acides α -aminés dans la chaîne peptidique, exemple : la structure primaire de la globine, protéine de l'hémoglobine est constitué d'un enchaînement de 146 acides α -aminés dans un ordre bien déterminé Val - His - Leu - Thr - Pro - Glu - Lys - ...

La disposition dans l'espace de cette longue chaîne d'acides α -aminés constitue la structure **secondaire** de la protéine.

La structure secondaire la plus fréquente est celle dans laquelle la chaîne peptidique s'enroule en hélice (appelée hélice- α). Par exemple, le modèle de la figure ci-contre montre la structure en triple hélice du tropocollagène.

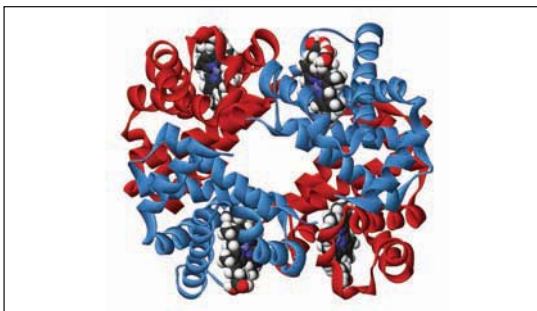
On peut trouver aussi une structure en feuillet plissé appelée structure bêta. Dans toutes les structures la stabilité de l'édifice est due aux liaisons hydrogène établies entre l'atome d'oxygène du groupe CO et l'atome d'hydrogène du groupe NH



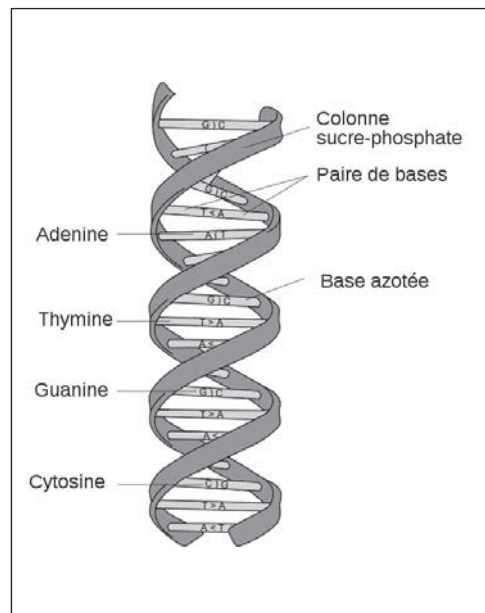
Structure en triple hélice du tropocollagène

Les protéines tirent leur propriétés de leur structure tertiaire, ou repliement spatial.

La **structure tertiaire** correspond à la façon dont la chaîne, enroulée en hélice, est disposée dans l'espace. Généralement la chaîne se replie sur elle-même suite aux interactions avec le milieu. L'établissement de ponts disulfure entre atomes de soufre et de liaisons hydrogène entre les chaînes latérales stabilise le repliement de la chaîne.



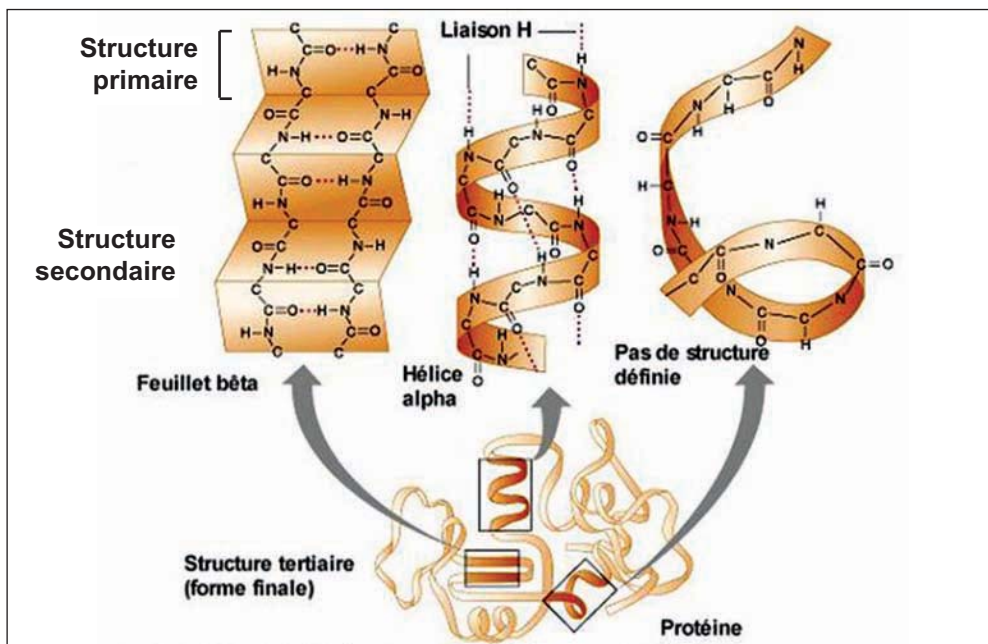
Une représentation de la structure quaternaire de l'hémoglobine



Structure secondaire (en double hélice) de l'ADN (acide désoxyribonucléique)

La **structure quaternaire** des protéines regroupe l'association d'au moins deux chaînes polypeptidiques, identiques ou différentes, par des liaisons hydrogène, ionique ou des interactions, mais rarement des ponts disulfure, exemple de l'hémoglobine.

Le schéma suivant montre des exemples de structures primaire, secondaire et tertiaire d'une protéine.

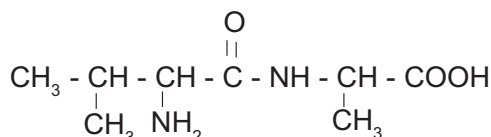


Exercice résolu

Enoncé

La masse molaire d'un acide α -aminé A est $M = 89 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule semi développée de l'acide α -aminé A.
2. Déterminer la forme ionisée prépondérante de l'acide α -aminé A présente dans une solution aqueuse de $\text{pH} = 2$.
3. Donner la représentation de Fischer de l'énantiomère L de l'acide α -aminé A.
4. L'acide α -aminé A se lie à un deuxième acide α -aminé B, il se forme le dipeptide C suivant:



- a) Qu'appelle-t-on la liaison qui s'établit entre les deux acides α -aminés ? Expliquer sa formation.
- b) Déterminer la formule semi développée de l'acide α -aminé B. Donner son nom.

On donne, en g.mol^{-1} , les masses molaires atomiques suivantes : $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{N}} = 14$; $M_{\text{O}} = 16$ et $M_{\text{H}} = 1$.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- exploiter la formule générale d'un acide α-aminé, cette formule est :</p> $R - CH(NH_2) - COOH$ <p>- En solution acide, l'acide α-aminé existe sous la forme prépondérante du cation :</p> $\begin{array}{c} ^+NH_3 - CH - CO_2H \\ \\ R \end{array}$ <p>- Dans la représentation de Fischer, l'énantiomère L correspond à la projection du groupement NH_2 à gauche.</p> <p>- La liaison peptidique s'établit entre deux molécules d'acides α-aminés, il se forme le groupe:</p> $\begin{array}{c} O \\ \\ - C - NH - \end{array}$ <p>-Par hydrolyse du dipeptide C on obtient les deux acides α-aminés A et B.</p>	<p>1. L'acide α-aminé A admet pour formule générale:</p> $R - CH(NH_2) - COOH \text{ ou } C_2O_2H_4N - R.$ <p>La masse molaire de A étant de 89 g.mol^{-1}, ce qui donne une masse molaire de 15 g.mol^{-1} pour R. Donc $C_nH_{2n+1} = 15$, d'où $n = 1$. R est un CH_3. Finalement l'acide α-aminé A est l'alanine :</p> $CH_3 - CH(NH_2) - COOH.$ <p>2. La solution est acide ($pH = 2$), la forme ionisée prépondérante est le cation :</p> $\begin{array}{c} ^+NH_3 - CH - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$ <p>3. La représentation de Fischer de l'énantiomère L de A demandée est :</p> $\begin{array}{ccc} & COOH & \\ & & \\ NH_2 - & & - H \\ & & \\ & CH_3 & \end{array} \quad \text{L- alanine}$ <p>4. a) La liaison qui s'établit entre les deux acides α-aminés est une liaison peptidique, elle résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle $COOH$ d'une molécule et le groupe NH_2 d'une autre molécule d'acide α-aminé.</p> <p>b) L'acide α-aminé B est la valine de formule :</p> $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3 - CH - CH - C - OH \\ \quad \\ CH_3 \quad NH_2 \end{array}$

L'essentiel du cours

- Un acide α -aminé est un composé organique qui possède à la fois un groupe -COOH et un groupe -NH_2 portés par le même atome de carbone.
- Dans une molécule organique, un carbone est dit asymétrique lorsqu'il est lié à quatre substituants différents. La molécule est dite chirale.
- Dans une molécule chirale les deux isomères, non superposables, images l'un de l'autre dans un miroir plan correspondent aux énantiomères L et D.
- En solution aqueuse, un acide α -aminé se trouve sous la forme d'un amphion (ou zwitterion)
- L'amphion : $^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$, base d'un premier couple acide base : $^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COOH} / ^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$ et acide d'un deuxième couple acide base : $^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^- / \text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$, est un ampholyte.
- Une liaison peptidique s'établit entre le groupe carboxyle -COOH d'un premier acide α -aminé et le groupe amine -NH_2 d'un deuxième acide α -aminé.
- Les peptides, polypeptides et protéines sont des chaînes d'acides α -aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.

Adresses de sites internet conseillés

http://Fr.wikipedia.org/wiki/Acide_aminé

<http://Fr.wikipedia.org/wiki/protéine>

<http://Fr.wikipedia.org/wiki/peptide>

<http://Fr.wikipedia.org/wiki/Aspartame>

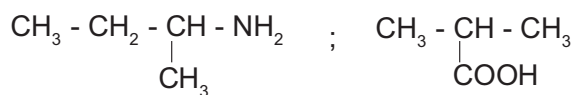
<http://www.snv.jussieu.Fr/vie/dossiers/acideamine/acideamine.htm>

Exercices d'évaluation

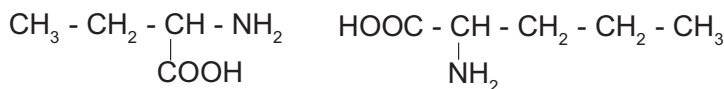
Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Qu'appelle-t-on acide α -aminé ? Donner deux exemples.
2. Qu'appelle-t-on liaison peptidique ?
3. Que donne l'association de plusieurs acides α -aminés ?
4. Quelle est la différence entre un peptide, un polypeptide et une protéine ?
5. Quand dit-on qu'on a des isomères optiques ?
6. Les deux molécules suivantes sont-elles chirales ?



7. Représenter en projection de Fischer l'énantiomère L des composés suivants :



8. Que veut dire séquence dans une structure primaire d'une protéine ? Donner un exemple.

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un acide α -aminé est un composé organique qui possède un groupe carboxyle -COOH et un groupe amine -NH₂ liés à deux atomes de carbone voisins.
2. Une molécule chirale est toute molécule organique qui possède un atome de carbone lié à 4 groupes différents.
3. Dans la représentation de Fischer d'un acide α -aminé, la configuration D est celle dans laquelle le groupe -NH₂ est situé à droite de l'atome de carbone asymétrique.
4. Les acides α -aminés naturels (isolés à partir des protéines) ont tous la configuration D.
5. Il existe pour chaque acide α -aminé deux isomères optiques appelés énantiomères L et D.
6. La séquence des acides α -aminés consécutifs caractérise la structure secondaire d'une protéine.
7. Les liaisons hydrogène qui s'établissent entre l'oxygène de COOH et l'hydrogène de NH₂ permettent la stabilité de la structure secondaire d'une protéine.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. La liaison peptidique se fait entre :
 - a) le -COOH d'un acide α -aminé et le -NH₂ d'un autre.
 - b) le -COOH d'un acide α -aminé et le -NH₂ du même acide α -aminé.
 - c) le -COOH d'un acide α -aminé et le -COOH d'un autre.
 - d) le -NH₂ d'un acide α -aminé et le -NH₂ d'un autre.

2. En solution aqueuse un acide α -aminé se présente sous forme de :
 - a) cation.
 - b) zwitterion.
 - c) anion.
3. L'isoleucine est un(e) :
 - a) acide α -aminé.
 - b) dipeptide.
 - c) protéine.
4. Le composé suivant $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$ est un acide :
 - a) α -aminé.
 - b) β -aminé.
 - c) γ -aminé.
5. Dans une protéine les acides α -aminés sont liés par :
 - a) une liaison hydrogène.
 - b) une liaison peptidique.
 - c) une double liaison.

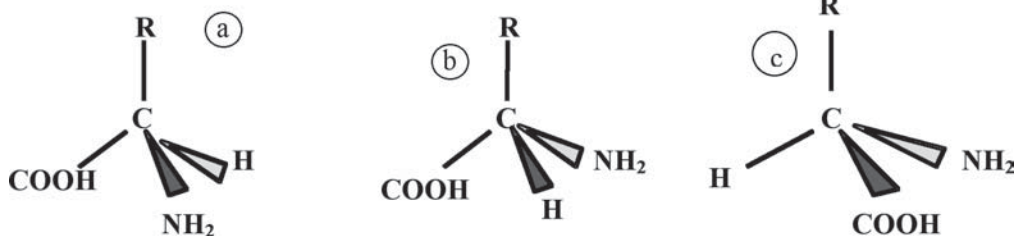
Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n°1

Donner les formules semi développées des acides α -aminés codés par Val et Leu et écrire les amphions correspondants.

Exercice n°2

On donne les configurations spatiales a, b et c suivantes avec $\text{R} \neq \text{H}$:



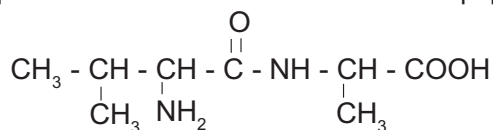
1. La molécule concernée est-elle chirale ?
2. Deux de ces molécules sont identiques: lesquelles ?
3. Deux de ces molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables; lesquelles ?

Exercice n°3

L'hydrolyse d'un dipeptide donne la valine et la glycine. Quelles sont les formules possibles de ce dipeptide ?

Exercice n°4

Nommer les acides aminés qui interviennent dans la formation du dipeptide suivant :



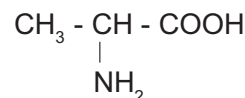
Exercice n°5

1. Dans l'acide α -aminopropanoïque, montrer qu'il existe un carbone asymétrique et donner la représentation de l'énantiomère L.
2. Ecrire la formule du zwitterion, du cation et de l'anion susceptibles d'exister dans la solution aqueuse de cet acide.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice n° 6

L'alanine est un acide α -aminé de formule :



1. Donner le nom de cet acide α -aminé en nomenclature systématique.
2. Dans la solution aqueuse d'alanine, on trouve un ion dipolaire ; écrire sa formule semi-développée et donner son nom.
3. Ecrire les deux couples acide-base correspondant à cet ion.
4. Ecrire les formules semi-développées des dipeptides résultant de la réaction entre l'alanine et la valine.
5. Ecrire la formule semi-développée du tripeptide constitué par l'enchaînement des acides α -aminés suivants: Val - Ala - Gly.

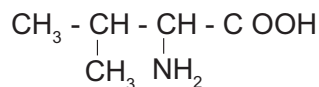
Exercice n° 7

On fait réagir un acide α -aminé aliphatique avec l'acide nitreux. On obtient un composé A qui réduit l'ion MnO_4^- en milieu acide pour donner B. Le composé B précipite avec la DNPH mais ne colore pas le réactif de Schiff.

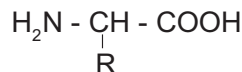
1. Proposer une formule générale pour l'acide α -aminé.
2. Déterminer la formule semi développée de l'acide α -aminé aliphatique sachant que sa molécule renferme 51.3 % de carbone.
3. Montrer qu'il existe un isomère de l'acide α -aminé trouvé, différent par la chaîne carbonée (isomère de chaîne).
4. Donner les formules semi développées de A et B.

Exercice n° 8

On considère l'acide α -amino 3 - méthylbutanoïque, noté A, de formule:



1. Montrer que A est un acide α -aminé et donner son nom d'usage.
2. La molécule A est-elle chirale ? Justifier la réponse.
3. Donner les deux représentations de Fischer des configurations L et D de A.
4. On fait réagir l'acide α -aminé A sur un acide α -aminé B de formule :
Ecrire la formule semi développée des deux peptides P_1 et P_2 , isomères de position, obtenus.
5. Sachant que la masse molaire du dipeptide vaut 188 g.mol^{-1} , déterminer R.



On donne, en g.mol^{-1} , les masses molaires atomiques suivantes : $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{N}} = 14$; $M_{\text{O}} = 16$ et $M_{\text{H}} = 1$.

DOCUMENT 1

ADN ET SYNTHÈSE DES PROTÉINES

L'acide désoxyribonucléique ou **ADN** est une molécule, retrouvée dans toutes les cellules vivantes, qui renferme l'ensemble des informations nécessaires au développement et au fonctionnement d'un organisme. L'ADN est aussi le support de l'hérédité car il est transmis lors de la reproduction, de manière intégrale ou non. Il porte donc l'information génétique, il constitue le génome des êtres vivants.

L'ADN détermine la synthèse des protéines.

Un **génome** désigne l'ensemble de l'information héréditaire d'un organisme. Cette information est présente en totalité dans chacune des cellules de l'organisme. Lorsqu'une cellule se divise, l'information est copiée et transmise aux cellules filles.

Le génome contient toutes les instructions nécessaires au développement, au fonctionnement, au maintien de l'intégrité et à la reproduction des cellules et de l'organisme. Ces instructions sont nommées **gènes**.

Un **gène** est un élément du chromosome qui conditionne la transmission et la manifestation d'un caractère héréditaire bien déterminé.

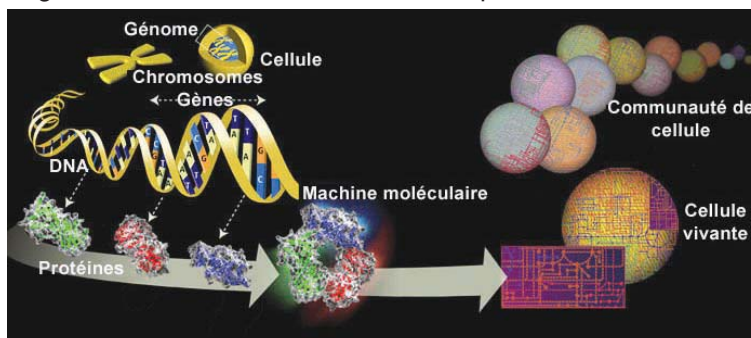
Le support matériel de l'information génétique est l'ADN. Le génome est composé de molécules d'ADN géantes, associées à des protéines pour former les **chromosomes**. Un être humain possède 23 paires de chromosomes, donc deux jeux complets d'instructions, chacun hérité d'un de ses parents.

Deux êtres vivants d'espèces différentes présentent des génomes qui diffèrent par leur taille ainsi par le nombre, l'ordre et la nature des instructions qu'ils contiennent. Deux individus de la même espèce, au contraire, possèdent le même catalogue d'instructions, même si celles-ci peuvent exister dans des versions légèrement différentes (d'un individu à un autre ou chez un même individu, lorsque les copies héritées du père et de la mère diffèrent). C'est en ce sens que l'on parle du génome humain, commun à tous les êtres humains avec son bagage propre de gènes. Au sens strict, le génome de chaque être humain est unique (à l'exception de ceux, identiques, de vrais jumeaux), mais il ne diffère que de 0,1% environ de celui d'une personne non apparentée.

Un **ribosome** est une structure intracellulaire organite cytoplasmique de toutes les cellules vivantes qui assure la synthèse des protéines. C'est une véritable machine à décoder. On ne connaît toujours pas son architecture précise, seulement sa forme générale et l'identité de ses composants.

L'intérieur d'une cellule animale, le cytoplasme, est formé d'une substance colloïdale, le cytosol, contenant les organites. Le noyau, souvent en position centrale, renferme les **chromosomes**, détenteurs du patrimoine génétique de la cellule.

Le chromosome est l'élément porteur de l'information génétique. Les chromosomes contiennent les gènes et permettent leur distribution égale dans les deux cellules filles lors de la division cellulaire. Ils sont formés d'une longue molécule d'ADN, associée à des protéines.



D'après : Wikipédia, l'encyclopédie libre

DOCUMENT 2

UN DIPEPTIDE ÉDULCORANT : L'ASPARTAME

L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. C'est un dipeptide composé de deux acides α -aminés naturels, l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine, le dernier étant estérifiée par un alcool, le méthanol. Son nom chimique est donc L-Aspartyl-L-phénylalanine méthylester.

- L'aspartame a un pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose et est utilisé pour édulcorer les boissons et aliments à faible calorie ainsi que les médicaments. Cet additif alimentaire est utilisé dans un grand nombre de produits et autorisé dans de nombreux pays, il est référencé dans la classification européenne des additifs alimentaires de l'Union européenne par le code E951.

Depuis sa première autorisation de mise sur le marché aux États-Unis en 1974, l'aspartame est au cœur d'une polémique sur ses possibles effets adverse sur la santé. D'un côté, l'aspartame serait à haute dose cancérigène et neurotoxique. D'un autre côté, les organismes de santé publique confirment son innocuité dans les doses d'utilisation autorisées.

L'aspartame est une source de phénylalanine, un acide α -aminé impliqué dans la phénylcétonurie, une maladie génétique grave.

- La première apparition de l'aspartame date de la publication de sa synthèse en 1966. Mais il aurait été découvert en 1965 par le chimiste J. Schlatter, lors de la synthèse d'un tétrapeptide devant être testé comme médicament anti-ulcéreux. L'aspartame était alors un intermédiaire de synthèse et Schlatter aurait goûté le produit tombé sur son doigt. Le goût sucré fut une découverte inattendue, l'acide aspartique et la phénylalanine n'étant pas sucrés. Le dipeptide non méthylé se révéla avoir une saveur amère. Schlatter synthétisa des composés de structure voisine, mais le produit original fut conservé et commercialisé sous le nom d'aspartame.

Suite à de possibles effets toxiques et cancérigènes sur le cerveau par l'aspartame ou ses métabolites, l'autorisation fut suspendue quelques mois plus tard en Décembre 1974. Son usage fut rétabli en 1981 aux États-Unis dans les aliments solides, puis dans les liquides en 1983. En 1981, l'aspartame est autorisé par un comité commun d'experts de l'OMS et de l'Organisation pour l'agriculture et la nourriture. La même année le comité scientifique pour les aliments humains de la commission européenne approuve l'aspartame.

Autorisé en France dès 1988, en 1994, l'emploi de l'aspartame est approuvé dans plus de 90 pays.

En 1995, l'Union européenne établit les critères de pureté pour l'aspartame.

En 2002, le comité scientifique de la Commission européenne confirme son avis sur l'innocuité de l'aspartame.

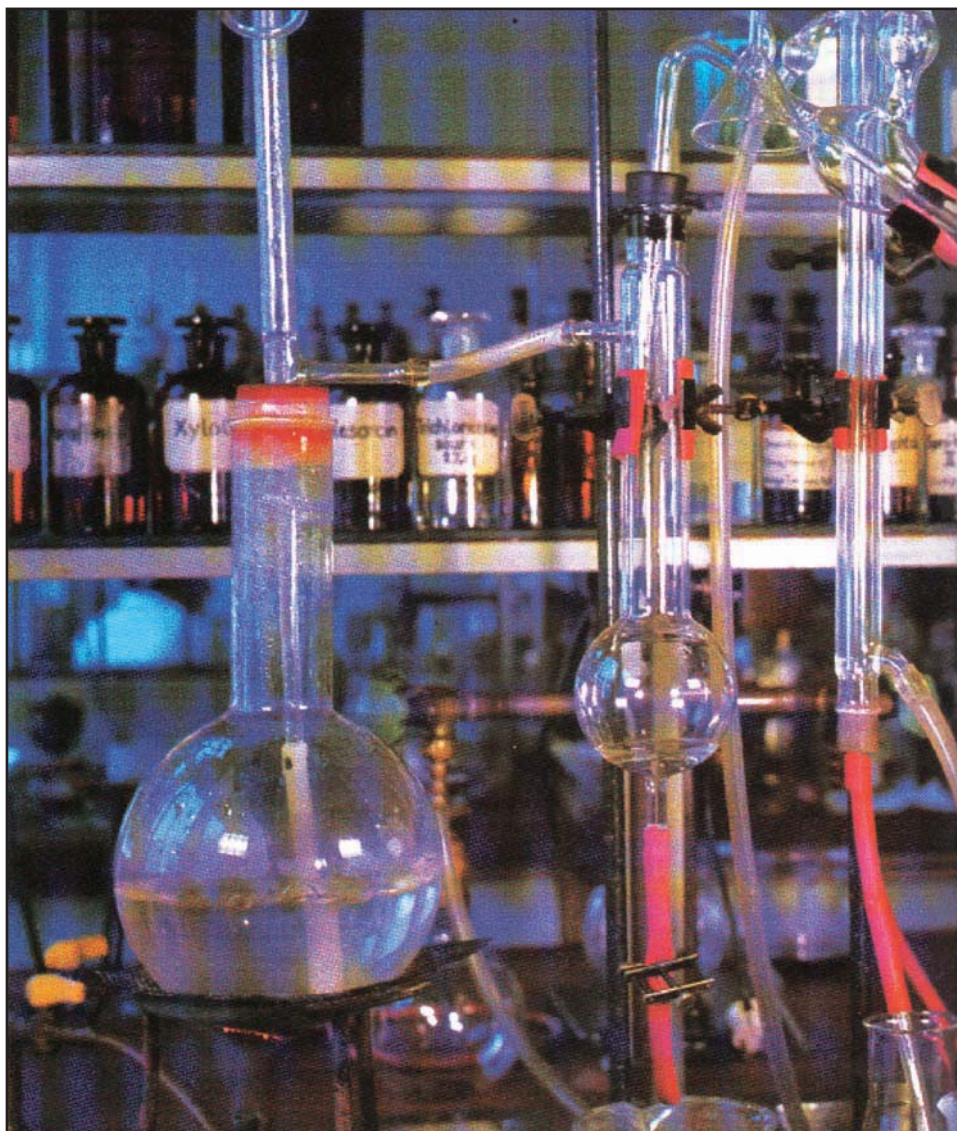
- L'aspartame est un solide cristallin blanc, inodore et légèrement hygroscopique. Il est faiblement soluble dans l'eau (10 g/l eau à 20 °C)

L'aspartame, contrairement au sucre, ne peut servir à la formation de graisses dans les tissus adipeux. Comme la plupart des peptides, l'aspartame s'hydrolyse en acides α -aminés à chaud et en milieu acide. L'aspartame est plus instable à haute température et en milieu neutre qu'en milieu acide.

A température ambiante l'aspartame est le plus stable à pH = 4,3.

D'après un article de **Wikipédia, l'encyclopédie libre**.

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE



De nombreux produits organiques sont préparés à partir d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques et d'esters.

Comment peut-on obtenir ces réactifs de base à partir des alcools ?

Plan

- I. RAPPEL SUR LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURES ET INSATURES.
- II. LE GROUPE FONCTIONNEL.
- III. L'ISOMERIE DE FONCTION.
- IV. LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES PERMETTANT DE PASSER D'UNE FONCTION ORGANIQUE A UNE AUTRE.

Exercices résolus

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Reconnaître une fonction organique ;
- Distinguer quelques fonctions organiques ;
- Reconnaître des isomères de fonction ;
- Retrouver quelques transformations chimiques permettant de passer d'une fonction organique à une autre.

Prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés

1) Les alcanes sont des hydrocarbures aliphatiques saturés dont la chaîne carbonée ne renferme que des liaisons simples carbone carbone et carbone hydrogène.

2) Les éthènes sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés dont la chaîne carbonée contient au moins une liaison triple carbone carbone.

3) Les éthyne sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés dont la chaîne carbonée renferme au moins une liaison double carbone carbone.

4) L'hydratation d'un éthène conduit à un alcool.

5) L'hydratation d'un éthyne conduit toujours à une cétone.

Les alcools

1) Les alcools aliphatiques saturés ont pour formule générale $R-OH$ où R est un groupe alkyle.

2) L'oxydation ménagée d'un alcool primaire, avec un excès d'oxydant, conduit à un acide carboxylique.

3) La déshydratation d'un alcool donne toujours un éthène.

Les aldéhydes et les cétones

- 1) Les aldéhydes et les cétones ont la même formule brute $C_nH_{2n}O$.
- 2) Les aldéhydes ont pour formule générale $RCOH$ où R est un groupe alkyle.
- 3) Tout composé dont la chaîne carbonnée comporte le groupe $-C=O$ est une cétone.
- 4) Un aldéhyde et une cétone donnent un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.
- 5) Un aldéhyde rosit le réactif de Schiff.

Les acides carboxyliques

- 1) La formule générale d'un monoacide carboxylique est $RCOOH$ où R est un groupe alkyle.
- 2) Un acide carboxylique peut être obtenu par oxydation ménagée d'une cétone.

Les amines

- 1) Les amines dérivent de l'ammoniac.
- 2) La formule générale d'une amine primaire est $R - NH_2$; celle d'une amine secondaire est $R - NH - R'$ et celle d'une amine tertiaire est $R - NR' - R''$

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE

I RAPPEL SUR LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURÉS ET INSATURÉS

Les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés sont constitués par trois classes de composés.

A. Les alcanes

A.1 Définition

Ce sont les composés de formule brute C_nH_{2n+2} . Ces composés sont des hydrocarbures saturés : ils ne comportent que des liaisons simples carbone carbone et carbone hydrogène.

Exemples :

- le propane $CH_3-CH_2-CH_3$
- le 2-méthyl propane $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ (fig.1).

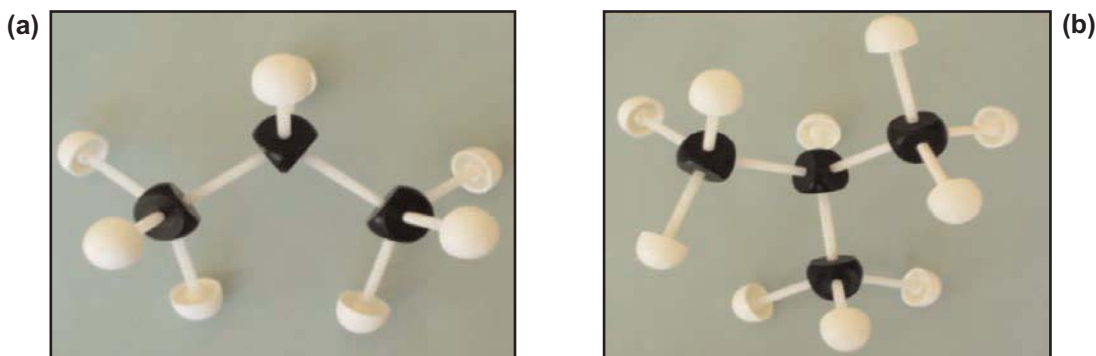


Figure 1. Représentation des formules développées par les modèles moléculaires éclatés (a) cas du propane ; (b) cas du 2-méthylpropane.

A.2 Réactivité

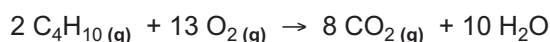
Les principales réactions observées pour les alcanes sont de deux types:

A.2.a Les réactions de combustion

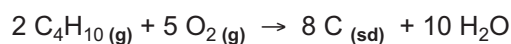
Ce sont des réactions qui détruisent la chaîne carbonée en produisant de la vapeur d'eau et du dioxyde carbone pour la combustion complète et du carbone et de l'eau pour la combustion incomplète.

Exemples :

- combustion complète du butane



- combustion incomplète du butane

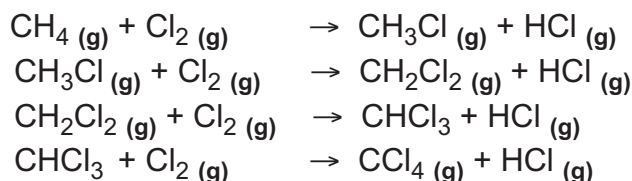


A.2.b Les réactions de substitution

Ce sont des réactions au cours desquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de l'alcane est remplacé par un ou plusieurs atomes monovalents (Cl, Br, etc.). Ces réactions ne modifient pas la chaîne carbonée de la molécule de départ.

Exemples : réaction du méthane avec le dichlore

L'action du dichlore sur le méthane produit, dans certaines conditions, du chlorure d'hydrogène HCl et un mélange de dérivés chlorés. Les équations chimiques de substitution à considérer sont :



B. Les éthènes et les éthyne

B.1. Définitions

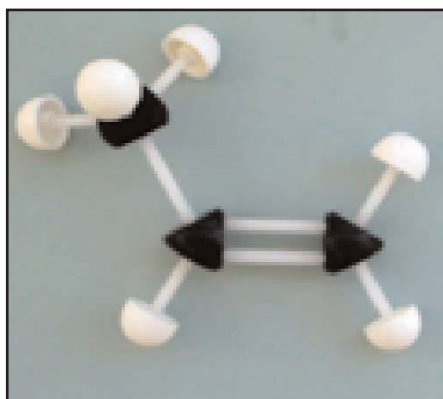
Les **éthènes** (appelés aussi **alcènes**) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés présentant au moins une liaison double carbone carbone et des liaisons simples carbone hydrogène. La formule brute des éthènes ne contenant qu'une seule liaison double carbone carbone est C_nH_{2n} .

Exemples :

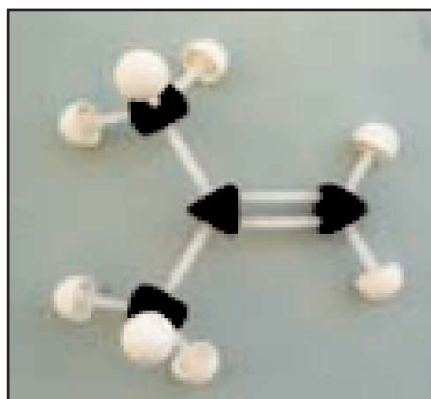
- le prop-1-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$

- le 2-méthylprop-1-ène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C=CH}_2 \end{array}$

(Fig.2.)



(a)



(b)

Figure 2. Représentation de la formule développée par les modèles moléculaires éclatés du prop-1-ène (a) et du 2-méthylprop-1-ène (b)

Les **éthyne**s (appelés aussi **alcynes**) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés présentant au moins une liaison triple carbone carbone et des liaisons simples carbone hydrogène. La formule brute des éthyne ne contenant qu'une seule liaison triple carbone carbone est C_nH_{2n-2} .

Exemples :

- le prop-1-yne $CH_3-C\equiv CH$
- le 3-méthyl but-1-yne $CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH$ (**fig. 3**)

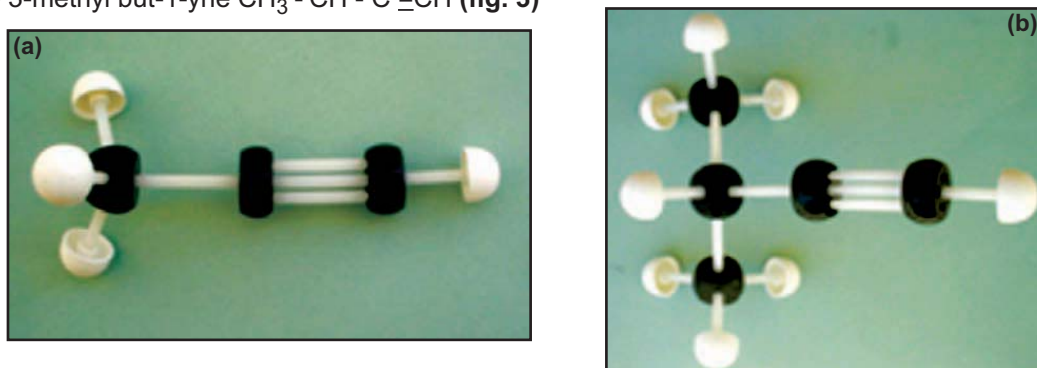


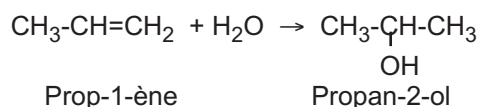
Figure 3. Représentation de la formule développée par les modèles moléculaires éclatés du prop-1-yne (**a**) et du 3-méthylbut-1-yne (**b**)

B.2 Réactivité

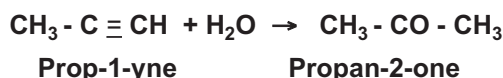
Les principales réactions observées pour les éthènes et les éthyne sont essentiellement des réactions **d'addition**. Au cours de ces réactions les atomes de la molécule ajoutée se fixent sur les atomes de carbone formant la double liaison ou la triple liaison de l'éthène ou de l'éthyne.

Exemples

La réaction **d'addition** de l'eau sur le prop-1-ène produit un mélange de deux alcools: le propan-2-ol (composé majoritaire) et le propan-1-ol. L'équation chimique de la réaction qui conduit à l'alcool majoritaire est :



La réaction d'addition de l'eau sur le prop-1-yne produit de la propan-2-one. L'équation chimique de la réaction est :



II LE GROUPE FONCTIONNEL

D'après les rappels cités ci-dessus et en considérant les chapitres 6, 7, 8 et 9 développés précédemment on peut noter que les composés organiques peuvent être classés en **familles organiques** possédant chacune des propriétés chimiques particulières.

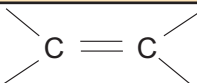

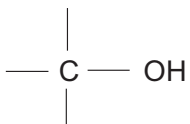
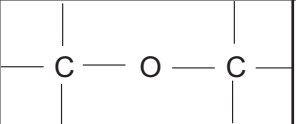
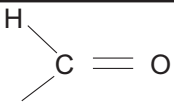

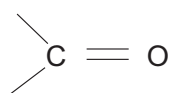
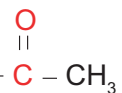
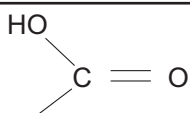

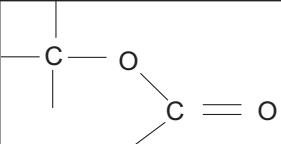
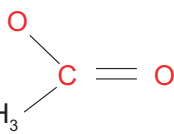
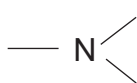
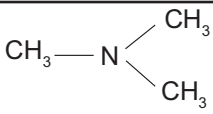
Ainsi les éthènes et les éthyne donnent essentiellement des réactions d'addition grâce à la présence dans leurs molécules d'une double liaison ou d'une triple liaison carbone carbone.

Les alcools peuvent être oxydés en aldéhydes ou en cétone grâce à la présence du groupe hydroxyle -OH. Les propriétés acides des acides carboxyliques sont dues à la présence du groupe carboxyle -CO₂H. Les propriétés basiques des amines sont dues à la présence d'un doublet d'électrons non liants sur l'azote.

La double liaison ou la triple liaison carbone carbone, le groupe hydroxyle -OH ou le groupe carboxyle -CO₂H constituent des exemples de groupes caractéristiques appelés groupe fonctionnel.

Un groupe fonctionnel est constitué d'un ensemble d'atomes pouvant conférer à des molécules de structure différentes des propriétés chimiques identiques.

Le tableau ci-dessous résume les principales fonctions organiques carbonées, oxygénées et azotées.

Famille	Groupe fonctionnel	Exemple	Nom
Ethène		CH ₃ - CH = CH ₂	Prop-1-ène
Ethyne		CH ₃ - C ≡ CH	Prop-1-yne
Alcool		CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - OH	Propan-1-ol
Ether oxyde		CH ₃ - CH ₂ - O - CH ₂ - CH ₃	Diéthyl étheroxyde
Aldéhyde		CH ₃ - CH ₂ - 	Propanal
Cétone		CH ₃ -  - CH ₃	Propan-2-one (ou propanone)
Acide carboxylique		CH ₃ - CH ₂ - 	Acide propanoïque
Ester		C ₂ H ₅ - 	Ethanoate d'éthyle
Amine		CH ₃ - 	Triméthylamine

Remarque

Les hydrocarbures aliphatiques saturés font partie de la famille organique des alcanes mais ne possèdent pas de groupe fonctionnel. C'est pour cela qu'ils ne figurent pas dans le tableau précédent.

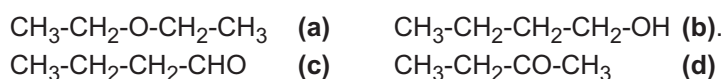
III L'ISOMERIE DE FONCTION

Les isomères de fonction sont des composés organiques qui présentent des groupes fonctionnels différents greffés sur des chaînes carbonées de même nature.

Remarque

Deux chaînes carbonées sont dites de même nature si elles comportent le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène avec le même type d'enchaînement (linéaire ou ramifié).

Exemples



Le diéthylétheroxyde **(a)** et le butan-1-ol **(b)** sont des isomères de fonction car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ et des groupes fonctionnels différents greffés sur la même chaîne linéaire à quatre atomes de carbone. Le composé **(a)** est un étheroxyde, le composé **(b)** est un alcool.

Le butanal **(c)** et la butan-2-one **(d)** sont aussi des isomères de fonction car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et des groupes fonctionnels différents greffés sur la même chaîne linéaire à quatre atomes de carbone. Le composé **(c)** est un aldéhyde, le composé **(d)** est une cétone.

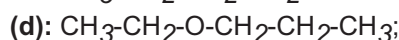
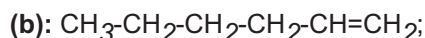
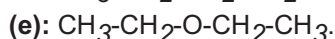
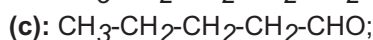
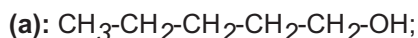
Remarque

Un acide carboxylique et un ester de même formule brute sont des isomères de fonction s'ils présentent le même type de chaîne hydrocarbonée (chaîne ramifiée ou linéaire).

Exercice d'entraînement

Enoncé

On considère les composés suivants:



Indiquer les composés isomères de fonction.

Solution

Les composés **(a)** et **(d)** de même formule brute $C_5H_{12}O$ et à chaîne linéaire sont des isomères de fonction. Le composé **(a)** est un alcool, le composé **(d)** est un éther.

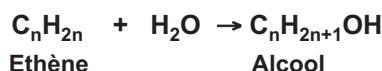
Les composés **(c)** et **(e)** de même formule brute $C_5H_{10}O$ à chaîne linéaire sont aussi des isomères de fonction. Le composé **(c)** est un aldéhyde et le composé **(e)** est une cétone.

IV LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES PERMETTANT DE PASSER D'UNE FONCTION ORGANIQUE A UNE AUTRE

L'étude des propriétés chimiques de quelques dérivés hydrocarbonés et oxygénés nous a permis de montrer qu'il est possible de passer d'une fonction organique à une autre. Nous rappelons dans ce qui suit les principales réactions rencontrées sans détailler les conditions opératoires.

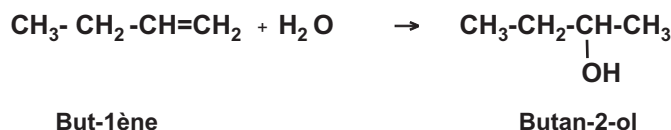
A. Transformation des éthènes en alcool

Les éthènes donnent par addition de l'eau des alcools selon la réaction d'équation chimique :



Exemple

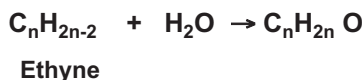
L'addition de l'eau sur le but-1-ène donne un mélange de deux alcools : le butan-2-ol (composé majoritaire) et le butan-1-ol. L'équation chimique de la réaction qui conduit à l'alcool majoritaire est :



B. Transformation des éthyne en dérivés carbonylés

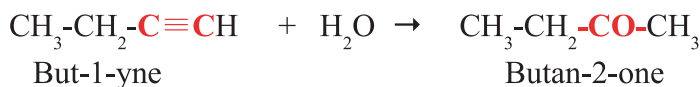
Les dérivés carbonylés sont des composés organiques monooxygénés dont la molécule contient le groupe carbonyle - $C=O$. On distingue deux familles de composés carbonylés: les **aldéhydes** et les **cétones**. Quand le groupe carbonyle est lié à au moins un atome d'hydrogène le composé carbonylé est un aldéhyde; quand il est lié à deux atomes de carbone le composé carbonylé est une cétone.

Les éthyne donnent par addition de l'eau des cétones à l'exception de l'éthyne (couramment appelé acétylène) qui donne l'aldéhyde correspondant. L'équation chimique de la réaction est :

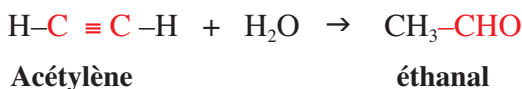


Exemples

L'hydratation du but-1-yne conduit au butan-2-one selon la réaction d'équation chimique:

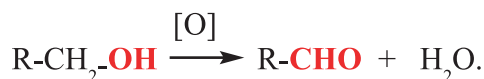


L'hydratation de l'éthyne conduit à l'éthanal selon la réaction d'équation chimique :

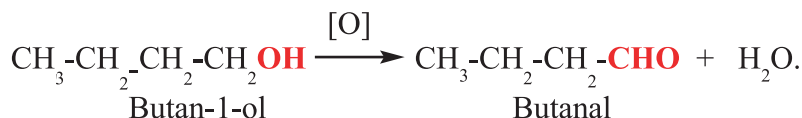


C. Transformation des alcools en dérivés carbonylés

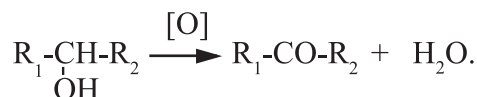
Les alcools primaires donnent par oxydation ménagée des aldéhydes. L'équation chimique de la réaction simplifiée est:



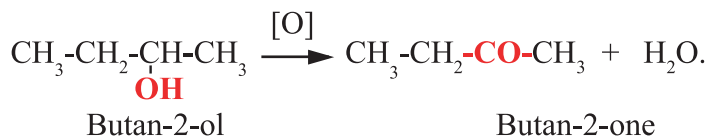
Exemple



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



Exemple



Nota

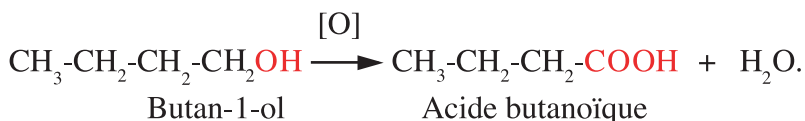
Dans ces réactions [O] désigne un oxydant tel que le dioxygène O₂, l'ion bichromate Cr₂O₇²⁻, l'ion permanganate MnO₄⁻, etc.

D. Transformation des alcools en acides carboxyliques

Les alcools primaires donnent par oxydation ménagée des acides carboxyliques dans le cas où l'oxydant est en excès par rapport à l'alcool. L'équation chimique de la réaction est:

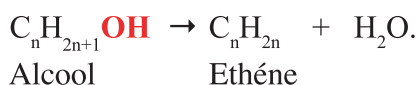


Exemple



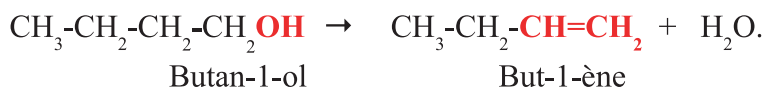
E. Transformation des alcools en dérivés hydrocarbonés

Par élimination intramoléculaire d'une molécule d'eau à partir d'un alcool on peut obtenir un composé de la famille des éthènes selon la réaction d'équation chimique:



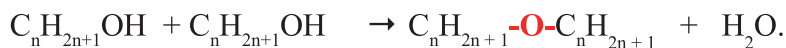
Exemple

La déshydratation intramoléculaire du butan-1-ol produit le but-1-ène. L'équation chimique de la réaction est :



F. Transformation des alcools en éther

Par élimination intermoléculaire d'une molécule d'eau à partir de deux molécules d'alcool on peut obtenir un composé de la famille des étheroxydes selon la réaction d'équation chimique:



Exemple



Dans les éthers l'atome d'oxygène établit deux liaisons simples, chacune avec un atome de carbone.

G. Transformation des alcools en ester

Les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour donner des esters et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est:



Exemple

L'estérification de l'éthanol par l'acide propanoïque donne du propanoate d'éthyle et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est :

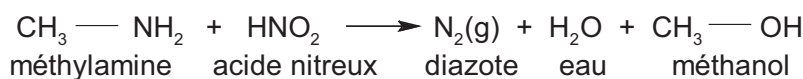


H. Transformation des amines primaires en alcools

Les amines primaires réagissent avec l'acide nitreux pour donner un dégagement de diazote, de l'eau et un alcool selon la réaction d'équation chimique :

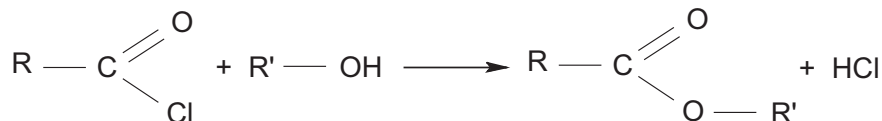


Exemple

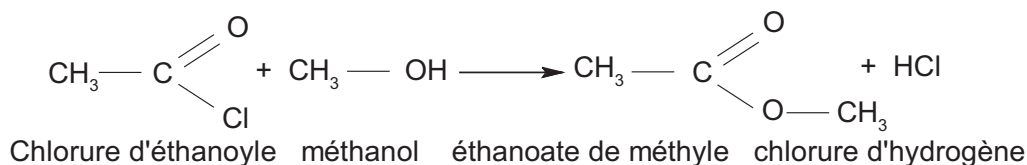


I. Transformation d'un chlorure d'acyle en ester

Un chlorure d'acyle réagit avec un alcool pour donner un ester et du chlorure d'hydrogène selon la réaction d'équation chimique :



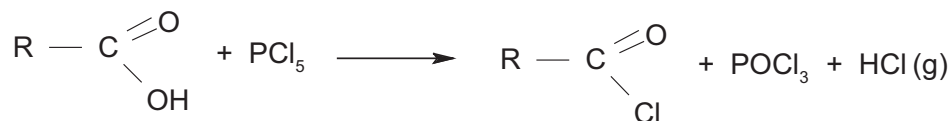
Exemple



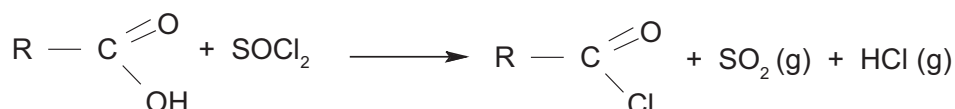
La réaction est rapide, totale et exothermique.

J. Transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle ou en anhydride d'acide

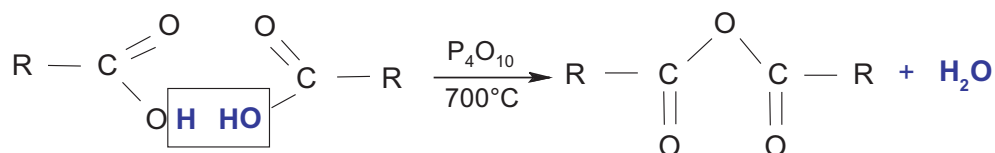
* L'action du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur un acide carboxylique permet d'obtenir un chlorure d'acyle. L'équation chimique de la réaction qui se produit s'écrit dans le cas général :



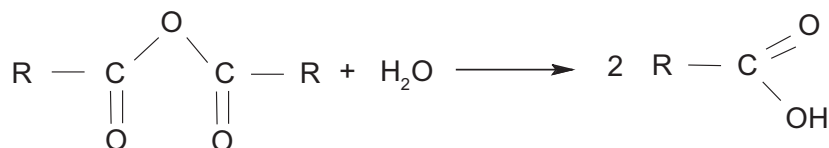
On peut également obtenir le chlorure d'acyle en utilisant le chlorure de thionyle SOCl_2 selon la réaction:



* L'anhydride d'acide est, comme il a été déjà vu dans le chapitre n° 8, obtenu par déshydratation intermoléculaire de l'acide carboxylique. L'équation de la réaction s'écrit dans le cas général :



Remarque : les anhydrides d'acides doivent être conservés en milieu anhydre car en présence d'eau ils s'hydrolysent lentement pour redonner l'acide carboxylique de départ selon l'équation générale :



Exercices résolus

Premier exercice

Enoncé

La masse molaire d'un composé organique saturé (A) ne contenant rien d'autre que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène est égale à 74 g.mol^{-1} .

1. Déterminer sa formule brute sachant qu'il contient une mole d'atomes d'oxygène par mole de molécule.
2. Ecrire les formules semi-développées correspondantes et classer les par groupe fonctionnel.
3. Préciser les composés isomères de fonction.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Les alcools aliphatiques et les éthers oxydes sont des composés monooxygénés.</p> <p>- Pour retrouver les formules semi-développées il faut se rappeler que le carbone établit quatre liaisons et que l'oxygène établit deux liaisons.</p> <p>- La formule générale d'un alcool est de la forme ROH, celle d'un éther est de la forme R-O-R'.</p> <p>- Les isomères de fonction sont des composés organiques de même formule brute, de même chaîne carbonée et ayant des groupes fonctionnels différents.</p>	<p>1. Soit $C_n H_{2n} + 2O$ la formule brute de (A). La masse molaire de (A) est M : $M = 12.n + 2n + 2 + 16 = 74$. D'où: $n = 4$. La formule brute de (A) est $C_4H_{10}O$.</p> <p>2. Les formules semi-développées sont:</p> <p>$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ (a)</p> <p>$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$ (b)</p> <p>$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{\overset{\substack{ \\ CH_3}}{C}}-OH$ (c)</p> <p>$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ (d)</p> <p>$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (e)</p> <p>$CH_3-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ (f)</p> <p>Les composés (a) ; (b) et (c) font partie de la famille des alcools. Les composés (d) ; (e) et (f) font partie de la famille des éthers.</p> <p>3. Les composés (a) et (d) ou (a) et (e) sont des isomères de fonction car ils ont la même formule brute, des fonctions organiques différentes et des chaînes carbonées linéaires. Les composés (b) et (f) sont aussi des isomères de fonction car ils ont la même formule brute, des fonctions organiques différentes et des chaînes carbonées ramifiées.</p>

Deuxième exercice

Enoncé

L'oxydation ménagée d'un composé (A) à chaîne linéaire ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène donne un composé intermédiaire (B) oxydable à son tour en un dérivé (C). L'action de (C) avec le méthanol fournit un composé (D) de masse molaire moléculaire égale à 116 g.mol^{-1} .

- Identifier par leur fonction organique les composés (A), (B), (C) et (D).
- Ecrire pour chacun de ces composés:
 - la formule brute générale en mettant en relief le groupe fonctionnel.
 - la formule semi développée.
- Indiquer un type de réaction permettant de préparer à partir de (A):
 - un dérivé hydrocarboné;
 - un étheroxyde.

Ecrire dans chaque cas l'équation chimique de la réaction correspondante.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Seuls les alcools primaires sont oxydables en deux étapes successives. - Les aldéhydes sont oxydables en acide carboxylique. 	<p>1. Le composé (A) étant oxydable en deux étapes successives: il s'agit d'un alcool primaire. Le composé (B) étant oxydable en (C) ne peut être qu'un aldéhyde. Le composé (C) issu de l'oxydation de (B) est un acide carboxylique. L'action du méthanol sur (C) donne un ester.</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Les groupes fonctionnels alcool, aldéhyde, acide carboxylique et ester sont successivement : R-OH, R-CHO, R-COOH et RCOOR'. 	<p>2. a) La formule brute générale de (A) est: $C_nH_{2n+1}OH$. -OH est le groupe fonctionnel alcool. La formule brute générale de (B) est: $C_{n-1}H_{2n-1}CHO$. -CHO est le groupe fonctionnel aldéhyde. La formule brute générale de (C) est: $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$. -COOH est le groupe fonctionnel acide carboxylique. La formule brute générale de (D) est: $C_{n-1}H_{2n-1}COOR$ où R est un groupe méthyl. Soit donc: $C_{n-1}H_{2n-1}COOCH_3$.</p>
<ul style="list-style-type: none"> - La masse molaire est égale la somme des masses molaires atomiques. 	<p>b) La masse molaire de (D) est : $M = 12(n-1) + (2n-1) + 12 + 32 + 15 = 116$. D'où: $n = 5$. Les formules semi développées des dérivés (A), (B), (C) et (D) sont: (A): $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$. (B): $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$. (C): $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$. (D): $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOCH_3$.</p>
<ul style="list-style-type: none"> - La formule brute d'un éthène est C_nH_{2n}, celle d'un éther est de la forme R-O-R' 	<p>3. a) La déshydratation intramoléculaire de (A) donne un hydrocarbure aliphatique insaturé: $C_5H_{11}-OH \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + H_2O$. b) La déshydratation intermoléculaire de (A) donne un éther: $2 C_5H_{11}-OH \rightarrow C_5H_{11}-O-C_5H_{11} + H_2O$.</p>

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I OBJECTIFS

Réaliser à l'aide de modèles moléculaires les principales fonctions organiques.
Reconnaître les isomères de chaîne, les isomères de fonction et les isomères de position.

II MANIPULATION

A. Introduction au modèle

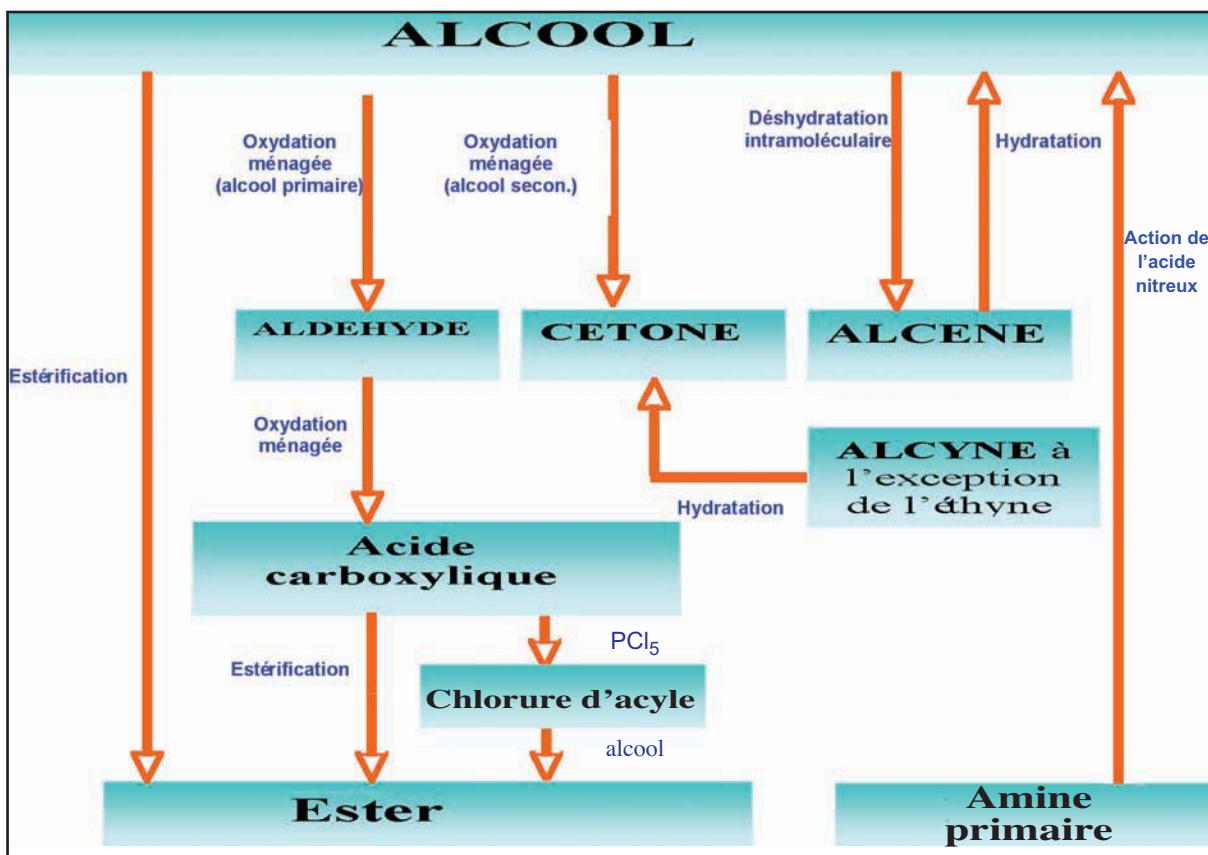
1. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome de carbone avec une structure plane et un atome de carbone avec une structure linéaire.
2. Modéliser à l'aide des bâtonnets fournis les liaisons entourant ces trois types d'atomes de carbone.
3. Dessiner les trois structures possibles et préciser pour chacune le type de géométrie la valeur de l'angle de liaison autour de chaque atome de carbone.
4. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome d'oxygène et un atome d'azote et préciser pour chacun le nombre de liaison qu'il peut établir avec les atomes voisins.

B. Notion d'isomérisation

1. **a)** A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi développées de tous les composés de même formule brute C_5H_{12} .
b) Représenter ces composés et préciser pour chacun la valeur des angles de liaison autour de chaque atome de carbone.
c) Repérer deux de ces composés et dire s'ils sont isomères de chaîne ou de position.
2. **a)** A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi développées de tous les composés de même formule brute $C_4H_{10}O$.
b) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
c) Parmi les composés trouvés proposer deux couples d'isomères de position, deux couples d'isomères de fonction, et deux couples d'isomères de chaîne.
3. **a)** A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi développées de tous les composés aliphatiques de même formule brute C_4H_8O ne comportant pas de double liaison carbone carbone dans la chaîne hydrocarbonée.
b) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
c) Parmi les composés trouvés existe-il des isomères de position, des isomères de fonction et des isomères de chaîne? Dans l'affirmative préciser leur structure.

L'essentiel du cours

- Une famille organique est constituée de composés organiques ayant le même groupe fonctionnel. Ce dernier confère à ces composés des propriétés chimiques similaires.
- Les isomères de fonction sont des composés qui diffèrent par la nature du groupe fonctionnel présent dans leur molécule.
- Il est possible de passer d'un groupe fonctionnel à un autre par une simple réaction chimique :



Adresse de site internet conseillé

<http://chimie.organique.free.fr/index2.htm>

Exercices d'évaluation

Vérifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer deux exemples de famille organique.
2. Préciser la différence existant entre le groupe fonctionnel aldéhyde et le groupe fonctionnel cétone.
3. Préciser la différence existant entre le groupe fonctionnel acide carboxylique et le groupe fonctionnel ester.
4. Ecrire la formule de l'acide carboxylique à deux atomes de carbone.
5. Ecrire la formule de l'alcool tertiaire comportant le minimum de carbone.
6. Ecrire la formule de l'ester de masse molaire égale à 60 g.mol^{-1} .
7. Ecrire la formule d'une amine primaire et celle d'une amine secondaire renfermant deux atomes de carbone.

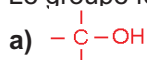
B. Répondre par vrai ou faux

1. Les isomères de fonction sont des composés qui ont la même formule brute et des groupes fonctionnels différents.
2. Un alcène et un alcyne peuvent être des isomères de fonction.
3. La formule brute d'un ester aliphatique saturé est $\text{R-CO}_2\text{H}$ où R est un groupe hydrocarboné.
4. La formule brute d'une cétone à quatre atomes de carbone est $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$.
5. La formule d'un hydrocarbure aliphatique insaturé de la famille des éthènes est de la forme C_nH_{2n} .
6. Les éthers peuvent être obtenus par déshydratation intramoléculaire des alcools.
7. Les alcools peuvent être obtenus par action de l'acide niteux sur les amines secondaires.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. Le groupe fonctionnel de la famille des acides carboxyliques est:



2. Le composé de formule $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ appartient à la famille:

- a) des éthers;
- b) des aldéhydes;
- c) des cétones.

3. Le propanal et la propanone sont deux isomères de :

- a) chaîne;
- b) position;
- c) fonction.

4. Les isomères de fonction contenant deux atomes de carbone et un atome d'oxygène par molécule sont
- a) l'éthanol et l'éthanal;
 - b) l'éthanol et le diméthyletheroxyde ;
 - c) l'éthanal et le diméthyletheroxyde
5. L'éther le plus simple à une masse molaire moléculaire égale à:
- a) 32 g.mol^{-1} ;
 - b) 46 g.mol^{-1} ;
 - c) 44 g.mol^{-1} .
6. La formule semi développée de l'aldéhyde de faible masse molaire moléculaire comporte au moins:
- a) deux atomes de carbone;
 - b) un atome de carbone;
 - c) trois atomes de carbone.
7. A partir d'un hydrocarbure de la série des éthyne on peut préparer:
- a) une cétone;
 - b) un ester;
 - c) un éther.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Exercice 1

1. Donner la formule semi développée des composés de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.
2. Classer ces composés par famille organique
3. Parmi ces composés quels sont ceux qui peuvent être transformés en hydrocarbures insaturés ?

Exercice 2

Identifier les groupes fonctionnels présents dans les composés suivants:

1. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.
2. $\text{HOC}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$.
3. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_2-\text{CH}_3$.
4. $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$.
5. $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Exercice 3

Trois composés carbonylés isomères à chaîne carbonée saturée aliphatique contiennent 22,2 % en masse d'oxygène.

1. Déterminer leur masse molaire et leur formule brute.
2. Ecrire la formule semi développée de chacun de ces composés.
3. Préciser la formule semi développée et la classe de l'alcool permettant d'obtenir chacun de ces composés carbonylés.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 4

La composition massique centésimale d'un ester (**A**) à chaîne carbonée aliphatique saturée est de 36,36 % en masse d'oxygène.

1. Ecrire la formule brute de l'ester (**A**) en désignant par n le nombre d'atome de carbone par molécule de composé.
2. En déduire la masse molaire de l'ester (**A**) et la valeur de n .
3. Donner les formules semi développées possibles de l'ester (**A**).
4. Trouver les formules semi développées des acides carboxyliques et des alcools permettant d'obtenir tous les esters (**A**) isomères.

Exercice 5

La combustion complète de 0,228 g d'un échantillon d'un composé organique (A) de formule C_xH_yO fournit 0,583 g de dioxyde de carbone CO_2 et 0,239 g d'eau.

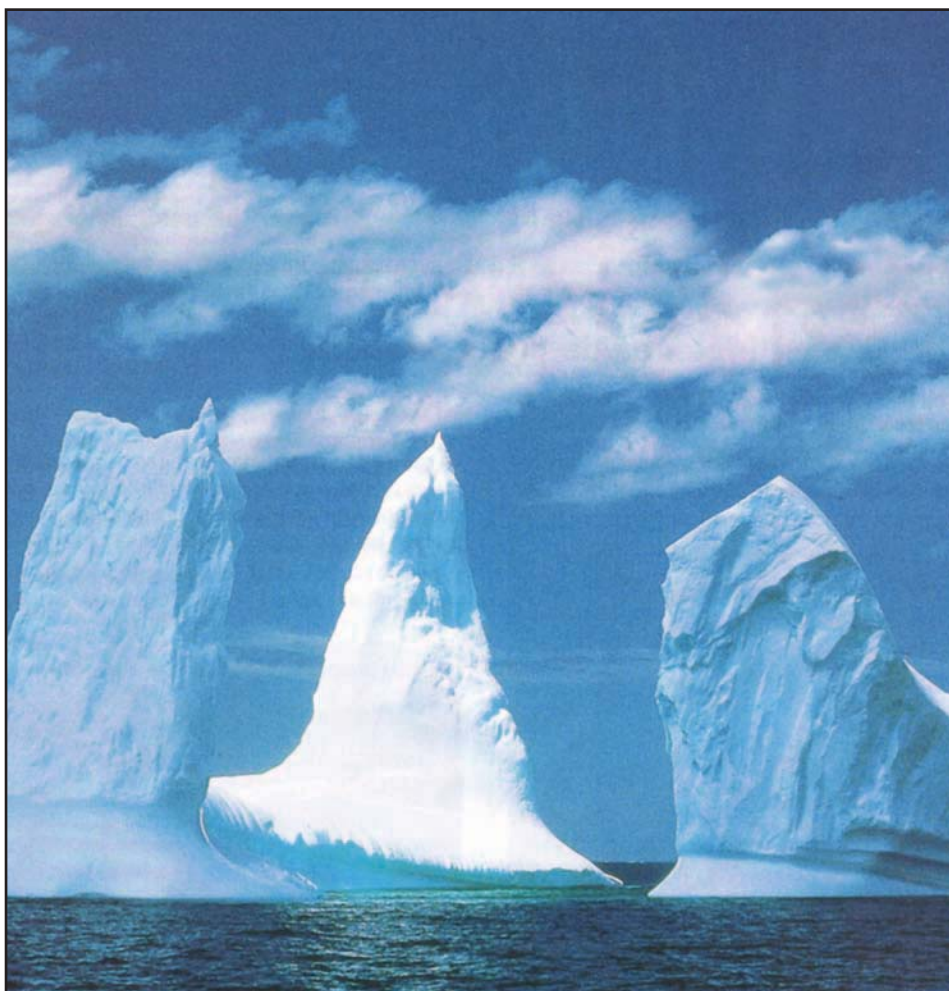
1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion.
2. Déterminer la formule brute de (**A**) sachant que sa masse molaire est égale à 86 g.mol^{-1} .
3. Ecrire les formules semi développées possibles des cétones répondant à cette formule brute et dont la chaîne carbonée la plus longue contient cinq atomes de carbone.
4. Ecrire les formules semi développées des alcools dont l'oxydation ménagée conduit à ces cétones.

Exercice 6

L'éthanoate de butyle de formule semi développée $CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, est utilisé en industrie agroalimentaire comme produit artificiel pour donner l'arome de banane.

1. A quelle famille de composés organiques appartient cette espèce chimique ?
2. Sachant que la synthèse de l'éthanoate de butyle peut être réalisée à partir d'un acide carboxylique A et d'un autre composé organique B. Déterminer :
 - a. l'acide carboxylique A.
 - b. le composé B. Quelle est la nature de B ?
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction entre A et B permettant d'obtenir l'éthanoate de butyle. Donner les caractères de cette réaction.
4. Il est également possible d'obtenir l'éthanoate de butyle par action de B sur un dérivé C de l'acide carboxylique A obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur celui-ci.
 - a. Déterminer le composé C, à quelle famille appartient-il ?
 - b. Ecrire l'équation chimique permettant de passer de A à C.
 - c. Ecrire l'équation chimique de la réaction entre B et C et préciser ses caractères.

LA MESURE EN CHIMIE



Chapitre n°12 Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique

Chapitre n°13 Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE



*Détartrant ménager contenant environ
5% en masse d'acide chlorydrique*



*Déboucheur de lavabo contenant
environ 20% en masse de soude*



*Les déboucheurs vendus dans le commerce sont des solutions qui contiennent
20% en masse environ de soude NaOH. Un détartrant commercial et une solution
qui contient en **moyenne 5%** d'acide chlorydrique.
Dans un laboratoire d'analyse comment peut-on déterminer la concentration
molaire **exacte** de ces solutions ?*

Plan

- I. REACTION D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FORT AVEC UNE SOLUTION DE BASE FORTE.
- II. REACTION D'OXYDOREDUCTION : REACTION DES IONS PERMANGANATE AVEC LES IONS FER EN MILIEU ACIDE.
- III. EXEMPLE D'UN DOSAGE PAR OXYDOREDUCTION.

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Préciser le but d'un dosage;
- Définir le point d'équivalence;
- Réaliser un dosage;
- Citer les caractères d'une réaction de dosage;
- Ecrire l'équation chimique d'une réaction de dosage .

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

Réactions acide base

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer un ion hydrogène H^+ au cours d'une réaction chimique.
2. Un acide fort s'ionise totalement dans l'eau.
3. Une base forte s'ionise partiellement dans l'eau.
4. Les formes acide et basique d'un couple acide base diffèrent d'un ion hydrogène H^+ .
5. Les couples H_3O^+ / H_2O , HCl / Cl^- , H_2O / OH^- et H_3O^+ / H_2 sont des couples acide base.
6. Une réaction acide base met en jeu plusieurs couples acide base.
7. L'équation chimique de la réaction d'une solution d'acide fort avec une solution de base forte se réduit à: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$.

Réactions d'oxydoréduction

1. Un oxydant est une entité chimique capable de gagner des électrons.
2. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le réducteur subit une réduction.
3. Une réaction d'oxydoréduction est toute réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs.
4. Les couples: Cu^{2+} / Cu , MnO_4^- / Mn , $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} sont des couples rédox.
5. L'équation chimique: $MnO_4^- + 6 H_3O^+ + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + 12 H_2O$ est correcte.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I REACTION D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FORT AVEC UNE SOLUTION DE BASE FORTE

A. Etude qualitative

A.1 Expérience et observation

On dispose de deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH fraîchement préparées de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Mélanger 10 mL de chacune des deux solutions précédentes dans un même bécher et mesurer le pH au moyen d'un pH-mètre (**fig.1**). Constaté que le pH est égal à 7.

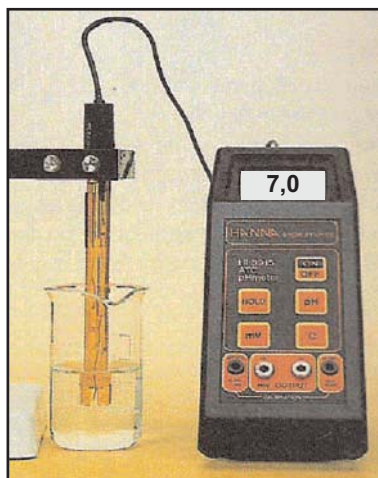


Figure 1. Détermination du pH d'un mélange d'acide chlorhydrique et de soude

A.2 Interprétation

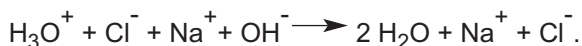
Dans les solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de départ on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{(S_1)} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{OH}^-]_{(S_2)} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

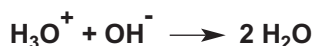
Le pH du mélange est égal à 7 on en déduit que la molarité des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- dans le mélange est égal à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ car le produit $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ est égal à 10^{-14} .

Cette diminution de la molarité des ions hydronium et des ions hydroxyde ne peut pas être due à une simple dilution car le volume a été seulement multiplié par deux si oui on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui n'est pas le cas. On doit donc admettre que les ions hydronium H_3O^+ ont réagi avec les ions hydroxydes OH^- .

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- ne participent pas réellement à la réaction (ce sont des ions spectateurs), on peut simplifier l'équation chimique précédente en écrivant simplement:



Cette réaction acide base est souvent appelée réaction de **neutralisation** de l'acide par la base.

B. Etude quantitative : Variation du pH au cours d'une réaction acide base

B.1 Expérience et observation

Introduire dans un bécher un volume V_A égal à 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et deux à trois gouttes de bleu de bromothymol. La solution prend une teinte jaune. La mesure du pH de la solution, à l'aide d'un pH-mètre, donne $\text{pH}_1 = 2,0$.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter par fraction de 1 mL une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer à chaque fois le pH après avoir homogénéisé la solution par agitation et noter la couleur de la solution (**fig.2**).

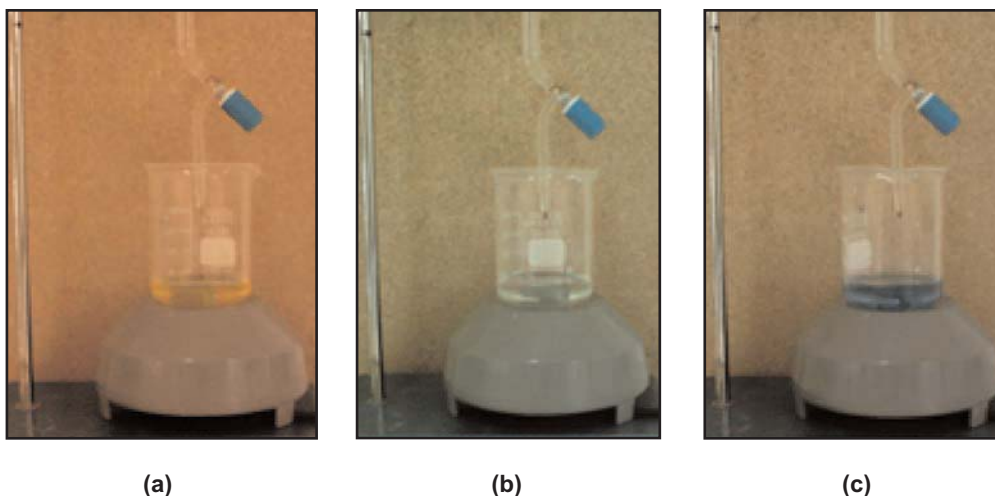


Figure 2. Couleur prise par le BBT :

(a) jaune pour $V_B < 9 \text{ mL}$; (b) vert pour $V_B = 10 \text{ mL}$; (c) bleu pour $V_B > 10 \text{ mL}$.

Constater que :

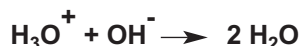
- a) La solution demeure jaune et que le pH augmente progressivement tout en restant inférieur à 7 tant que le volume V_B de base ajouté est inférieur à 9 mL environ. Pour un volume de base V_B égal à 10 mL le pH est égal à 7.
- b) Pour un volume de base ajouté compris entre 9 mL et 11 mL environ, une variation brusque du pH de 3,3 à 10,7 se produit et la couleur de la solution vire du jaune au bleu.

- c) Pour un volume de base ajouté supérieur à 11 mL, le pH varie légèrement et la couleur de la solution demeure bleue.

B.2 Interprétation

Pour $V_B < 10\text{ mL}$

L'augmentation du pH par addition de la soude correspond à la diminution de la molarité des ions hydronium H_3O^+ qui réagissent avec les ions hydroxyde OH^- apportés par la solution d'hydroxyde de sodium selon la réaction acide base :



La quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutée ($n_{\text{OH}^-} = C_B \cdot V_B$) est inférieure à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ ($n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_A \cdot V_A = 10^{-4} \text{ mol}$). Dans ces conditions les ions hydroxyde OH^- disparaissent complètement et le milieu reste acide; ce qui explique la persistance de la coloration jaune du BBT.

Pour $V_B = 10 \text{ mL}$

Pour un volume de base ajouté égal à 10 mL le pH est égal à 7, la molarité des ions hydronium H_3O^+ est: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: la solution est alors neutre ce qui explique la coloration verte du BBT.

En conséquence les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide chlorhydrique ont réagi complètement avec les ions hydroxyde OH^- apportés par la base.

Tout se passe comme si les ions hydronium H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- présents en solution sont issus de la réaction d'ionisation de l'eau :



Pour $V_B > 10 \text{ mL}$

La quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutée est supérieure à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ . Dans ces conditions les ions hydroxyde OH^- ne sont pas totalement consommés et le milieu est donc basique ce qui explique l'apparition de la couleur bleue du BBT et la valeur du pH supérieure à 7.

C. L'équivalence acido basique

C.1 Définition de l'état d'équivalence

Dans l'expérience précédente la valeur 7 du pH a été obtenue quand le volume de base V_B ajouté est égal à 10 mL. Les molarités des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- sont égales :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ces molarités sont les mêmes que celle dans l'eau pure. En conséquence les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation de l'acide ont réagi totalement avec les ions hydroxyde OH^- apportés par la base. On dit qu'on a atteint l'état d'équivalence.

L'équivalence acido basique est obtenue lorsque le nombre de mole d'ions hydronium H_3O^+ susceptible d'être fournis par la solution aqueuse d'acide est égal au nombre de mole d'ions hydroxyde OH^- susceptible d'être fournis par la solution aqueuse de base.

A l'équivalence on a :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$$

C.2 Relation entre les concentrations molaires à l'équivalence

Soit V_A le volume de la solution d'acide de concentration molaire C_A et $V_{B.E}$ le volume de la solution de base de concentration molaire C_B nécessaire pour obtenir l'équivalence acido basique.

Au point d'équivalence on a: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$.

Le nombre de mole $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}$ d'ions hydronium H_3O^+ fournis par l'acide est:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = C_A \cdot V_A \quad (1)$$

Le nombre de mole $n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$ d'ions hydroxyde OH^- fournis par la base est:

$$n(\text{OH}^-)_{\text{base}} = C_B \cdot V_{B.E} \quad (2)$$

En conséquence : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B.E}$

Remarque

Les relations (1) et (2) ne sont valables que pour un monoacide fort et une monobase forte respectivement.

D. Comment peut-on détecter l'état d'équivalence ?

D.1 Expérience, observation et commentaire

Mélanger 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A égal à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec deux à trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT). Noter la couleur de la solution. Ajouter à la burette de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$ progressivement et noter la couleur.

Si le volume de base ajouté $V_B < V_{B.E}$, le BBT a la teinte jaune: la solution est encore acide car le nombre de mole d'ions OH^- fournis par la base est inférieur au nombre de mole d'ions H_3O^+ fournis par l'acide.

Si le volume de base ajouté $V_B > V_{B.E}$, le BBT a la teinte bleu: la solution est basique car tous les ions H_3O^+ de l'acide ont disparu et les ions OH^- ont été introduits en excès.

Le changement de couleur du BBT marque donc le passage par un milieu neutre. Au moment exact du virage du BBT on a l'équivalence acido basique. A ce moment précis la teinte du BBT est verte.

D.2 Conclusion

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré qui permet de repérer le point d'équivalence car sa couleur en milieu acide ($\text{pH} < 7$) est différente de sa couleur en milieu basique ($\text{pH} > 7$).

E. Application : Dosage d'un acide fort par une base forte et réciproquement

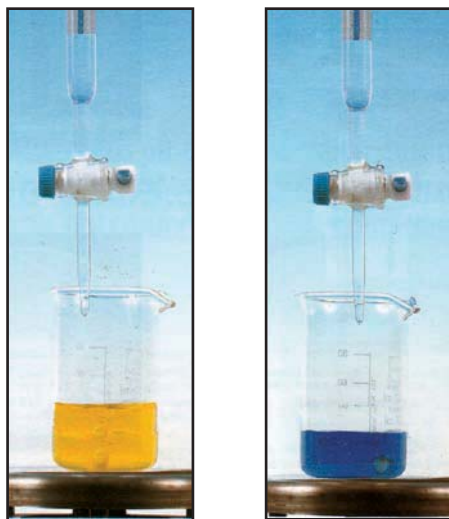
E.1 Définition

Le dosage d'une solution aqueuse d'acide par une solution de base de concentration molaire C_B connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue C_A de l'acide. Réciproquement le dosage d'une solution aqueuse de base par une solution d'acide de concentration molaire C_A connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue C_B de la base.

E.2 Réalisation pratique du dosage

Soit à doser une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela:

- Introduire dans un erlenmeyer (ou un bécher) propre un volume V_A (égal à 10 ou à 20 mL par exemple) d'acide chlorhydrique mesuré à la pipette.
- Ajouter deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT) et noter la couleur jaune de la solution (**fig. 3a**).
- Rincer la burette avec un faible volume de la solution d'hydroxyde de sodium.
- Remplir la burette jusqu'au trait zéro avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B connue.
- Ajouter par petites fractions la solution d'hydroxyde de sodium tout en agitant et surveiller la couleur de la solution.
- Arrêter l'addition de la soude au moment même où la couleur de la solution passe du jaune au bleu (**fig. 3b**). Noter le volume V de base ajouté à l'équivalence.
- Refaire l'expérience en ajoutant d'abord, en une seule fois un volume V' de soude légèrement inférieur à V et continuer l'ajout de la base goutte à goutte jusqu'au virage du BBT.
- relever le volume $V_{B,E}$ ayant permis d'obtenir le virage de l'indicateur coloré.
- Déterminer le volume moyen $V_{B,E}$ de base ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.
- Calculer la concentration molaire C_A de l'acide.



(a)

(b)

Figure 3. Réalisation pratique du dosage d'un acide fort par une base forte.

Remarque

Pour réaliser le dosage de la soude par l'acide chlorhydrique il faut introduire la solution de soude dans un bécher (ou dans un erlenmeyer) propre avec deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT) et ajouter goutte à goutte la solution d'acide chlorhydrique jusqu'au virage de l'indicateur du bleu au jaune.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Etude d'un détergent ménager contenant de la soude

Les déboucheurs d'évier sont des produits ménagers qui contiennent de l'hydroxyde de sodium à l'état solide ou en solution aqueuse concentrée.

Pour déterminer la concentration molaire de soude dans un déboucheur liquide nous le dosons par l'acide chlorhydrique.

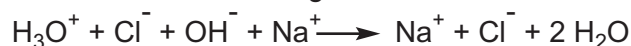
On mélange 10 mL de la solution commerciale du déboucheur avec suffisamment d'eau pour obtenir 50 mL de solution diluée (S_1). On dose 20 mL de cette solution (S_1) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_{A.E} = 16 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
2. Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (S_1).
3. En déduire la concentration molaire $C_{B \text{ init}}$ de la solution commerciale.
4. En déduire la masse m de soude dissoute dans un litre de déboucheur.

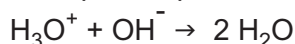
Donnée : masse molaire de l'hydroxyde de sodium $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de dosage est:



Comme les ions Na^+ et Cl^- ne réagissent pas on peut écrire:



2. A l'équivalence on a: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$.

Soit:

$$C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B$$

$$\text{D'où : } C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B} = \frac{0,15 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}}$$

$$C_B = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$$

3. La solution commerciale du déboucheur ménager a été diluée cinq fois, sa concentration molaire $C_{B \text{ init}}$ est : $C_{B \text{ init}} = 5 \times C_B = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$4. C_{B \text{ init}} = \frac{\text{quantité d'hydroxyde de sodium dissoute}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V}$$

$$\text{Or } n_{\text{OH}^-} = \frac{m}{M_{\text{NaOH}}} \text{ d'où } C_{B \text{ init}} = \frac{m}{M_{\text{NaOH}} \cdot V} \text{ soit } m = C_{B \text{ init}} \cdot V \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Application numérique : $m = 0,6 \times 1 \times 40 = 24 \text{ g}$.

II REACTION D'OXYDOREDUCTION : RÉACTION DES IONS PERMANGANATE AVEC LES IONS FER (II) EN MILIEU ACIDE

A. Expérience et observation

Introduire dans un erlenmeyer un volume V_{Red} égal à 10 mL d'une solution (S) de sulfate de fer (II) FeSO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et y ajouter 5 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} mesuré à l'éprouvette. Le mélange contenu dans l'erlenmeyer est légèrement verdâtre.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter par fraction de un mL une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Noter à chaque fois la coloration observée. Constaté que:

- a) La solution demeure jaune verdâtre tant que le volume V_{Ox} de KMnO_4 ajouté est inférieur à 10 mL environ (**fig.4a**).
- b) Pour un volume de KMnO_4 ajouté supérieur à 10 mL, la couleur de la solution demeure rose (**fig.4b**).

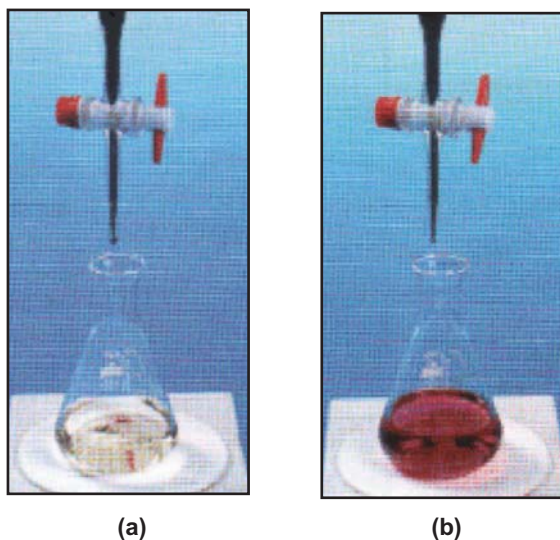
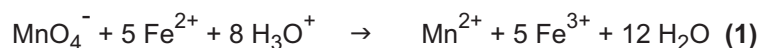


Figure 4 : (a) Décoloration de la solution de KMnO_4 par la solution de fer (II).
(b) Persistance de la coloration rose de la solution de KMnO_4

B. Interprétation

La coloration violette de la solution de permanganate de potassium est due aux ions permanganate MnO_4^- . La disparition de cette coloration pour $V_{\text{Ox}} < 10 \text{ mL}$ prouve que les ions permanganate MnO_4^- ont été réduits par les ions Fe^{2+} en ions Mn^{2+} ; simultanément les ions Fe^{2+} ont été oxydés par MnO_4^- en ions Fe^{3+} .

La réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est :



La décoloration étant immédiate, cette réaction est rapide et totale.

a) Si on introduit 1 mol de MnO_4^- pour 5 mol de Fe^{2+} les ions MnO_4^- et Fe^{2+} disparaissent entièrement car ces réactifs sont en proportions stœchiométrique. En effet d'après l'équation de la réaction (1) on a :

$$(n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{disparu}} = \frac{1}{5} (n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{disparu}}$$

Dans cette expérience, cette situation correspond à 10 mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ car:

- 10 mL de la solution de FeSO_4 0,1 M contiennent : $0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol de Fe}^{2+}$;
- 10 mL de la solution de KMnO_4 0,02 M contiennent : $0,02 \times 10 \times 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol de MnO}_4^-$.

Nous notons qu'on a bien 1 mol de MnO_4^- pour 5 mol de Fe^{2+} .

b) Pour $V_{\text{Ox}} < 10 \text{ mL}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- introduite est inférieure à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, les ions MnO_4^- disparaissent totalement à la fin de la réaction car ils sont en défaut par rapport aux ions fer (II) Fe^{2+} ce qui explique la disparition de la coloration violette.

c) Pour $V_{\text{Ox}} > 10 \text{ mL}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- introduite est supérieure à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, les ions MnO_4^- sont en excès par rapport aux ions fer (II) Fe^{2+} . Les ions Fe^{2+} disparaissent entièrement à la fin de la réaction et l'excès de MnO_4^- colore la solution en rose.

Remarque

Dans l'équation chimique (1) nous n'avons pas fait apparaître les ions potassium K^+ et les ions sulfate SO_4^{2-} car ils ne réagissent pas : ce sont des ions spectateurs.

C. Conclusion

Le virage au rose de la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer nous signale que l'équivalence est dépassée. En effet l'équivalence est obtenue quand les réactifs sont mis en proportion stœchiométrique. Dans l'expérience décrite le "point d'équivalence" est atteint pour un volume de 10 mL de KMnO_4 0,02 M.

III EXEMPLE D'UN DOSAGE PAR OXYDOREDUCTION

A. Les dosages iodométriques

A. 1 Définition d'un dosage iodométrique

L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ présent dans une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est incolore. Il peut réduire la forme oxydée de plusieurs couples redox notamment le diiode I_2 (responsable de la couleur brune de sa solution aqueuse). Les deux couples redox mis en jeu sont : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2 / I^- .

L'ensemble des dosages volumétriques mettant en jeu le couple redox I_2/I^- constituent l'iodométrie ou les dosages iodométriques. Dans ces dosages on utilise des solutions aqueuses de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ comme réactif titrant.

A.2 Dosage d'une solution aqueuse de diiode

Le diiode I_2 est un solide peu soluble dans l'eau, on le dissout souvent dans une solution aqueuse d'iodure de potassium KI. On obtient ainsi le réactif de Lugol. Considérons une solution de diiode de concentration molaire inconnue C_{Ox} .

Le dosage consiste à déterminer expérimentalement l'état d'équivalence afin d'en déduire la quantité de diiode I_2 (n_{Ox}) contenue dans la prise d'essai, puis la concentration molaire de la solution C_{Ox} .

Préparation du réactif de Lugol

Pour préparer une solution de diiode de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ, il faut dissoudre 0,25 g de diiode I_2 environ et 1 g d'iodure de potassium KI dans assez d'eau pour obtenir un litre de solution. La solution ainsi préparée doit être conservée dans un flacon brun à l'abri de la lumière.

A.2.a Réalisation pratique d'un dosage iodométrique

Soit à doser (**fig.5**) une solution de diiode de concentration molaire inconnue C_{Ox} par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire C_{Red} égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

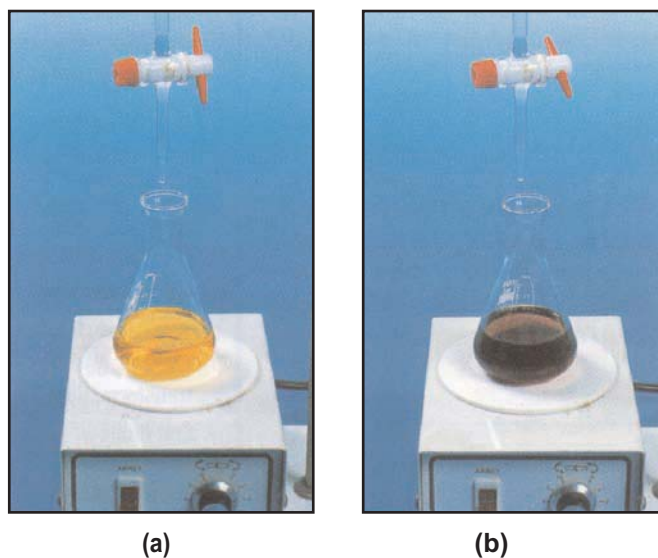


Figure 5. Dosage d'une solution d'iode par le thiosulfate de sodium
(a) : avant l'addition de l'empois d'amidon
(b) : après addition de l'empois d'amidon

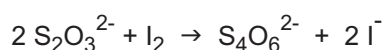
Pour cela :

- introduire dans un erlenmeyer propre un volume V_{Ox} (égal à 10 ou à 20 mL par exemple) de la solution d'iode mesuré à la pipette.
- Rincer la burette propre (lavée à l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée) avec un faible volume de la solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire C_{red} connue

- Remplir la burette jusqu'au trait zéro avec la solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire C_{Red} connue.
- Ajouter par petites fractions la solution de thiosulfate de sodium tout en agitant et surveiller la couleur de la solution. Quand celle-ci devient jaune pâle (fig.5a), ajouter une goutte d'empois d'amidon et noter que la solution se colore en bleu (**fig.5b**).
- Arrêter l'addition de la solution de thiosulfate de sodium au moment même où la solution devient incolore. Noter le volume $V_{\text{Red.E}}$ de la solution réductrice ajoutée à l'équivalence.
- Refaire l'expérience en ajoutant d'abord, en une seule fois un volume V' de thiosulfate de sodium légèrement inférieur à V_{Red} et continuer l'ajout de la solution réductrice goutte à goutte jusqu'à la décoloration totale de la solution.
- Relever le volume $V_{\text{Red.E}}$ nécessaire pour atteindre exactement le point d'équivalence.
- Déterminer le volume moyen $V_{\text{Red.E}}$ de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.
- Calculer la concentration molaire inconnue C_{Ox} de la solution de diiode.

A.2.b Interprétation

L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est oxydé par le diiode en ion tetrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; le diiode est réduit par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en ion iodure. L'équation chimique de la réaction redox mettant en jeu les deux couples redox $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2 / I^- est :



Cette réaction est pratiquement totale.

- a) Si le diiode est en excès par rapport à $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, l'ion thiosulfate disparaît entièrement en fin de réaction et la solution demeure brune. C'est ce qu'on a observé au cours de l'expérience pour des volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ajouté inférieurs à $V_{\text{Red.E}}$.
- b) Si $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est en excès par rapport à I_2 , le diiode disparaît entièrement en fin de réaction et la solution devient incolore. C'est le cas pour des volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ajouté supérieurs à $V_{\text{Red.E}}$.
- c) Si la quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est deux fois plus importante que celle de I_2 (ce sont les proportions stœchiométriques et elles correspondent à l'équivalence), les entités $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2 disparaissent entièrement en fin de réaction et la solution reste incolore.

Le virage du brun à l'incolore du contenu de l'erenmeyer nous signale que l'équivalence est dépassée. Pour situer de façon assez précise l'état d'équivalence il faut arrêter l'addition du thiosulfate de sodium à la première goutte qui provoque la décoloration totale de la solution. Dans ces conditions le volume à l'équivalence est dépassé d'une goutte au maximum.

A.2.c Relation à l'équivalence

A l'équivalence la quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est deux fois plus importante que celle de I_2 donc :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2 \cdot n_{\text{I}_2}$$

$$\text{Or : } n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{ et } n_{\text{I}_2} = C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} ;$$

$$\text{Donc : } C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2 \cdot C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} .$$

Exercices d'entraînement

Premier exercice

Enoncé

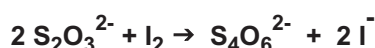
On dose 20 mL d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire C_{Red} égale à $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ égal à 12,4 mL.

1. Ecrire l'équation chimique de dosage.
2. Déterminer :
 - a) la concentration molaire de la solution de diiode;
 - b) la masse de diiode dissoute par litre de solution.

Donnée : La masse molaire de I_2 est égale à 254 g.mol^{-1} .

Solution

1. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est :



2. a) A l'équivalence on a : $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2 \cdot C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}$
d'où :

$$C_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2 \cdot V_{\text{I}_2}}$$

$$\text{Application numérique : } C_{\text{I}_2} = \frac{0.014 \times 12.4 \times 10^{-3}}{2 \times 20 \times 10^{-3}}$$

$$\text{Soit : } C_{\text{I}_2} = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .$$

- b) La masse de diiode dissoute par litre de solution est :

$m_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{I}_2}$ où M_{I_2} est la masse molaire de I_2 et n_{I_2} la quantité de diiode dissoute par litre de solution.

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} \cdot 254 = 4.34 \cdot 10^{-3} \cdot 254 = 1,10 \text{ g} .$$

Deuxième exercice

Enoncé

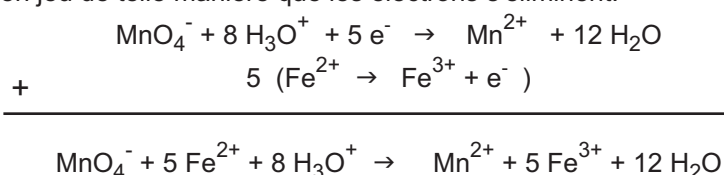
On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) FeSO_4 acidifiée par l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C_{\text{Ox}} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume versé de la solution de permanganate $V_{\text{Ox.E}} = 14,5 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage mettant en jeu les deux couples rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2. Déterminer la concentration C_{Red} de la solution de sulfate de fer (II).

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de dosage s'obtient en combinant les deux demi-équations des deux couples mis en jeu de telle manière que les électrons s'éliminent.



2. A l'équivalence les ions Fe^{2+} et MnO_4^- sont en proportions stœchiométriques. On a donc:

$$\begin{aligned} (n_{\text{MnO}_4^-}) &= \frac{1}{5} (n_{\text{Fe}^{2+}}) \\ n_{\text{Ox}} &= \frac{1}{5} n_{\text{Red}} \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox.E}} &= \frac{1}{5} C_{\text{Red}} V_{\text{Red}} \\ C_{\text{Red}} &= 5 \frac{C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox.E}}}{V_{\text{Red}}} \\ C_{\text{Red}} &= 5 \frac{1,38 \times 10^{-2} \times 14,5 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \end{aligned}$$

$$C_{\text{Red}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

B. Application : détermination du taux d'insaturation d'une huile d'olive

B.1 Taux d'insaturation et indice d'iode d'une huile d'olive

Une huile d'olive est constituée principalement de triglycérides : des triesters du glycérol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) et d'acides gras (RCOOH) (schéma 1). Certains de ces acides gras contiennent dans leur chaîne carbonée une ou plusieurs doubles liaisons (tableau). Les triglycérides qui en résultent sont donc insaturés et donnent lieu, dans certaines conditions expérimentales, à des réactions d'addition.

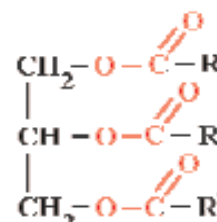


Schéma 1.
Formule d'un triglycéride

La qualité d'une huile d'olive dépend de son **taux d'insaturation** c'est-à-dire du nombre de doubles liaisons que contient la chaîne hydrocarbonée.

Nom de l'acide gras	Formule
Acide palmitique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Acide stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Acide oléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Acide linoléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Pour obtenir le nombre de doubles liaisons que contient un acide gras on utilise la réaction du diiode sur ces acides. Pour cette raison le taux d'insaturation d'une huile d'olive est déterminé à partir de son indice d'iode.

L'indice d'iode I_i d'une huile d'olive est par définition égal à la masse de diiode (exprimée en gramme) qui se fixe sur 100 g d'huile.

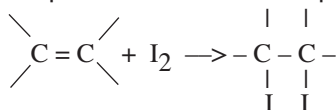


Les olives sont très riches en acide oléique qui est un acide gras insaturé

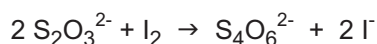
B. 2 Principe de la détermination expérimentale de l'indice d'iode et du taux d'insaturation

Pour déterminer l'indice d'iode d'une huile on opère de la manière suivante :

a) On pèse une masse connue m d'huile d'olive sur laquelle on fait réagir un excès de diiode. La réaction d'addition du diiode sur les insaturations peut être schématisée par:



b) L'excès du diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire connue. L'équation chimique de la réaction de titrage est :



On détermine ainsi la quantité de diiode $(n_{\text{I}_2})_{\text{excès}}$ qui n'a pas réagi sur la masse m d'huile

c) La quantité de diiode $(n_{\text{I}_2})_{\text{fixé}}$ qui s'est fixée sur la masse m d'huile se calcule par différence entre la quantité initiale de diiode $(n_{\text{I}_2})_{\text{initial}}$ et la quantité de diiode $(n_{\text{I}_2})_{\text{excès}}$ qui n'a pas réagi :

$$(n_{\text{I}_2})_{\text{fixé}} = (n_{\text{I}_2})_{\text{initial}} - (n_{\text{I}_2})_{\text{excès}}$$

d) La masse de diiode fixée est donc égale à :

$$(m_{I_2})_{\text{fixé}} = (n_{I_2})_{\text{fixé}} \times M_{I_2}$$

où $M(I_2)$ est la masse molaire du diiode.

e) L'indice d'iode I_i de l'huile est la masse de diiode fixée par 100g d'huile. On a donc:

$$I_i = \frac{n_{I_2} \times M_{I_2}}{m} \times 100$$

f) Le taux d'insaturation n de l'huile est la quantité de I_2 fixé par 100g d'huile.

$$n = \frac{I_i}{M_{I_2}}$$

Nota

La détermination expérimentale de l'indice d'iode d'une huile d'olive est présentée en détail sous forme de fiche pratique à la fin du chapitre.

Exercice résolu

Enoncé

Le fioul est un carburant utilisé pour le chauffage domestique et dans les centrales thermiques pour la production de l'électricité etc. La teneur massique maximale légale en soufre dans le fioul est de 0,3%. Pour déterminer la teneur en soufre d'un fioul, on brûle complètement 100 g de fioul et on fait barboter les gaz de combustion, uniquement constitués de dioxyde de carbone CO_2 , de dioxyde de soufre SO_2 et de vapeur d'eau, dans 500,0 mL d'eau. On obtient une solution (S) dans laquelle tout le dioxyde de soufre formé est supposé dissous.

On prélève un volume $V_{\text{Red}} = 10,0$ mL de la solution (S) que l'on dose avec une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{0x} = 0,005$ mol.L⁻¹.

On admet que seul le dioxyde de soufre est alors dosé. L'équivalence est obtenue pour un volume versé de la solution de permanganate de potassium égal à $V_{0xE} = 12,5$ mL

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que les couples redox mis en jeu sont MnO_4^-/Mn^{2+} et SO_4^{2-}/SO_2 . Préciser le rôle joué par le dioxyde de soufre.
2. Déterminer la concentration C_{Red} du dioxyde de soufre dans la solution (S).
3. Calculer la quantité de dioxyde de soufre dissoute dans la solution (S).
4. En déduire le pourcentage massique en soufre du fioul. Ce fioul est-il conforme à la législation?

Donnée : $M(S) = 32$ g.mol⁻¹

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Pour obtenir l'équation de la réaction de dosage il faut commencer par établir les demi-équations des couples redox mis en jeu .</p> <p>- Utiliser l'équation chimique de la réaction redox pour trouver la relation entre les quantités de matière de MnO_4^- et de SO_2.</p> <p>- Exprimer les quantités de matière des réactifs en fonction de la concentration et du volume .</p> <p>- Le nombre de mol d'atome de chaque élément doit être conservé dans une équation chimique correctement écrite.</p>	<p>1. L'équation chimique de la réaction de dosage s'obtient en combinant les deux demi équations des deux couples redox mis en jeu de telle manière que les électrons s'éliminent.</p> $ \begin{array}{l} 2 (\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}) \\ + \\ 5 (\text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-) \\ \hline 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \end{array} $ <p>Le dioxyde de soufre cède des électrons: il joue le rôle de réducteur.</p> <p>2. A l'équivalence les réactifs sont en proportions stœchiométriques. On a donc :</p> $\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{5}$ <p>Avec : $n_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{Ox}} V_{\text{OxE}}$ et $n_{\text{SO}_2} = C_{\text{Red}} V_{\text{Red}}$</p> <p>Soit : $\frac{C_{\text{Ox}} V_{\text{OxE}}}{2} = \frac{C_{\text{Red}} V_{\text{Red}}}{5}$</p> $C_{\text{Red}} = \frac{5 C_{\text{Ox}} V_{\text{OxE}}}{2 V_{\text{Red}}} = \frac{5 \times 0,005 \times 12,5 \cdot 10^{-3}}{2 \times 10 \cdot 10^{-3}}$ $C_{\text{Red}} = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>3. Le dioxyde de soufre étant totalement dissous dans l'eau, la quantité de dioxyde de soufre présente dans la solution est:</p> $n_{\text{SO}_2} = C_{\text{Red}} V_{\text{Red}} = 1,56 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$ <p>4. Tout le soufre présent dans le fioul a été transformé en dioxyde de soufre. On a donc:</p> $n_{\text{S}} = n_{\text{SO}_2} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$ <p>La masse de soufre est: $m_{\text{S}} = n_{\text{S}} \cdot M_{\text{S}}$</p> $m_{\text{S}} = 7,8 \cdot 10^{-3} \times 32 = 0,25 \text{ g.}$ <p>Le pourcentage massique en soufre du fioul est :</p> $\% \text{ S} = \frac{m_{\text{S}}}{m} \times 100 = \frac{0,25}{100} \times 100 = 0,25.$ <p>La teneur massique du fioul est de 0,25 %, elle est inférieure à 0,3%: le fioul est donc conforme aux normes en vigueur.</p>

L'essentiel du cours

- Doser une entité chimique en solution, c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration au moyen d'une réaction chimique. Cette réaction est appelée réaction de dosage.
- La réaction de dosage doit être rapide et totale.
- L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de dosage.

Adresses de sites internet conseillés

http://www.ilemaths.net/phys_1s-determination-quantite-matiere.php
<http://mdmaths.site.voila.fr/Chimie/site/lamole/quantite.htm>
http://www.yazata.com/?do=Documents_view&id=3833
<http://www.ac-grenoble.fr/phychim/prem/tp/prems/chaffard/rappels2.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE D'UNE HUILE D'OLIVE

I OBJECTIF

Déterminer l'indice d'iode d'une huile d'olive au moyen d'un dosage iodométrique..

II PRINCIPE

L'indice d'iode d'une huile d'olive est une caractéristique qui permet de calculer son taux d'insaturation. Pour obtenir le nombre de doubles liaisons que contient un acide gras on utilise couramment comme agent d'halogénéation, le diiode I_2 ou l'iodure de brome IBr (réactif de Hanus) ou le chlorure d'iode ICl (réactif de Wijs).

Pour déterminer expérimentalement l'indice d'iode d'une huile d'olive on commence par un essai à blanc qui consiste à trouver la quantité d'iode correspondant au réactif de Hanus (ou de Wijs) utilisé. On réalise ensuite un essai avec une prise d'essai d'huile d'olive.

III EXPERIENCE

A. L'essai à blanc

1. Protocole expérimental

Introduire dans un erlenmeyer de 250 mL un volume de chloroforme $CHCl_3$ égal à 10 mL. Au moyen d'une pipette équipée d'une propipette, ajouter 25 mL de la solution de Hanus et immédiatement après 10 mL d'acétate de mercure (II) $Hg(CH_3COO)_2$.

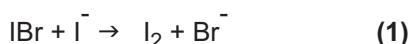
Boucher et agiter l'erlenmeyer. Laisser reposer le flacon trois minutes environ puis ajouter 15 mL d'iodure de potassium KI à 10 % et 100 mL d'eau distillée.

Noter l'apparition d'une coloration brune due à la formation du diiode I_2 .

Doser le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire C_{Red} égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit $V_{Red,0}$ le volume de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour atteindre le point d'équivalence.

2. Interprétation et exploitation des résultats

La formation du diiode I_2 est due à la réaction entre le bromure d'iode IBr, qui constitue le réactif de Hanus et l'iodure de potassium KI. L'équation chimique de la réaction est:



L'équation chimique de la réaction de titrage du diiode par le thiosulfate de sodium est:



$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

$(n_{I_2})_{init}$

Préparation du réactif de Hanus

Ce réactif est préparé par le mélange équimolaire de dibrome Br_2 et diiode I_2 dans l'acide éthanoïque pur de manière à obtenir une solution de concentration molaire en IBr égale à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

D'après l'équation chimique (2) on a :

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

D'où :

$$(n_{I_2})_{\text{initial}} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Red } 0}}{2}$$

La relation (1) montre que $(n_{I_2})_{\text{initial}} = n(\text{IBr})_{\text{initialement introduit}}$

B. Détermination de l'indice d'iode d'une huile d'olive

1. Protocole expérimental

Introduire dans un erlenmeyer de 250 mL huit gouttes d'huile environ dont la masse m a été déterminée au préalable par une balance de précision. Ajouter 10 mL de chloroforme CHCl_3 et agiter le mélange jusqu'à dissolution de l'huile. Au moyen d'une pipette équipée d'une propipette ajouter 25 mL de la solution de Hanus et immédiatement après 10 mL d'acétate de mercure (II) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Boucher et agiter l'erlenmeyer. Laisser reposer le flacon trois minutes environ puis ajouter 15 mL d'iodure de potassium KI à 10 % et 100 mL d'eau distillée.

Noter l'apparition d'une coloration brune due à la formation du diiode.

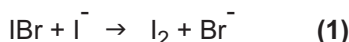
Doser le diiode formé par la même solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire C_{Red} égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit $V_{\text{Red } 1}$ le volume de la solution titrante nécessaire pour atteindre le point d'équivalence.

2. Interprétation et exploitation des résultats

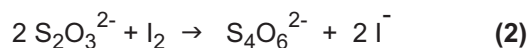
Le bromure d'iode IBr qui constitue le réactif de Hanus s'additionne sur les triglycérides insaturés de l'huile d'olive. Cette réaction est catalysée par la présence des ions mercure (II) et elle est schématisée par :



Le bromure d'iode en excès est transformé en diode par l'addition de l'iodure de potassium KI selon la réaction suivante :



Le diiode formé est ensuite titré par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'équation chimique de la réaction de titrage est :



D'après l'équation chimique (2) on a :

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

D'où :

$$(n_{I_2})_{\text{excès}} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Red } 1}}{2}.$$

La quantité de diode qui a réagi avec l'huile est :

$$(n_{I_2})_{\text{réagi}} = (n_{I_2})_{\text{initial}} - (n_{I_2})_{\text{excès}}$$

$$(n_{I_2})_{\text{réagi}} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Red } 0}}{2} - \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Red } 1}}{2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}}}{2} (V_{\text{Red } 0} - V_{\text{Red } 1}).$$

La masse d'iode fixée sur l'huile de masse **m** est :

$$(m_{I_2})_{\text{fixé}} = (n_{I_2})_{\text{réagi}} \times (M_{I_2}) = (n_{I_2})_{\text{réagi}} \times 254.$$

(M_{I_2}) est la masse molaire de I_2 .

$$(m_{I_2})_{\text{fixé}} = 254 \cdot \frac{C_{S_2O_3^{2-}}}{2} (V_{\text{Red}0} - V_{\text{Red}1}).$$

L'indice d'iode I_i d'une huile est la masse d'iode (en gramme) fixée par 100 g d'huile. On a donc :

$$I_i = 100 \cdot \frac{\text{masse d'iode fixé}}{m} = \frac{25400}{m} \cdot \frac{C_{S_2O_3^{2-}}}{2} (V_{\text{Red}0} - V_{\text{Red}1}).$$

IV EXPLOITATION DES RESULTATS

1. A partir des résultats du dosage de l'essai à blanc, déterminer la quantité de matière de diiode correspondant à 25 mL de la solution du réactif de Hanus.
2. A partir des résultats du dosage de la prise d'essai contenant le réactif de Hanus et l'huile d'olive, déterminer la quantité de matière de diiode qui est en excès.
3. En déduire la quantité de matière de diiode qui a réagi avec l'acide gras.
4. Calculer la masse de diiode fixée sur la masse d'acide gras contenue dans la prise d'essai.
5. En déduire la valeur de l'indice d'iode I_i de l'huile d'olive testée.

Exercices d'évaluation

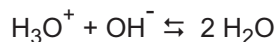
Verifier ses aquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser le but d'un dosage.
2. Décrire un protocole expérimental permettant de réaliser un dosage.
3. Préciser les critères que doit remplir une réaction pour quelle soit utilisée comme réaction de dosage.
4. Définir l'équivalence.
5. Indiquer le principe d'un dosage iodométrique.

B. Répondre par vrai ou faux

1. Le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique permet de déterminer la quantité d'ions hydronium H_3O^+ dans cette solution .
2. Une réaction de dosage doit être lente et totale.
3. On dose une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium . A l'équivalence la quantité initiale d'ions H_3O^+ de la solution acide est égale à la quantité d'ions OH^- de la solution basique ajoutée.
4. On dose une solution (S) de diiode I_2 par une solution (S') de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
A l'équivalence la quantité initiale du diiode présente dans (S) est égale à la quantité d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de la solution (S') ajoutée.
5. L'équation chimique de la réaction du dosage d'un acide par une base est :

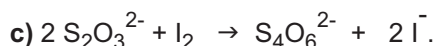
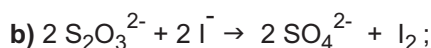
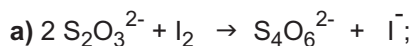


C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Le dosage d'une entité chimique en solution consiste à déterminer:
 - a) la nature de cette entité;
 - b) la solubilité de cette entité;
 - c) la quantité de matière de cette entité.
2. Au cours du dosage d'un acide fort par une base forte:
 - a) on ajoute à la burette la solution de l'acide fort;
 - b) on ajoute à la burette la solution de base forte;
 - c) on mesure le volume de la base à la pipette.
3. On dose un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de potassium de concentration C_B . Si le volume de la solution basique nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{B,E} = 2 V_A$ alors:
 - a) $C_A = C_B$;
 - b) $C_A = 2 C_B$;
 - c) $C_A = \frac{C_B}{2}$

4. L'équation chimique de la réaction du dosage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est:



5. On dose un volume V_{Ox} d'une solution (S) de diiode par une solution (S') de thiosulfate de sodium de concentration C_{Red} . Si le volume de la solution (S') nécessaire pour atteindre l'équivalence est V_{RedE} alors:

a) $C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red.E}}$;

b) $C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox}} = 2 C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red.E}}$;

c) $C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red.E}}$

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz est : $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 1

On mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,2 M avec 25 mL d'hydroxyde de potassium de concentration molaire égale à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

1. Dans le mélange le nombre de mole d'ions hydronium H_3O^+ est-il inférieur ou supérieur au nombre de mole d'ions hydroxyde OH^- ?
2. Préciser la couleur de l'indicateur dans le mélange.

Exercice 2

On ajoute de l'eau distillée à 5 mL d'une solution (S_1) de soude pour obtenir 100 mL de solution diluée (S_2). A 10 mL de (S_2) contenant quelques gouttes de bleu de bromothymol on ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution d'acide nitrique HNO_3 de concentration molaire égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur a lieu pour un volume V_{AE} égal à 15 mL..

1. Préciser la couleur de l'indicateur dans la solution (S_2).
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
3. Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (S_2).
4. En déduire la concentration molaire C'_B de la solution (S_1).

Exercice 3

On dissout un volume V_0 de chlorure d'hydrogène gaz dans assez d'eau pour obtenir 400 mL d'une solution (S). On dose un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de BBT. Le virage de cet indicateur coloré a lieu pour un volume de la solution basique ajouté égal à 20 mL.

1. Déterminer la concentration C_A de la solution (S).
2. En déduire le volume V_0 de chlorure d'hydrogène gaz dissous dans (S).

Exercice 4

On dissout une masse m de sel de Mohr de formule $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans assez d'eau pour obtenir 500 mL d'une solution (S). On dose un volume de 10 mL de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{Ox}} = 12,5 \text{ mL}$ de la solution titrante.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage mettant en jeu les deux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).

3. En déduire la masse m .

Donnée : La masse molaire du sel de Mohr est $M = 392 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 5

On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,104 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu pour un volume de la solution titrante $V_{\text{Ox.E}} = 18,4 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

On fait réagir 40 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 avec du fer en poudre en excès. On filtre le mélange et on obtient une solution (S) de couleur verdâtre.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu.

2. On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume $V_{\text{Ox.E}} = 17,6 \text{ mL}$.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

b) Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).

c) En déduire la masse de fer attaqué par la solution d'acide sulfurique et le volume de dihydrogène dégagé.

Donnée : masse molaire atomique du Fer $\text{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 7

Pour doser la vitamine C (composé organique connu sous le nom d'acide ascorbique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) contenue dans le jus de citron on ajoute d'abord un excès d'une solution aqueuse de diiode I_2 et on dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium.

A un volume $V_1 = 10,0$ mL d'un jus de citron, on ajoute un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_2 = 0,005$ mol.L⁻¹ et quelques gouttes d'empois d'amidon. L'excès du diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ de concentration 0,005 mol.L⁻¹. Pour décolorer la solution il faut verser un volume $V_E = 5,0$ mL de la solution de thiosulfate de sodium.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction entre le diiode et la vitamine C sachant qu'elle met en jeu les deux couples redox $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$ et I_2 / I^- .
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples redox I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.
3. Déterminer la quantité de diiode restant après oxydation totale de la vitamine C.
4. En déduire la quantité de diiode qui a réagi avec la vitamine C.
5. Calculer la concentration en vitamine C du jus de citron analysé.

Exercice 8

Le dosage des ions hypochlorite ClO⁻ d'une eau de javel peut se faire par iodométrie.

Dans une fiole jaugée de 100 mL on dilue 10 fois une solution commerciale d'eau de javel. On introduit ensuite dans un erlemeyer 10 mL de la solution diluée et on y ajoute 20 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ et 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol.L⁻¹. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0,2$ mol.L⁻¹.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de formation du diiode sachant que les couples rédox mis en jeu sont ClO⁻/Cl⁻ et I_2 / I^- .
2. Le volume de la solution de thiosulfate Na₂S₂O₃ nécessaire pour atteindre l'équivalence est égal à 21 mL. Déterminer la concentration en ion hypochlorite ClO⁻ de cette eau de javel.

Exercice 9

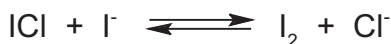
On se propose de doser un détartrant ménager à base d'acide sulfamique NH₂SO₃H. Pour cela on dissout un sachet de masse $m = 25,0$ g de ce détartrant dans assez d'eau pour obtenir 1 L d'une solution (S). On prélève de cette solution une prise d'essai de volume $V_A = 10,0$ mL qu'on verse dans un bêcher et on y ajoute de l'eau pour obtenir 100 mL de solution. On dose cette prise d'essais par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B égale à 0,5 mol.L⁻¹.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que l'acide sulfamique est un acide fort.
2. Déterminer la quantité d'ions hydronium H₃O⁺ contenue dans la prise d'essais sachant que l'équivalence est obtenue pour un volume $V_{BE} = 4,6$ mL.
3. Déterminer la masse d'acide sulfamique pur par sachet.

Exercice 10

Pour déterminer l'indice d'iode d'une huile, on procède comme suit :

- dans un erlenmeyer 1 on introduit une quantité de matière de chlorure d'iode ICl (réactif de Wijs), on ajoute une solution aqueuse d'iodure de potassium. Il se produit la réaction :



le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue lorsque le volume de thiosulfate ajouté est $V_{E1} = 44 \text{ mL}$.

- Dans un erlenmeyer 2 on introduit une même quantité de matière de chlorure d'iode ICl (réactif de Wijs) avec une masse $m = 100 \text{ mg}$ d'huile. On laisse le mélange 30 minutes à l'obscurité (chaque double liaison fixe une molécule ICl) puis on ajoute l'iodure de potassium. Le diiode formé dans l'erlenmeyer 2 est ensuite dosé par la même solution de thiosulfate de sodium. L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume $V_{E2} = 24 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction du dosage du diiode par les ions thiosulfate.

2. Déterminer :

- a. la relation entre la quantité de matière n_0 de diiode présent initialement dans l'erlenmeyer et CV_E .
 - b. les quantités de matière n_1 et n_2 de diiode dosé dans les erlenmeyers 1 et 2.
 - c. la quantité de matière de chlorure d'iode ICl fixée lors de la réaction avec l'huile et montrer qu'elle est égale à $n = n_1 - n_2$.
3. a. Si on fait réagir le diiode au lieu du chlorure d'iode, quelle quantité de matière d'atome d'iode aurait-on fixé sur la chaîne insaturée ?
- b. Calculer la masse d'iode qu'auraient pu fixer les 100 mg d'huile et déduire l'indice d'iode de l'huile considérée.

On donne la masse molaire atomique de l'iode $M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE



Le sérum physiologique est une solution aqueuse à 9‰ en masse de chlorure de sodium. Comment peut-on déterminer la concentration molaire de cette solution sans réaliser un dosage volumétrique ?

Plan

- I. RAPPELS DE DEFINITION
- II. DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE A PARTIR DE LA MESURE DE LA CONDUCTANCE
 - Exercice résolu**
 - L'essentiel du cours**
 - Exercices d'évaluation**

Objectifs

- Déterminer la quantité de matière d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz par mesure de sa masse ou de son volume ;
- Déterminer la quantité de matière d'une entité chimique en solution à partir de sa concentration molaire ;
- Calculer la conductance (G) d'une solution électrolytique ;
- Tracer la courbe d'étalonnage représentant $G = f(C)$ à partir de la mesure de la conductance de solutions titrées ;
- Exploiter la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour déterminer la concentration molaire inconnue d'une solution.

Prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

Les grandeurs molaires

1. La mole est la quantité de matière d'un ensemble contenant $6,02 \times 10^{23}$ particules identiques.
2. Une quantité de matière s'exprime en mole.
3. La masse molaire moléculaire d'une entité chimique est la masse d'une molécule de cette entité.
4. Le volume molaire d'un corps pur est égal à 22,4 L dans les conditions normales de température et de pression.

Notion d'électrolyte

1. Un électrolyte est un corps composé dont la solution aqueuse conduit mieux le courant électrique que l'eau pure.
2. Une solution aqueuse d'électrolyte ne renferme pas d'ions.
3. Le chlorure de sodium NaCl n'est pas un électrolyte.

Concentration

1. La concentration molaire C d'un soluté pur introduit dans une solution est égale à la quantité de matière de soluté dissoute par litre de solution.
2. Une concentration molaire s'exprime en g.L^{-1} .
3. En diluant n fois une solution (S_0) de concentration C_0 on obtient une solution (S) de concentration $\frac{C_0}{n}$.

Loi d'Ohm. Notion de résistance

1. La tension U appliquée aux bornes d'un conducteur ohmique, de résistance R , et l'intensité du courant I qui le traverse sont liées par la relation : $U = R.I$
2. L'unité de la résistance électrique est l'Ohm
3. Loi d'Ohm relative à un récepteur actif (AB) de résistance r est :
 $U_{AB} = r.I_{AB} + E'$ où E' est la force électromotrice du dipôle AB.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

I RAPPELS DE DEFINITIONS

A. Relation entre la masse et la quantité de matière

La masse molaire M_A d'une espèce chimique A est la masse d'une mole de cette espèce. Elle s'exprime en g.mol^{-1} .

D'après cette définition, la masse m_A de espèce chimique A et la quantité de matière n_A correspondante sont reliées par :

$$m_A = n_A \cdot M_A \longleftrightarrow n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad (1)$$

Dans cette relation m_A s'exprime en g, n_A en mol et M_A en g.mol^{-1} .

B. Détermination de la quantité de matière par mesure de la masse

D'après la relation (1) la quantité de matière n_A contenue dans un échantillon de masse m_A d'une espèce chimique (A) peut être déterminée par pesée de l'échantillon. La pesée est très utilisée pour les échantillons liquides et solides (**fig. 1**). Elle est plus délicate à réaliser pour les gaz.



Figure 1. Détermination de la masse de deux échantillons d'eau et de plomb à l'aide d'une balance électronique

Exemple

La pesée de deux échantillons d'eau et de plomb à l'aide d'une balance électronique, donne les résultats suivants : $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100,08 \text{ g}$ et $m_{\text{Pb}} = 49,74 \text{ g}$. (**fig.1**)

La quantité de matière d'eau est : $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$

Or la masse molaire de l'eau est égale à $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, on en déduit.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100,08}{18} = 5,56 \text{ mol.}$$

La quantité de matière de plomb est : $n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}}$.

Or la masse molaire atomique du plomb est $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g. mol}^{-1}$ d'où.

$$n_{\text{Pb}} = \frac{49,74}{207,2} = 0,24 \text{ mol.}$$

Exercice d'entraînement

Enoncé

Un comprimé de vitamine C contient une masse $m = 500 \text{ mg}$ de vitamine de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

1. Calculer la masse molaire M de la vitamine C.
2. Calculer la quantité de matière n de vitamine C contenue dans un comprimé.

Donnée : les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$ et $\text{O} = 16$.

Solution

1. La masse molaire M de la vitamine C est égale à la somme des masses molaires atomiques des éléments présents dans la molécule de la vitamine C.

$$M = 6.M_{\text{C}} + 8.M_{\text{H}} + 6.M_{\text{O}} = 6 \times 12 + 8 \times 1 + 6 \times 16 = 176 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2. La quantité de matière n de vitamine C est reliée à la masse m_{vitC} par la relation :

$$n_{\text{vitC}} = \frac{m_{\text{vitC}}}{M_{\text{vitC}}} = \frac{0,5}{176} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

C. Relation entre le volume et la quantité de matière

Le volume molaire V_M d'une espèce chimique A est le volume occupé par une mole de cette espèce. Il s'exprime en L.mol^{-1} .

D'après cette définition le volume V_A d'un échantillon d'une espèce chimique A et la quantité de matière n_A correspondante sont reliés par:

$$V_A = n_A \cdot V_M \leftrightarrow n_A = \frac{V_A}{V_M} \quad (2)$$

Dans cette relation V_A s'exprime en L, n_A en mol et V_M en L.mol^{-1} . Les volumes V_A et V_M sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

D. Détermination de la quantité de matière par mesure du volume

D.1 Cas d'une espèce chimique à l'état gazeux

D'après la relation (2), la quantité de matière n_A contenue dans un échantillon d'une espèce chimique à l'état gazeux A peut être déterminée par la mesure du volume V_A de l'échantillon à température et à pression connues.

Exemple

Un échantillon de dioxygène occupe un volume $V_{O_2} = 1 \text{ L}$ mesuré à 25°C et sous une pression égale à $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Le volume molaire des gaz dans ces conditions est $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La quantité de matière de dioxygène n_{O_2} contenue dans l'échantillon est:

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_M} = \frac{1}{24} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

D.2 Cas d'une espèce chimique solide ou liquide

Pour obtenir la quantité de matière n_A contenue dans un échantillon d'une espèce chimique A liquide ou solide on utilise souvent sa masse volumique ou sa densité par rapport à l'eau (fig.2).

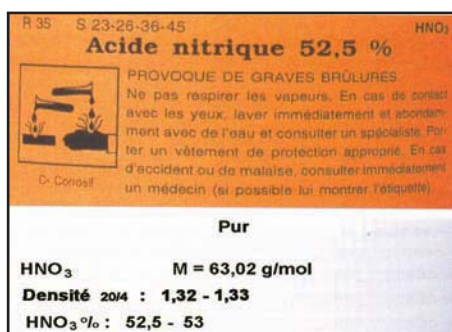


Figure 2. Indications portées par une étiquette d'un flacon contenant de l'acide nitrique.

On rappelle : la masse volumique ρ_A d'une espèce chimique A est égale au rapport de la masse m_A d'un échantillon de cette espèce par le volume V_A qu'il occupe : $\rho_A = \frac{m_A}{V_A}$

La densité d_A d'une espèce chimique A par rapport à l'eau est égale au rapport de la masse volumique ρ_A de cette espèce par la masse volumique ρ_{eau} de l'eau : $d_A = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{eau}}}$

D'après la relation (1), la quantité de matière n_A contenue dans l'échantillon de volume V_A est :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A V_A}{M_A} \quad (3)$$

Dans cette relation V_A s'exprime en L, ρ_A en g. L⁻¹, M_A en g.mol⁻¹ et n_A en mol. La relation (3) devient :

$$n_A = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_A \cdot V_A}{M_A} \quad (4)$$

Remarque

La masse volumique varie peu avec la température. Elle diminue quand la température augmente à pression constante (à cause des phénomènes de dilatation). Cependant il existe quelques rares exceptions dont l'une, l'eau liquide de 0°C à 4°C, apparaît dans le tableau ci-après :

Température en °C	0	4	15	20	25
Masse volumique en g.cm ⁻³	0,99987	1,00000	0,99913	0,99823	0,99707

Pour des calculs sans grande précision on pourra prendre pour la masse volumique de l'eau la valeur de 1 g.cm⁻³ même pour des températures autres que 4°C .

Exemples

a) La masse volumique du plomb solide est : $\rho_{\text{Pb}} = 11,4 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire atomique est : $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Un échantillon de plomb de volume $V_{\text{Pb}} = 100 \text{ cm}^3$ contient une quantité de matière n_{Pb} :

$$n_{\text{Pb}} = \frac{\rho_{\text{Pb}} V_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} = \frac{11,4 \cdot 100}{207,2} = 5,50 \text{ mol.}$$

b) L'acétone CH_3COCH_3 liquide a une densité d par rapport à l'eau égale à 0,79. Un échantillon d'acétone de volume $V = 1 \text{ L}$ contient une quantité de matière $n_{\text{acétone}}$.

$$n_{\text{acétone}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_{\text{acétone}} \cdot V_{\text{acétone}}}{M_{\text{acétone}}} = \frac{1 \times 0,79 \times 1000}{58} = 13,62 \text{ mol.}$$

Exercices d'entraînement

Premier exercice

Enoncé

Une solution (S) d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ à 95% en volume contient 95 mL d'éthanol dans 100 mL de solution.

La densité de l'éthanol par rapport à l'eau est $d = 0,79$.

1. Calculer la masse molaire M de l'éthanol.
2. Calculer la quantité de matière d'éthanol n contenue dans un volume $V = 1 \text{ L}$ de la solution (S).

Solution

1. La masse molaire de l'éthanol est :

$$M = 2 \cdot M_{\text{C}} + 6 \cdot M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 46 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2. Le volume V' d'éthanol contenu dans $V = 1 \text{ L}$ de la solution S est :

$$V' = \frac{95}{100} V = 0,95 \cdot 1000 = 950 \text{ mL} = 950 \text{ cm}^3$$

D'après la relation (4) la quantité n d'éthanol contenue dans 1 L de la solution (S) est :

$$n_{\text{éthanol}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_{\text{éthanol}} \cdot V_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}} = \frac{0,79 \times 0,95}{46} = 0,016 \text{ mol.}$$

Deuxième exercice

Enoncé

Calculer la concentration molaire de l'eau et du saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) dans une solution aqueuse de saccharose à 10% en masse dont la masse volumique est égale à $\rho_{\text{solution}} = 1,038$ à 20°C .

Solution

Désignons par m_1 la masse d'eau, par m_2 la masse du saccharose, par m la masse de la solution de saccharose et par V son volume.

D'après la relation de définition de la concentration molaire on peut écrire :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \text{ or } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ d'où : } C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V}. \text{ D'autre part on a } \rho_{\text{solution}} = \frac{m}{V} \text{ on en}$$

$$\text{déduit : } V = \frac{m}{\rho_{\text{solution}}} \text{ soit donc : } C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{solution}} \cdot 10^3}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m}$$

Application numérique : Pour calculer C on peut prendre une masse quelconque de solution par exemple $m = 100 \text{ g}$ d'où : $m_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ g}$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90 \times 1,038 \times 10^3}{18 \times 100} = 51,9 \text{ mol.L}^{-1}.$$

De la même manière, on peut calculer la concentration molaire du saccharose :

$$C_{\text{saccharose}} = \frac{n_{\text{saccharose}}}{V} \text{ or } n_{\text{saccharose}} = \frac{m_2}{M_{\text{saccharose}}} \text{ d'où : } C_{\text{saccharose}} = \frac{m_2}{M_{\text{saccharose}} \cdot V}. \text{ D'autre part on a}$$

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m}{V} \text{ on en déduit : } V = \frac{m}{\rho_{\text{solution}}} \text{ soit donc : } C_{\text{saccharose}} = \frac{m_2 \cdot \rho_{\text{solution}} \cdot 10^3}{M_{\text{saccharose}} \cdot m}$$

Application numérique : Pour calculer C on peut prendre une masse quelconque de solution par exemple :

$$m = 100 \text{ g d'où : } m_{\text{saccharose}} = 10 \text{ g ; } M_{\text{saccharose}} = 342,3 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$C_{\text{saccharose}} = \frac{10 \times 1,038 \times 10^3}{342,3 \times 100} = 0,303 \text{ mol.L}^{-1}.$$

E. Relation entre la concentration molaire et la quantité de matière

La concentration molaire C_A d'un corps pur A introduit dans une solution est égale au quotient de la quantité de matière de A dissoute par le volume de la solution.

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} n_A : \text{quantité de matière de soluté dissoute exprimée en mole;} \\ V : \text{volume de la solution obtenue exprimé en litre L;} \\ C_A : \text{concentration molaire en mol.L}^{-1}. \end{array}$$

D'après cette relation on peut aussi écrire : $n_A = C_A \cdot V$ (5).

Dans cette relation C_A s'exprime en mol.L^{-1} , V en L et n_A en mol.

F. Détermination de la quantité de matière à partir de la concentration et du volume d'une solution donnée

D'après la relation (5) la quantité de matière n_A d'un soluté A dans un volume V d'une solution peut être calculée à partir de la concentration molaire C_A du corps A dans la solution.

Exemple

Une solution de saccharose de volume égal à 500 mL et de concentration molaire $C_A = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, contient une quantité de saccharose égale à :

$$n_A = C_A \cdot V = 0,12 \times 0,5 = 0,06 \text{ mol.}$$

Exercice d'entraînement

Enoncé

La concentration molaire d'une solution aqueuse (S) d'éthanol est égale à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de matière d'éthanol contenue dans 100 mL de la solution (S).
2. Calculer la masse m d'éthanol dissoute dans 100 mL de la solution (S).

On donne la masse molaire de l'éthanol $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. La quantité de matière d'éthanol n contenue dans 100 mL de la solution (S) est :

$$n_{\text{éthanol}} = C_{\text{éthanol}} \cdot V_{\text{éthanol}} = 0,20 \cdot 0,1 = 0,020 \text{ mol.}$$

2. La masse m d'éthanol dissoute dans 100 mL de la solution (S) est :

$$m_{\text{éthanol}} = n_{\text{éthanol}} \cdot M_{\text{éthanol}} = 0,020 \times 46 = 0,92 \text{ g.}$$

II

DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE A PARTIR DE LA MESURE DE LA CONDUCTANCE

A. La Conductance d'une portion de solution électrolytique

A.1 Définition

La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance

$$R : G = \frac{1}{R} . G \text{ s'exprime en siemens et } R \text{ en Ohm.}$$

Dans la suite on ne considérera que les solutions électrolytiques qui se comportent comme des conducteurs ohmiques obéissant ainsi à la loi d'Ohm $U = R.I$ où U est la tension appliquée aux bornes du conducteur, R est sa résistance et I représente l'intensité du courant qui le traverse.

$$U = R.I = \frac{I}{G} \text{ soit : } G = \frac{I}{U}.$$

Dans cette relation G s'exprime en siemens, I en Ampère et U en Volt .

A.2 Détermination de la conductance d'une solution

Le circuit des figures 3a et 3b, comporte un générateur de basses fréquences (GBF), deux électrodes planes identiques en platine maintenues parallèles et à une distance fixe, un ampèremètre (A) placé en série et un voltmètre (V) monté en parallèle.

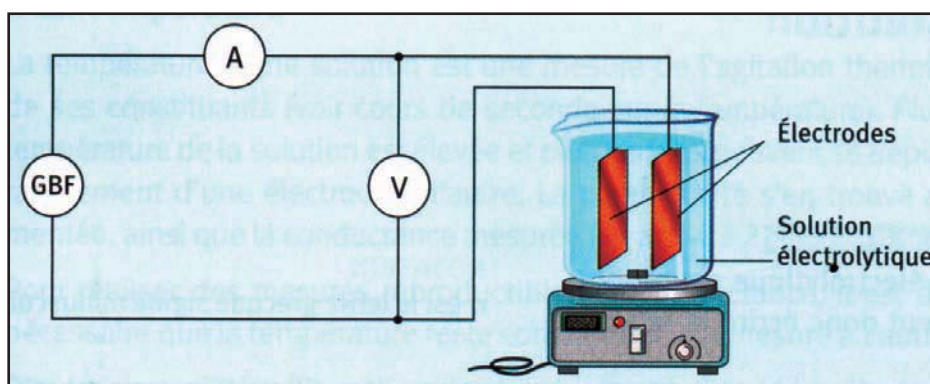


Figure 3a. Schéma du montage électrique permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique

Verser dans le bécher 100 mL d'une solution aqueuse (S) de chlorure de sodium NaCl. Utiliser l'ampèremètre et le voltmètre sur le calibre alternatif. Régler le générateur de basses fréquences (GBF) en tension sinusoïdale de fréquence 500 Hz et de valeur efficace $U = 2$ V. Rincer les électrodes à l'eau distillée et éliminer l'eau de rinçage délicatement avec du papier filtre. Plonger les électrodes dans la solution de chlorure de sodium.



Figure 3b. Dispositif expérimental permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique

Mesurer la tension U aux bornes des deux électrodes et l'intensité I du courant qui traverse le circuit. Déterminer ensuite la valeur de la conductance G de la solution électrolytique.

A.3 Facteurs ayant une influence sur la valeur de la conductance d'une solution

A.3.a Influence des caractéristiques géométriques de la cellule conductimétrique

Mesurer la valeur de la conductance de la solution de chlorure de sodium en faisant varier d'abord l'écartement l entre les deux électrodes tout en gardant constant l'aire de leurs surfaces S immergées dans la solution.

Refaire la mesure en faisant varier S pour un même écartement l des deux électrodes.

Constater que la conductance augmente quand le quotient $\frac{l}{S}$ augmente.

Le quotient $\frac{l}{S}$ noté K est appelée constante de cellule.

La conductance d'une portion de solution électrolytique dépend de la constante de la cellule conductimétrique.

A.3.b Influence de la nature de l'électrolyte

Verser dans le bécher 100 mL d'une solution aqueuse (S_1) de chlorure de sodium NaCl de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer la conductance G_1 . Refaire la même expérience avec une solution (S_2) d'hydroxyde de sodium de même concentration. Soit G_2 la conductance mesurée. Noter que les deux solutions (S_1) et (S_2) n'ont pas la même conductance.

La conductance d'une portion de solution électrolytique dépend de la nature de l'électrolyte.

A.3.c Influence de la concentration de l'électrolyte

Mesurer la conductance G pour deux solutions de chlorure de sodium de concentrations différentes. Noter que les deux solutions n'ont pas la même conductance.

La conductance d'une portion de solution électrolytique augmente avec la concentration de l'électrolyte.

Remarque

La conductance d'une portion de solution électrolytique dépend de la température.

B. Détermination d'une concentration par conductimétrie

B.1 Expérience

On dispose d'une solution de chlorure de sodium de concentration égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. A partir de cette solution préparer par dilution 100 mL de solution de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires (C_i). Mesurer pour chaque solution la conductance en utilisant la même cellule conductimétrique, le même volume de solution et en opérant à la même température. Compléter le tableau suivant:

Concentration (mol.L^{-1})	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
Conductance (siemens)							

B.2 Exploitation des résultats

Tracer la courbe d'étalonnage représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte. Vérifier que la conductance G est proportionnelle à la concentration molaire C pour les concentrations explorées.

B.3 Application à la détermination d'une concentration inconnue

Mesurer dans les mêmes conditions la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue. En déduire, à partir de la courbe d'étalonnage, la valeur de la concentration inconnue.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On prépare une solution (S_1) en diluant 5 fois une solution (S) d'un sérum physiologique (qui est une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl). La conductance (G_1) de la solution obtenue est égale à $2,6 \cdot 10^{-3}$ siemens. Pour tracer la courbe d'étalonnage, on mesure dans les mêmes conditions la conductance de quelques solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires. Les résultats sont :

Concentration (mol.L^{-1})	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Conductance (millisiemens)	0,81	2,02	4,01	8,03	12,02

1. Tracer la courbe d'étalonnage représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte.
2. En déduire la concentration molaire de la solution (S_1) et calculer la concentration massique correspondante.
3. Déterminer la concentration molaire de la solution (S)
4. Sur le flacon du sérum physiologique la concentration massique indiquée par le fabricant est égale à 9 g.L^{-1} . La valeur de la concentration trouvée est-elle en accord avec l'indication fournie.

On donne : $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Solution

1. D'après la courbe d'étalonnage $G = f(C)$, la conductance $G_1 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ siemens correspond à une concentration $C_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration massique est: $C_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \times 58,5 = 1,81 \text{ g.L}^{-1}$
2. Comme la solution (S_1) est obtenue en diluant 5 fois la solution (S) de concentration C, alors:
 $C_1 = \frac{C}{5}$ d'où $C = 5 \cdot C_1 = 5 \times 3,1 \cdot 10^{-2} = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ soit en g.L^{-1} $C = 1,55 \cdot 10^{-1} \times 58,5 = 9,07 \text{ g.L}^{-1}$.
3. Aux erreurs expérimentales près, la valeur trouvée pour la concentration est égale à celle qui est indiquée sur l'étiquette par le fabricant. La valeur de la concentration est donc en accord avec l'indication fournie.

Exercice résolu

Enoncé

L'hypokaliémie désigne une carence de l'organisme en potassium. Pour compenser cette carence, on peut utiliser une solution de chlorure de potassium KCl injectable par voie intraveineuse. Cette solution est vendue en pharmacie dans des ampoules de 20 mL contenant chacune une masse m de chlorure de potassium. Pour déterminer cette masse m, on dispose d'une solution étalon (S_e) de chlorure de potassium de concentration $C_e = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un montage conductimétrique.

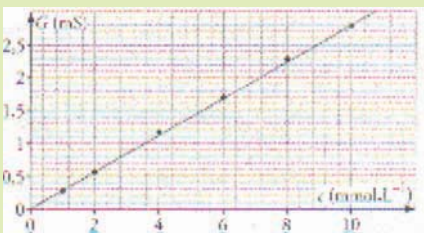
A partir de la solution étalon (S_e) on prépare six solutions (S_i) par dilution en introduisant à chaque fois dans une fiole jaugée de 50 mL un volume V_i convenable de la solution étalon (S_e) et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La mesure de la conductance de chaque solution préparée donne les valeurs suivantes:

V_i (mL)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
G (millisiemens)	0,28	0,56	1,16	1,70	2,28	2,78

1. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
2. La mesure de la conductance de la solution contenue dans l'ampoule donne $G_1 = 293 \text{ mS}$. Peut-on déterminer directement la concentration C_1 de la solution de chlorure de potassium contenue dans l'ampoule grâce à cette courbe d'étalonnage?
3. Le contenu d'une ampoule a été dilué 200 fois. La mesure de la conductance de la solution diluée donne $G_d = 1,89 \text{ mS}$.
 - a) En déduire la valeur de la concentration molaire C_d de la solution diluée puis celle de la solution contenue dans l'ampoule.
 - b) Calculer la masse m.

Donnée : $M(\text{KCl}) = 74,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Reporter la valeur de la conductance mesurée sur la courbe d'étalonnage et en déduire la concentration inconnue. - Appliquer la relation entre la masse m d'un corps, sa quantité de matière n et sa masse molaire. - Appliquer la relation entre la masse m d'un corps dissous en solution, la concentration molaire et le volume. - Appliquer la relation entre la masse m d'un corps, sa quantité de matière n et sa masse molaire. - Appliquer la relation entre la masse m d'un corps dissous en solution, la concentration molaire et le volume. 	<p>1. La courbe d'étalonnage $G = f(C)$ est la suivante :</p>  <p>2. On ne peut pas déterminer directement la concentration C_1 de la solution de chlorure de potassium contenue dans l'ampoule car la valeur de la conductance G_1 n'est pas comprise entre 0,28 mS et 2,78 mS.</p> <p>3. a) En reportant sur la courbe d'étalonnage la valeur de G_d on en déduit la valeur de la concentration C_d de la solution diluée : $C_d = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>Or $C_d = \frac{C_1}{200} \Leftrightarrow C_1 = 200 \cdot C_d = 200 \times 6,7 \cdot 10^{-3}$ $C_1 = 1,34 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>3.b) La masse m contenue dans une ampoule de volume v égal à 20 mL est :</p> <p>$m = n_{\text{KCL}} \times M_{\text{KCL}}$; or $n_{\text{KCL}} = C_1 \cdot V$ d'où $m = C_1 \cdot V \cdot M_{\text{KCL}} = 1,34 \times 20 \times 10^{-3} \times 74,6 = 2,0 \text{ g}$.</p>

L'essentiel du cours

- La quantité de matière n contenue dans un échantillon de masse m contenant une espèce chimique pure de masse molaire M est donnée par la relation $n = \frac{m}{M}$. Dans cette relation m s'exprime en g, n en mol et M en g.mol^{-1} .
- La quantité de matière n contenue dans un échantillon de volume V d'une espèce chimique pure prise à l'état gazeux est donnée par la relation : $n = \frac{V}{V_M}$. Dans cette relation V s'exprime en L, n en mol et V_M en L.mol^{-1} .
- La quantité de matière n d'une espèce dissoute dans une solution de concentration C et de volume V se déduit de la relation : $C = \frac{n}{V}$ soit $n = C \cdot V$.
- La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance R .
 $G = \frac{1}{R}$ avec G en S et R en Ω .
- Le traçage de la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ nécessite une gamme de solutions de différentes concentrations d'un même électrolyte (E). Cette courbe peut-être utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution contenant cet électrolyte (E) à l'état dissous.

Adresses de sites internet conseillés

- <http://mdmaths.site.voila.fr/Chimie/site/lamole/quantite.htm>
- http://www.ilemaths.net/phys_1s-determination-quantite-matiere.php
- <http://www.ac-grenoble.fr/phychim/prem/tp/prems/etalcond.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'UN SERUM PHYSIOLOGIQUE

I BUT

Il s'agit de déterminer la concentration molaire d'un sérum physiologique par conductimétrie en exploitant la méthode de la courbe d'étalonnage.

II MATÉRIEL

- Un générateur basse fréquence.
- Un voltmètre.
- Six béchers de 100 mL.
- Une pissette d'eau distillée.
- Une solution S_0 de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un flacon de sérum physiologique injectable.
- Une cellule conductimétrique.
- Un ampèremètre.
- Deux burettes graduées.
- Une fiole jaugée de capacité 50 mL.

III PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1. Préparation des solutions filles

A partir de la solution mère S_0 , préparer quatre solutions filles S_i de volume $V = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration molaire C_i . Compléter le tableau suivant :

Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4
V_i en mL	37,5	25	12,5	5
V_{eau} à ajouter en mL				
C_i en mol.L^{-1}				

2. Détermination de la conductance

Réaliser le montage électrique décrit par la figure 4

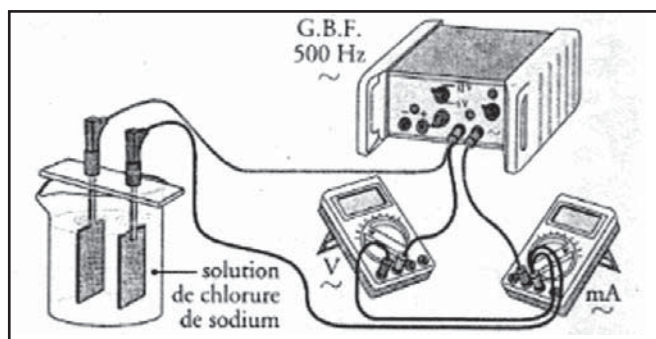


Figure 4. Montage électrique pour la détermination de la conductance

Régler la tension délivrée par le GBF en mode sinusoïdal sur une valeur efficace $U = 1,0 \text{ V}$ et une fréquence égale à 500 Hz .

Mesurer l'intensité efficace I du courant qui traverse chacune des solutions (S_0) et (S_i), versées entièrement dans le bécher, en commençant par la solution la plus diluée.

Compléter le tableau suivant :

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
C en mol.L^{-1}					
U en volts					
I en mA					
G en siemens					

Prélever $2,5 \text{ mL}$ de sérum physiologique et compléter à l'eau distillée pour obtenir 50 mL d'une solution (S'). Mesurer la conductance G de la solution (S')

3. Exploitation des résultats

Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ et en déduire la concentration C du sérum physiologique.

Exercices d'évaluation

Verifier ses aquis

A. Tester ses connaissances

1. Déterminer la quantité de matière d'eau contenue dans un échantillon d'eau de masse égale à 36 g.
2. Définir la concentration molaire d'une espèce chimique en solution.
3. Etablir la relation existant entre la quantité de matière d'une entité chimique dissoute en solution, la masse de cette espèce, sa concentration molaire dans la solution et la masse molaire de cette espèce.
4. Définir la conductance d'une portion de solution électrolytique.

B. Répondre par vrai ou faux

1. La mesure de la masse d'un échantillon d'une espèce chimique, de masse molaire connue, permet de déterminer la quantité de matière contenue dans cet échantillon.
2. Deux flacons de même volume, contenant respectivement du dihydrogène gaz et du dichlore gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment la même quantité de matière.
3. Une solution aqueuse de chlorure de potassium KCl, de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 100 mL, contient 10^{-2} mol de KCl.
4. L'unité de la conductance dans le système international (SI) est l'ohm (Ω).
5. La conductance d'une solution électrolytique ne dépend que de sa concentration.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. La quantité de matière n , contenue dans un échantillon de masse m , d'une espèce chimique de masse molaire M , est donnée par la relation :

$$\text{a) } n = m.M ; \quad \text{b) } n = \frac{m}{M} ; \quad \text{c) } n = \frac{M}{m} .$$

2. Deux échantillons de chlorure de potassium KCl ($M_1 = 74.5 \text{ g.mol}^{-1}$) et de chlorure de sodium NaCl ($M_2 = 58.5 \text{ g.mol}^{-1}$) de même masse renferment respectivement les quantités de matière n_1 et n_2 tel que :

$$\text{a) } n_1 = n_2 ;$$

$$\text{b) } n_1 > n_2 ;$$

$$\text{c) } n_1 < n_2$$

3. Un échantillon de volume V d'une espèce chimique de masse volumique ρ et de masse molaire M , contient une quantité de matière n égale :

$$\text{a) } n = \rho.V.M ;$$

$$\text{b) } n = \frac{M}{\rho.V} ;$$

$$\text{c) } n = \frac{\rho.V}{M}$$

4. Dans les conditions normales de température et de pression, un échantillon de dioxyde de carbone de volume égal 448 cm^3 , contient une quantité de matière égale à :

$$\text{a) } 500 \text{ mol};$$

$$\text{b) } 0,01 \text{ mol};$$

$$\text{c) } 0,02 \text{ mol}.$$

5. Dans un volume $V = 0.020 \text{ L}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la quantité de matière de soude NaOH dissoute est égale à :

- a) 20.10^{-2} mol ;
- b) 2.10^{-4} g ;
- c) 2.10^{-4} mol .

6. Pour tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ on utilise des solutions titrées:

- a) d'électrolytes différents et de concentrations différentes ;
- b) du même électrolyte et de concentrations différentes ;
- c) d'électrolytes différents et de même concentration.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

A la température de 25°C le volume des gaz sera pris égal à 24 L. mol^{-1} .

Exercice 1

On considère un échantillon de chlorure de sodium (NaCl) de masse $m = 2 \text{ g}$.

1. Calculer la quantité de matière de chlorure de sodium contenu dans cet échantillon.
2. Déterminer la masse de sel qu'on doit ajouter pour que la quantité de chlorure de sodium devienne égale à 5.10^{-2} mol .

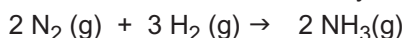
Exercice 2

Un bloc de fonte (alliage fer-carbone) de masse $m = 10 \text{ kg}$ est constitué de 2 % en masse de carbone et 98 % en masse de fer.

1. Calculer les masses de carbone et de fer contenues dans ce bloc.
2. En déduire les quantités de carbone et de fer.

Exercice 3

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac :



1. Calculer la quantité de matière et le volume de diazote correspondant à la transformation d'une masse de diazote égale à 4,2 g.
2. En déduire la quantité de matière et la masse d'ammoniac qui serait obtenue si la réaction était totale.

Exercice 4

On dissout 25 g de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) dans assez d'eau pour obtenir 500 mL de solution.

1. Déterminer la quantité de matière de glucose correspondante.
2. En déduire la concentration molaire de la solution de glucose.

Exercice 5

Un adolescent doit absorber 75 mg de vitamine C par jour.

1. Déterminer la quantité de matière de vitamine C correspondante sachant que la masse molaire M de la vitamine C est égale à 176 g.mol^{-1} .
2. Un jus de fruit contient de la vitamine C à la concentration molaire $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
Déterminer le volume de jus de fruit que cet adolescent doit boire dans la journée pour absorber sa quantité quotidienne de vitamine C.

Exercice 6

On souhaite déterminer par conductimétrie la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance G de plusieurs solutions titrées de chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

C (mmol.L ⁻¹)	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
G (millisiemens)	0,31	0,62	1,23	1,87	2,50	3,09

1. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
2. En déduire la concentration de la solution S sachant que sa conductance est égale à 1,48 millisiemens.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 7

Une boîte de comprimés effervescents d'aspirine (acide acétylsalicylique de formule $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) comporte les informations suivantes :

Composition : - acide acétylsalicylique: 500 mg par comprimé,
- excipient : hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 en quantité suffisante pour un comprimé.

1. Calculer la quantité de matière n d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé.
2. La masse m_i de deux comprimés et d'un bêcher contenant de l'eau est égale à 164,87 g. Une fois les comprimés introduits dans l'eau distillée du bêcher, la dissolution de l'excipient provoque une effervescence due au dégagement du dioxyde de carbone CO_2 ; la valeur de la masse m_f trouvée en fin de réaction est égale à 164,17 g.
 - a) Ecrire l'équation chimique qui a lieu entre l'hydrogénocarbonate de sodium et les ions hydronium H_3O^+ dus à la présence de l'acide acétylsalicylique.
 - b) Déterminer la masse de dioxyde de carbone libéré par la dissolution des deux comprimés.
 - c) Calculer la quantité de matière de dioxyde de carbone libérée au cours de l'effervescence.
 - d) Déterminer le volume de dioxyde de carbone libéré.

Exercice 8

On veut préparer un volume $V = 1 \text{ L}$ d'une solution (S) de sulfate de cuivre CuSO_4 , de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose de trois solutions S_1 , S_2 et S_3 de sulfate de cuivre. Les volumes et les concentrations de ces solutions sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3
Volume (en L)	0,2	0,6	1,0
Concentration massique (en g.L^{-1})	3,19	1,60	$75 \cdot 10^{-3}$

1. Déterminer, parmi les solutions S_1 , S_2 et S_3 , celle qu'il faut utiliser comme solution mère pour préparer la solution (S).
2. Indiquer le protocole opératoire à suivre pour préparer la solution (S).

Exercice 9

La mesure de l'intensité efficace I du courant qui traverse plusieurs solutions titrées de nitrate de potassium KNO_3 , prises à 25°C , conduit aux résultats suivants :

Concentration (en g.L^{-1})	0,1	0,25	0,5	0,75	1
I (en mA)	0,26	0,63	1,27	1,87	2,94
Conductance					

La valeur efficace de la tension sinusoïdale appliquée à la cellule était maintenue constante et égale à $1,00 \text{ V}$.

1. Reproduire et compléter le tableau précédent en calculant la valeur de la conductance.
2. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
3. Cette cellule, plongée dans une solution de KNO_3 à 25°C , est traversée par un courant d'intensité efficace $I = 0,88 \text{ mA}$ lorsque la tension efficace est $U = 1,00 \text{ V}$. En déduire la concentration molaire de la solution.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

DE LA BETTERAVE AU SUCRE

Le texte ci-dessous présente les différentes étapes nécessaires pour la production du sucre à partir de la betterave.

1. Réception et lavage de la betterave

Dès l'arrachage, la betterave est rapidement transportée par camion jusqu'à la sucrerie la plus proche où elle est acheminée par tapis roulant vers un lavoir.

2. Découpage et extraction

Une fois lavée, la betterave est découpée en fines lanières appelées "cossettes". Les cossettes circulent alors dans un long cylindre rempli d'eau tiède où le sucre est extrait et se trouve mélangé à l'eau. Au terme de cette étape, on obtient un liquide chargé de sucre.

3. Purification

Le jus sucré obtenu doit être nettoyé de ses impuretés. On emploie pour cela du lait de chaux et du dioxyde de carbone qui forment des précipités retenant ces impuretés. Le mélange filtré produit un jus sucré clair et propre, constitué de 13 % de sucre et de 87 % d'eau environ.

4. Evaporation et cristallisation

Porté à ébullition dans des chaudières successives, le jus sucré se transforme progressivement en sirop contenant environ 65 % de saccharose. Lorsque le sirop atteint une concentration favorable à la formation de cristaux (la concentration est supérieure à la solubilité : solution sursaturée), on introduit de très fins cristaux de sucre qui vont amorcer le processus de cristallisation. On obtient alors un sirop coloré contenant plusieurs cristaux en suspension appelé "masse cuite".

5. Essorage et séchage

La masse cuite est acheminée dans des turbines tournant à grande vitesse. Le sirop coloré est évacué tandis que le sucre blanc cristallisé est projeté contre les parois où il est déposé. Lavé par pulvérisation d'eau et de vapeur, il sera ensuite recueilli et séché par de l'air chaud puis refroidi. Le sucre est enfin prêt pour la consommation.

QUESTIONS

1. En admettant que le sucre de betterave est essentiellement constitué de saccharose, calculer la concentration molaire du saccharose dans le jus sucré.
2. Calculer la concentration molaire de saccharose dans le sirop obtenu avant cristallisation.
3. En Tunisie on consomme 220 000 tonnes environ de sucre par an. Calculer la masse de jus sucré qu'il faut obtenir chaque année pour couvrir la consommation tunisienne.

Données : Masse molaire du saccharose : $M = 342 \text{ g.mol}^{-1}$; masse volumique du jus sucré : $\rho_{\text{jus}} = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$; masse volumique du sirop $\rho_{\text{sirop}} = 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

EVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE



Dans la nature on trouve une multitude de systèmes chimiques en évolution permanente.

En général, la manière d'évolution d'un système dépend de plusieurs paramètres, le temps en est un. Comment ce paramètre intervient-il dans la transformation d'un système chimique?

AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE TRANSFORMATION TOTALE ET TRANSFORMATION LIMITEE



La combustion des laves issues des éruptions volcaniques est une transformation qui produit, entre autres, de la chaleur, de la lumière et des gaz.

La transformation chimique d'un système est-elle totale ou limitée ?

Plan

- I. AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE
- II. TRANSFORMATION TOTALE ET TRANSFORMATION LIMITEE

Exercice résolu

L'essentiel du cours

Exercices d'évaluation

Objectifs

- Définir un système chimique.
- Reconnaître une transformation chimique.
- Déterminer l'avancement d'une réaction chimique.
- Calculer l'avancement final d'une réaction chimique.
- Déterminer expérimentalement l'avancement final d'une réaction chimique.
- Calculer le taux d'avancement final d'une réaction chimique.
- Reconnaître une réaction totale et une réaction limitée.

Prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Un couple redox est toujours représenté par ox / red
- Dans le couple I_2 / I^- le I_2 représente l'oxydant et le I^- représente le réducteur
- Dans le couple $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ l'oxydant est SO_4^{2-} , le réducteur est le $S_2O_8^{2-}$
- L'équation formelle associée au couple redox $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ s'écrit :



- L'équation formelle associée au couple redox I_2 / I^- s'écrit :



- L'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate s'écrit :



A l'équivalence les quantités de I_2 et $S_2O_3^{2-}$ sont en proportions stœchiométriques.

- Un réactif limitant est totalement consommé à la fin d'une réaction chimique.
- Un réactif en excès disparaît totalement à la fin d'une réaction chimique.

AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

TRANSFORMATION TOTALE ET TRANSFORMATION LIMITEE

I AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

A. Notion de système chimique

A.1 Définition d'un système chimique

Un système est une portion de l'univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

L'extérieur du système est appelé milieu extérieur ou environnement.

Les constituants d'un système chimique sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.

A.2 Exemples de systèmes chimiques

Réaliser les trois systèmes chimiques suivants :

- S_1 obtenu en mélangeant du soufre avec du fer en poudre;
- S_2 obtenu en versant une solution aqueuse de nitrate d'argent dans un tube à essais contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium ;
- S_3 obtenu en introduisant dans un ballon, initialement rempli de dioxygène O_2 , du monoxyde d'azote NO.




Les constituants de chacun des trois systèmes sont consignés dans le tableau suivant :

Système chimique	Constituants du système
S_1	fer et soufre
S_2	solution aqueuse de nitrate d'argent $Ag^+ + NO_3^-$ et solution aqueuse de chlorure de sodium $Na^+ + Cl^-$
S_3	Monoxyde d'azote NO et dioxygène O_2

B. Evolution dans un système chimique

B.1 Activités

Reprendre les trois systèmes S_1 , S_2 et S_3 précédents et observer leurs évolutions entre l'instant t_0 où les constituants sont mélangés et un instant t ultérieur.

Système chimique S_i	Evolution du système entre les instants t_0 et t	
S_1	Le mélange de soufre et de fer en poudre ne subit aucun changement.	
S_2	Le précipité blanc de chlorure d'argent qui apparaît à t_0 noircit lentement en présence de lumière.	
S_3	A l'instant t_0 où on mélange le monoxyde d'azote avec le gaz dioxygène une coloration rousse caractéristique du dioxyde d'azote apparaît immédiatement.	

Parmi les trois systèmes considérés, préciser ceux qui, entre les instants t_0 et t , sont le siège d'une transformation chimique.

Ecrire le cas échéant, l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation qui s'est produite.

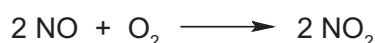
B.2 Interprétation

Le système S_1 , est resté identique à lui-même : le système n'a pas évolué.

Pour le système S_2 , l'apparition du précipité de chlorure d'argent et son noircissement par la suite prouve que le système a évolué selon la réaction :



Il en est de même pour le système S_3 où une transformation s'est produite, illustrée par la coloration prise par le mélange :



B.3 Définition d'une transformation chimique

Une transformation chimique est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.

Une transformation chimique peut être modélisée (ou représentée) par une réaction chimique (réaction d'oxydoréduction, réaction acido-basique, réaction de précipitation, réaction de complexation, etc.) qu'on symbolise par une équation chimique.

C. Notion d'avancement

Considérons un système chimique constitué, à un instant $t = 0$, de $n_i(\text{A})$ moles de réactif A et $n_i(\text{B})$ moles de réactif B. Le système évolue au cours du temps pour donner les produits C et D. La réaction se produit selon l'équation suivante :



C.1 Définition

On dit que la réaction a marché (ou a avancé) une fois depuis l'état initial, si a moles de A et b moles de B ont disparu et c moles de C et d moles de D sont apparues. On dit encore que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en quantités stœchiométriques.

L'avancement d'une réaction, noté x , est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial. L'avancement x est exprimé en mole.

C.2 Tableau d'avancement du système

Le **tableau d'avancement** ou **tableau descriptif** d'un système chimique est un tableau qui contient, autant de colonnes qu'il y a de réactifs et de produits, auxquelles s'ajoutent deux colonnes de présentation. Il permet de décrire l'état d'un système chimique à tout instant de la transformation chimique.

Pour la transformation précédente, le tableau d'avancement est le suivant :

Equation de la réaction		$a \text{A} + b \text{B} \longrightarrow c \text{C} + d \text{D}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	$n_i(\text{A})$	$n_i(\text{B})$	0	0
Intermédiaire	x	$n_i(\text{A}) - a.x$	$n_i(\text{B}) - b.x$	$c.x$	$d.x$
Final	x_f	$n_i(\text{A}) - a.x_f$	$n_i(\text{B}) - b.x_f$	$c.x_f$	$d.x_f$

En désignant par $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t , l'avancement x est tel que :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

Dans le tableau, x_f désigne l'avancement de la réaction à l'état final, c'est-à-dire lorsque macroscopiquement le système chimique n'évolue plus.

Remarques :

- Si la transformation se produit à volume V constant, dans un système constitué d'une seule phase, il convient d'utiliser l'avancement volumique y qui est égal au quotient de l'avancement x exprimé en mole par le volume V de la solution: $y = x / V$
L'avancement volumique s'exprime en mol.L^{-1} .
- Pour une réaction totale, un réactif est dit **réactif limitant** si sa quantité de matière devient nulle à l'état final de la transformation.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Dans un erlenmeyer contenant un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit 1,3 g de grenaille de zinc.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu dans le système.
2. Déterminer les quantités de matière des réactifs mis en présence et déduire le réactif limitant.
3. Dresser le tableau descriptif du système.
4. En supposant que la réaction est totale, déterminer son avancement final x_f ainsi que les quantités de matière des différentes espèces dans l'état final.

On donne la masse molaire atomique du zinc : $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. Les couples redox mis en jeu sont $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$. La réaction d'oxydoréduction qui se produit a pour équation chimique :



2. A l'état initial les quantités de matière sont :

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = CV = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. et } n_i(\text{Zn}) = m / M = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

D'après l'équation de la réaction une mole de zinc nécessite deux moles d'ions H_3O^+ , or on a

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = n_i(\text{Zn}), \text{ donc c'est le } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ qui est en défaut, il constitue le réactif limitant.}$$

3. Le tableau descriptif du système est le suivant :

Equation de la réaction		$\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
Initial	0	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0	excès
Intermédiaire	x	$2 \cdot 10^{-2} - x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	x	excès
Final	x_f	$2 \cdot 10^{-2} - x_f$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	x_f	x_f	excès

x désigne l'avancement de la réaction (c'est par exemple la quantité de matière de zinc disparue à la date t).

L'eau étant le solvant (en très grande quantité par rapport aux autres espèces) on ne la fera pas apparaître.

4.A l'état final on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot 10^{-2} - 2x_f \geq 0$ et $n(\text{Zn}) = 2 \cdot 10^{-2} - x_f \geq 0$.

Ces deux conditions doivent être satisfaites simultanément. La première donne : $x_f \leq 10^{-2}$ mol et la deuxième : $x_f \leq 2 \cdot 10^{-2}$ mol. D'où $x_f \leq 10^{-2}$ mol.

La réaction étant totale, on a : $x_f = 10^{-2}$ mol.

Ainsi les quantités de matière des différentes espèces à l'état final sont :

$n(\text{Zn}) = 10^{-2}$ mol ; $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$ mol ; $n(\text{H}_2) = n(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-2}$ mol.

Equation de la réaction		$\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
Initial	0	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0	excès
Intermédiaire	x	$2 \cdot 10^{-2} - x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	x	excès
Final	x_f	10^{-2}	0	10^{-2}	10^{-2}	excès

C.3 Etude d'un exemple de variation de l'avancement d'une réaction

C.3.a Activité

Réaliser l'activité de la fiche expérimentale.

C.3.b Interprétation

La réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est symbolisée par l'équation chimique :



Initialement le système contient :

$n_i(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol. et $n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_2 V_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Le tableau d'avancement du système chimique précédent est :

Equation de la réaction		$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	0,02	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0
Intermédiaire	x	$0,02 - 2x$	$5 \cdot 10^{-4} - x$	2x	x
Final	x_f	$0,02 - 2x_f$	$5 \cdot 10^{-4} - x_f$	$2x_f$	x_f

L'avancement x de la réaction est déterminé en dosant le diiode formé par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

L'équation chimique de la réaction est :



Chaque ajout d'un volume V_0 mL de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration C_0 réduit $\frac{C_0 V_0}{2}$ mol de diiode reconnue par l'apparition de la couleur bleue noire que prend sa solution en présence d'empois d'amidon.

Lorsqu'on a ajouté pV_0 mL de solution de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, la quantité de diiode qui a réagit est $p \frac{C_0 V_0}{2}$ mol, d'où : $x = n(\text{I}_2) = p \frac{C_0 V_0}{2}$

Ainsi, l'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate augmente au cours du temps. On a à tout instant :

$$n(\text{I}^-) = 0,02 - 2x \geq 0 \text{ et } n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} - x \geq 0 ; \text{ ce qui donne } x \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

La courbe de la figure 1 ci-dessous représente les variations de l'avancement x au cours du temps :

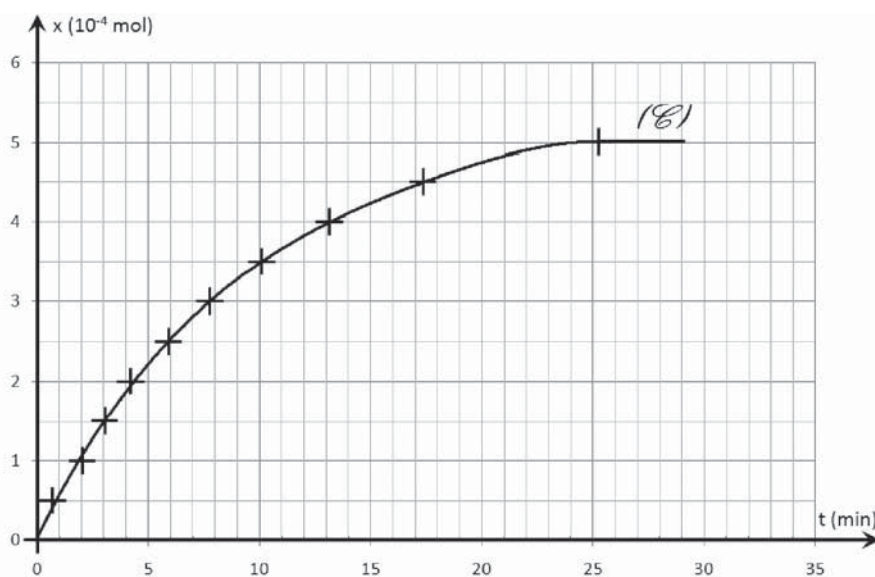


Figure 1. Variation de l'avancement de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, au cours du temps.

La courbe $x = f(t)$ montre que l'avancement de la réaction ne varie plus après la date $t_f = 25$ min, cette valeur de x représente l'avancement final, on a donc : $x_f = 5 \cdot 10^{-4}$ mol

Ainsi, à l'état final, les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ disparaissent totalement, c'est le réactif limitant.

Remarque : temps de demi-réaction

La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction**, il est noté $t_{1/2}$.

Dans le présent exemple, $t_{1/2} = 6$ min.

La connaissance du temps de demi-réaction renseigne sur la rapidité de la réaction, ce qui permet de choisir la méthode expérimentale appropriée d'étude de l'évolution du système.

Il faut noter que le temps de demi-réaction ne permet en aucun cas de déterminer le temps de fin d'une transformation.

II TRANSFORMATION TOTALE ET TRANSFORMATION LIMITEE

A. Notion d'avancement maximal

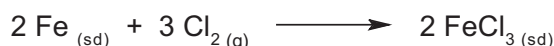
A.1 Définition

L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté x_M , est la valeur de son avancement final x_f si le système chimique où elle se déroule évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.

A.2 Exercice d'entraînement

Enoncé

Un système chimique (S) contient 0,3 mol de fer en poudre et 1,2 L de dichlore. Il se produit la réaction symbolisée par l'équation chimique suivante :



Déterminer l'avancement maximal de la réaction et le comparer à son avancement final $x_f = 0,0167$ mol.

On donne : volume molaire $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience.

Solution

La quantité de matière de fer introduite est 0,3 mol, celle du dichlore est :

$$n = \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_M} = 0,05 \text{ mol}$$

Dressons le tableau d'avancement du système.

Equation chimique de la réaction		$2 \text{Fe}_{(sd)} + 3 \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{FeCl}_{3(sd)}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
Initial	0	0,03	0,05	0
Intermédiaire	x	$0,03-2x$	$0,05 - 3x$	$2x$
Final	x_f	$0,03-2x_f$	$0,05 - 3x_f$	$2x_f$

Pour réagir totalement, 0,3 mol de fer nécessitent 0,45 mol de dichlore. N'ayant introduit que 0,05 mol de ce réactif, Le dichlore est donc le réactif limitant.

L'avancement maximal de la réaction est obtenu lorsque le réactif limitant a entièrement disparu, c'est-à-dire : $0,05 - 3x_M = 0$, ce qui donne $x_M = 0,0167$ mol.

L'avancement maximal est donc égal à l'avancement final.

A.3 Avancement final et avancement maximal

A.3.a Activité : l'avancement final est-il toujours maximal ?

Dans une fiole jaugée de 0,5 Litre, partiellement remplie d'eau distillée, verser 1 mL d'acide éthanoïque pur, prélevé à l'aide d'une pipette, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, homogénéiser la solution obtenue et mesurer son pH.

1. Sachant que la densité de l'acide éthanoïque est $d = 1,05$, sa masse molaire $M = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque.

2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'eau.
3. Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
4. A l'aide du pH mesuré, déterminer l'avancement final de la réaction.
5. Comparer les avancements maximal et final.

A.3.b Exploitation

1. La quantité de matière initiale d'acide éthanóïque est $n = m / M$, avec m masse d'acide éthanóïque dans le volume prélevé $v = 1 \text{ mL}$, $m = \rho v = 1,05 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} = 1,05 \text{ g}$. Ce qui donne $n = 1,05 / 60,05 = 0,0175 \text{ mol}$
2. L'équation chimique de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'eau est une réaction acide base qui met en jeu les couples $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, elle s'écrit :



3. L'avancement maximal est obtenu lorsque le réactif limitant a entièrement disparu. L'eau est l'un des réactifs mais aussi le solvant, c'est donc le réactif en excès. L'acide éthanóïque est alors le réactif limitant, donc l'avancement maximal est $x_M = 0,0175 \text{ mol}$.
4. Dressons le tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	n_i	excès	0	0
Intermédiaire	x	$n_i - x$	excès	x	x
Final	x_f	$n_i - x_f$	excès	x_f	x_f

La mesure du pH de la solution aqueuse d'acide éthanóïque réalisée donne $\text{pH} = 3,1$. La concentration finale en ions H_3O^+ est $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, or $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f / V$ donc $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V = 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

5. L'avancement final $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ est inférieur à l'avancement maximal $175 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

A l'état final, la quantité de matière d'acide éthanóïque présente dans le milieu réactionnel est $175 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4} = 171 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Le réactif limitant n'a pas entièrement réagi. On en déduit que **la transformation étudiée n'est pas totale**. Les réactifs et les produits coexistent dans l'état final.

B. Réaction totale et réaction limitée

B.1 Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

B.1.a Activité

Reprendre les résultats de l'activité expérimentale correspondant à l'oxydation des ions iodure de concentration égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par les ions peroxodisulfate de concentration égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ décrite dans la fiche expérimentale.

1. Dresser le tableau d'avancement du système.
2. Déterminer dans les conditions de l'expérience:
 - a. la valeur de l'avancement final de la réaction.
 - b. la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
3. Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.

B.1.b Interprétation

La réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate est symbolisée par :



Le tableau d'avancement du système chimique est :

Equation de la réaction		$2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	0,02	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0
Intermédiaire	x	$0,02-2x$	$5 \cdot 10^{-4}-x$	2x	x
Final	x_f	$0,02-2x_f$	$5 \cdot 10^{-4}-x_f$	$2x_f$	x_f

En se référant à la courbe de la figure1 traduisant la variation de l'avancement x de la réaction au cours du temps, on constate que celui-ci augmente et, au bout d'une trentaine de minutes environ, il tend vers une limite. A partir de ce temps la composition du système ne change plus.

Déterminons la composition du système à l'état initial et à l'état final:

Le réactif limitant de la réaction est l'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ car la quantité initiale de ce dernier est inférieure au double de celle des ions iodure. En conséquence la valeur maximale de l'avancement de la réaction est $x_M = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.

D'après la courbe de la figure1, la quantité finale de I_2 tend vers $5 \cdot 10^{-4}$ mol; on en déduit que l'avancement final de la réaction est : $x_f = 5 \cdot 10^{-4}$ mol, il est donc égal à l'avancement maximal. La réaction étudiée est **totale**.

B.2 Dissociation de l'acide méthanoïque dans l'eau

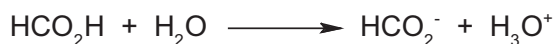
B.2.a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCO_2H obtenu par dissolution de $5 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide méthanoïque dans un litre d'eau.

1. Dresser le tableau d'avancement du système.
2. Déterminer:
 - a. la valeur de l'avancement final de la réaction.
 - b. la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
3. Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.

B.2.b Interprétation

L'équation chimique de cette réaction de dissociation de l'acide méthanoïque dans l'eau est symbolisée par :



On néglige les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui sont de la dissociation de l'acide.

1. Le tableau d'avancement du système chimique est :

Equation chimique		$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	$n(\text{HCO}_2\text{H})_0$	excès	0	0
Intermédiaire	x	$n(\text{HCO}_2\text{H})_0 - x$	excès	x	x
Final	x_f	$n(\text{HCO}_2\text{H})_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

2. a. Sachant que la mesure du pH de la solution donne $\text{pH} = 3,06$, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,06} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2. b. La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que : $n(\text{HCO}_2\text{H})_0 - x_M = 0$, comme $n(\text{HCO}_2\text{H})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ alors $x_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3. L'avancement final $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ est inférieur à l'avancement maximal $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ donc la dissolution de l'acide méthanoïque dans l'eau étudiée **n'est pas totale**.

Une transformation chimique n'est pas toujours totale.

La transformation est dite limitée lorsque, macroscopiquement, le système cesse d'évoluer et aucun des réactifs n'a totalement disparu. Dans ce cas l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

C. Taux d'avancement final d'une réaction chimique

C.1 Définition

Le taux d'avancement final, noté τ_f , d'une réaction chimique est le rapport de l'avancement final x_f à l'avancement maximal x_M

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}}$$

Le taux d'avancement final d'une réaction est une grandeur sans dimension.

Remarque : τ_f s'exprime le plus souvent en pourcentage.

C.2 Exemples

- Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate on a trouvé :

$$x_f = x_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final est : $\tau_f = \frac{x_f}{x_M} = 1$, la transformation est **totale**.

- Pour la dissociation de l'acide méthanoïque dans l'eau, on a trouvé :

$$x_f = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \text{ et } x_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final est : $\tau_f = \frac{x_f}{x_M} = 0,174$ soit 17,4 % ; $\tau_f < 1$, la transformation est **limitée**.

C.3 Généralisation

Une **réaction est totale** lorsque son taux d'avancement final est égal à l'unité.

Une **réaction est limitée** lorsque son taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

Exercice d'entraînement

Enoncé

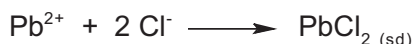
On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration molaire $C_1 = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de potassium KCl de concentration molaire $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient un précipité de masse $m = 0,62 \text{ g}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de précipitation.
2. Déterminer les quantités de matière initiales des réactifs et dresser le tableau d'avancement du système étudié.
3. Déterminer le réactif limitant ;
4. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
5. Déterminer l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final et déduire si la réaction étudiée est totale ou limitée?

On donne : $M_{\text{PbCl}_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. Les ions Pb^{2+} réagissent avec les ions Cl^- pour donner un précipité de PbCl_2 selon la réaction de précipitation :



2. La quantité de matière de nitrate de plomb est :

$$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = C_1 V_1 = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de matière de chlorure de potassium est :

$$n_{\text{KCl}} = C_2 V_2 = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le nitrate de plomb et le chlorure de potassium sont des électrolytes forts, on a donc dans le mélange initial :

$$n_{\text{Pb}^{2+}} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol et } n_{\text{Cl}^-} = 10^{-2} \text{ mol}$$

Equation de la réaction		$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{PbCl}_{2(s)}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
Initial	0	$0,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0
Intermédiaire	x	$0,6 \cdot 10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$	x
Final	x_f	$0,6 \cdot 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	x_f

3. Pour que $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Pb^{2+} réagissent entièrement, il faut utiliser $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Cl^- . N'ayant introduit que 10^{-2} mol , le chlorure de potassium est le réactif limitant.
4. La valeur de l'avancement maximal de la réaction est tel que : $10^{-2} - 2 \cdot x_M = 0$, ce qui donne :
 $x_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

5. Déterminons l'avancement final x_f . Pour cela, calculons la quantité de matière de chlorure de plomb PbCl_2 obtenu :

$$n_{\text{PbCl}_2} = \frac{m_{\text{PbCl}_2}}{M_{\text{PbCl}_2}} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = x_f$$

Le taux d'avancement final est donc égal à : $\tau_f = \frac{x_f}{x_M} = 0,45$
 τ_f est inférieur à l'unité, la réaction est **limitée**.

Exercice résolu

Enoncé

Dans un tube à essais, on introduit une masse $m = 0,60 \text{ g}$ d'aluminium en poudre et un volume $V = 6,0 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe un dégagement gazeux qui produit une légère détonation à l'approche d'une flamme. Après quelques minutes, on filtre le mélange et on ajoute quelques gouttes de solution de soude au filtrat, on observe l'apparition d'un précipité blanc.

1. Quelle est la nature du gaz formé ?
2. Quel est l'ion mis en évidence par l'apparition du précipité ?
3. Ecrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu entre le zinc et l'acide chlorhydrique.
4. a. Quelle verrerie peut-on utiliser pour mesurer avec précision le volume de solution d'acide chlorhydrique ?
 b. Calculer les quantités de matière des réactifs mis en jeu.
5. a. Dresser le tableau d'avancement du système, déterminer l'avancement final et le réactif limitant.
 b. Calculer le volume de gaz dégagé.

On donne : $V_M = 25 \text{ L.mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Pour identifier les ions Al^{3+}, on procède à leur précipitation par les ions OH^- selon l'équation :</p> $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{sd})$ <p>- La quantité de matière n d'une substance dans un échantillon de masse m ou dans un gaz de volume v est donnée par la relation :</p> $n = \frac{m}{M} = \frac{v}{V_M} \quad \text{où } M \text{ et } V_M$ <p>sont respectivement la masse molaire de la substance et le volume molaire du gaz.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. La détonation produite, à l'approche d'une flamme, prouve que le gaz dégagé est le dihydrogène. 2. L'addition de soude provoque la formation d'un précipité blanc ; il y a donc présence d'ions Al^{3+}. 3. L'aluminium réagit avec les ions H_3O^+ selon la réaction : $2 \text{Al} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ 4. a. On peut utiliser une pipette de 10 mL pour prélever avec précision un volume de 6 mL. b. Les quantités de matière des réactifs mis en jeu sont : $n(\text{Al}) = \frac{0,6}{27} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et}$ $n(\text{H}_3\text{O}^+) = CV = 1 \times 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

5. a. Tableau d'avancement du système.

Equation de la réaction		$2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
Initial	0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	0	0	excès
Intermédiaire	x	$2,2 \cdot 10^{-2} - 2x$	$6 \cdot 10^{-3} - 6x$	2x	3x	excès
Final	x_f	$2 \cdot 10^{-2}$	0	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	excès
<p>La réaction s'arrête lorsque l'un au moins des réactifs a disparu. L'espèce considérée est l'espèce limitante. H_3O^+ étant le réactif limitant, la valeur de x_f se déduit en mettant $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$.</p>		<p>Recherche de l'avancement final x_f et du réactif limitant : Si Al est le réactif limitant, on aura : $2,2 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \implies x = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ Si H_3O^+ est le réactif limitant, on aura : $6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot x = 0 \implies x = 10^{-3} \text{ mol} < 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ </p>				
		<p>Par conséquent le réactif limitant est H_3O^+ et $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$. 5.b. Il se forme : $n_f(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène donc il se dégage un volume : $v(\text{H}_2) = n_f(\text{H}_2) \cdot V_M \implies v(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 25 = 0,075 \text{ L} = \mathbf{75 \text{ mL}}$ </p>				

L'essentiel du cours

- **Un système** est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
- **Les constituants d'un système chimique** sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.
- **Une transformation chimique** est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.
- **L'avancement x** d'une réaction est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction**.
- **L'avancement maximal** d'une réaction chimique, noté x_M est la valeur de son avancement final x_f lorsque le réactif limitant a disparu entièrement.
- Pour une **réaction totale** l'avancement final est **égal** à l'avancement maximal.
- Pour une **réaction limitée** l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.
- Le **taux d'avancement final** d'une réaction chimique noté τ_f est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_M :

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_M}$$

- Si τ_f est **égal à l'unité** la réaction est **totale**.
- Si τ_f est **inférieur à l'unité** la réaction est **limitée**.

Adresses de sites internet conseillés

<http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/physique2/Spip.php?article36>
www.chimix.com/ifrance/fiche_prem/avance.htm
www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/avance/Avancement

FICHE EXPERIMENTALE

OXYDATION DES IONS IODURE PAR LES IONS PEROXODISULFATE

I OBJECTIF

On se propose d'étudier expérimentalement l'évolution de l'avancement de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.

II EXPERIENCE A REALISER

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 40,0$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V' = 10,0$ mL d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée ajouter un volume $V_0 = 0,5$ mL d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t = 0$, ajouter au mélange un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et déclencher aussitôt le chronomètre. Noter la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution. A cet instant ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume $V_0 = 0,5$ mL de la solution (S) et noter la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution, etc. Refaire la même opération p fois. Consigner les résultats dans le tableau suivant :

V(mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t(min)										
x(mol)										

III TRAVAIL A EFFECTUER

- Montrer que la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate est une oxydoréduction et écrire son équation chimique en précisant les couples redox mis en jeu.
 - Calculer les quantités de matière des réactifs à l'état initial. Dresser le tableau d'avancement du système puis déterminer sa composition à l'état final en supposant que la transformation est totale.
 - Décrire qualitativement la variation de l'avancement x de la réaction avec le temps.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
 - Préciser le rôle de l'empois d'amidon.
- Etablir l'expression suivante de l'avancement : $x = p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$
 - Tracer la courbe $x = f(t)$ qui traduit l'évolution de l'avancement x au cours du temps.
 - Déterminer graphiquement l'avancement final x_f de la réaction, ainsi que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. L'hypothèse faite au 1.b. est elle vérifiée ?

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Définir un système chimique. Donner un exemple.
2. Définir l'avancement d'une réaction chimique.
3. Quelle différence y a-t-il entre avancement final et avancement maximal ?
4. Définir le taux d'avancement final d'une réaction chimique.
5. Quel est le taux d'avancement final d'une réaction totale ?
6. Quel est le taux d'avancement final d'une réaction limitée ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un système chimique est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
2. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.
3. Une réaction chimique est totale lorsque son taux d'avancement final est égal à l'unité.
4. L'avancement maximal d'une réaction chimique limitée est égal à son avancement final.
5. Toutes les réactions acide base sont des réactions limitées.
6. L'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est une réaction d'oxydoréduction totale.
7. Les réactions de dissolution des acides carboxyliques dans l'eau sont des réactions limitées.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. L'avancement x d'une réaction chimique est:
 - a. égal au coefficient stœchiométrique de l'un des réactifs;
 - b. le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial;
 - c. égal à la quantité de matière du réactif limitant.
2. Le temps de demi-réaction représente:
 - a. la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale;
 - b. la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité finale des produits se forme;
 - c. la durée nécessaire à la transformation de $\frac{1}{2 - \alpha}$ de la quantité initiale du réactif limitant, α étant son coefficient stœchiométrique;
3. Une réaction est limitée si:
 - a. son taux d'avancement final est inférieur à l'unité;
 - b. son taux d'avancement final est égal à l'unité;
 - c. son avancement final est supérieur à son avancement maximal.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice n°1

Parmi les transformations suivantes, préciser celles qui sont des transformations chimiques :

1. Dilatation d'une tige en fer sous l'action d'une élévation de température.
2. Solidification de l'eau.
3. Précipitation des ions fer II par les ions hydroxyde.
4. Compression d'une quantité d'air.
5. Synthèse de l'eau.
6. Corrosion du fer.

Exercice n°2

A une température de 25°C, la mesure du pH d'une solution d'ammoniac de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donne 10,6. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

Exercice n°3

Dans un bécher, on introduit 20 mL d'une solution aqueuse $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de diiode I_2 , et 20 mL d'une solution $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le bécher.
2. Dresser le tableau descriptif du système chimique contenu dans le bécher, déterminer le réactif limitant de la transformation.
3. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'état final.

Exercice n°4

On se propose de déterminer la concentration C d'une solution aqueuse de diiode. Pour ce faire, on prélève, à l'aide d'une pipette, un volume $V = 10 \text{ mL}$ de cette solution que l'on introduit dans un erlenmeyer et on ajoute progressivement une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V' = 15 \text{ mL}$ de la solution titrante.

1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit dans l'erlenmeyer, préciser sa nature et donner les couples mis en jeu.
2. Comment reconnaît-on l'équivalence ?
3. Déterminer la concentration C en diiode de la solution titrée.
4. Dresser un tableau d'avancement, déterminer les avancements maximal et final et déduire le taux d'avancement final de la réaction à l'équivalence.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

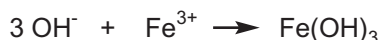
Exercice n°5

On verse dans un bécher $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Dans la solution les ions argent Ag^+ et les ions nitrate NO_3^- sont tels que $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute 0,127 g de cuivre en poudre. La solution initialement incolore devient bleue et il se forme un dépôt d'argent.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction.
2. Déterminer les quantités de matière des réactifs à l'état initial.
3. Déterminer le réactif limitant et calculer l'avancement maximal.
4. Déterminer les quantités de matière des constituants du système à l'état final.
5. Déterminer, à l'état final :
 - les concentrations molaires des ions en solution ;
 - les masses du (ou des) solide(s) présent(s).

Exercice n° 6

L'addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de soude à une solution aqueuse de sulfate de fer III fait apparaître un précipité d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'équation de la transformation qui se produit s'écrit :



On utilise 20 mL de solution de sulfate de fer III de concentration $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 mL de solution de soude de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dresser un tableau d'avancement et déterminer :

1. Les quantités de matière initiales des ions hydroxyde OH^- et des ions Fe^{3+} .
2. Les quantités de matière des réactifs et du produit dans l'état final
3. Déterminer les quantités de matière de chaque réactif quand il s'est formé $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Exercice n° 7

Lors de la synthèse de l'aspirine au laboratoire, on utilise 3,3 g d'acide salicylique solide $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ et 7,0 mL d'anhydride éthanoïque $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ liquide.

1. Calculer les quantités de matière de ces deux réactifs dans l'état initial.
2. L'équation de la réaction s'écrit :

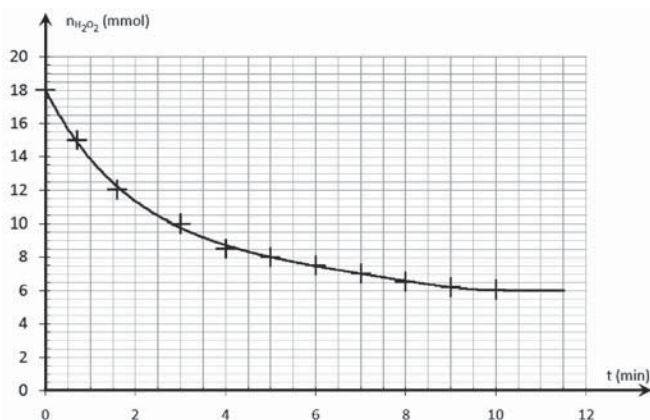


Dresser un tableau d'avancement pour la réaction étudiée.

3. Déterminer les masses des espèces présentes dans l'état final.
4. Quelle masse d'acide salicylique aurait-il fallu utiliser pour que le mélange initial soit stœchiométrique? On donne la masse volumique de l'anhydride éthanoïque : $\rho = 1,08 \text{ g.L}^{-1}$.

Exercice n° 8

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples redox mis en jeu sont: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- . La courbe ci-contre représente la variation, en fonction du temps, de la quantité de matière d'eau oxygénée restante dans un système renfermant initialement 18 mmol d'eau oxygénée et 24 mmol d'ions iodure en milieu aqueux acidifié.



1. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu.
2. La réaction qui se produit est-elle totale ou limitée ? Justifier la réponse.

Exercice n° 9

L'équation chimique de la réaction entre 0,02 mol de fluorure d'hydrogène HF et 0,02 mol d'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est :



Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,76, déterminer la composition molaire de ce système à son état final.

Exercice n° 10

On réalise l'hydrolyse du butanoate d'éthyle en partant d'un volume $V = 220$ mL d'un mélange contenant 1 mole d'ester et 5 moles d'eau. Quand le système atteint l'état final, on prélève un volume $V_1 = 10$ mL du mélange que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume $V_2 = 14,4$ mL de la solution de base ajoutée.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'hydrolyse.
2. Dresser le tableau descriptif du système.
3. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse.
4. Déterminer la composition du mélange à l'état final.

Exercice n° 11

Dans une séance de travaux pratiques, on se propose d'étudier l'influence de la concentration et de la nature de l'acide sur le taux d'avancement final de la réaction entre un acide et l'eau. On mesure le pH de solutions d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et d'acide monochloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ de différentes concentrations. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration C (mol.L^{-1})	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}
pH d'une solution d'acide éthanoïque	3,02	3,37	3,87
τ_f			
pH d'une solution d'acide monochloroéthanoïque	2,13	2,37	3,18
τ_f			

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide monochloroéthanoïque avec l'eau.
3. a. Définir le taux d'avancement final d'une réaction et montrer qu'il s'exprime par $\tau_f = 10^{\text{pH}} / C$.
b. Compléter le tableau et préciser si les réactions sont totales ou limitées.
4. En utilisant les résultats précédents, déterminer l'influence de la nature de l'acide et de la concentration sur le taux d'avancement final des deux réactions.
5. Sachant que pour une solution d'acide dichloroéthanoïque $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau est de 0,85, déterminer l'influence du nombre d'atomes de chlore de l'acide sur le taux d'avancement final pour les réactions précédentes.

Exercice n° 12

Les fourmis utilisent deux moyens pour se défendre : leurs mandibules et la projection d'acide formique. Les mandibules servent à immobiliser l'ennemi tandis que l'acide formique le brûle. Une fourmi se sentant menacée se dresse sur ses deux pattes arrière et peut projeter sur l'ennemi un jet d'acide formique (ou acide méthanoïque HCO_2H) soluble dans l'eau.

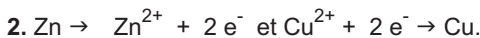
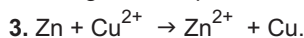
1. Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit une masse m d'acide formique, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on l'homogénéise.
Sachant que la solution obtenue a une concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un $\text{pH} = 2,9$, déterminer la masse m .
2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
3. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction et préciser si elle est totale ou limitée.
4. Le pH d'une solution d'acide formique de concentration $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est de 3,5.
 - a. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
 - b. Déduire l'influence de la concentration de la solution sur le taux d'avancement final de cette réaction.

REPONSES AUX EXERCICES

CHAPITRE 1

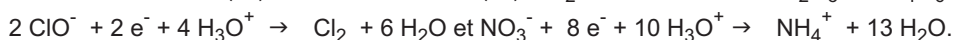
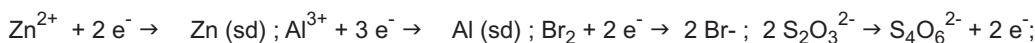
Exercice 1

1. Il s'agit d'un dépôt de cuivre.



4. Cu^{2+} est l'oxydant et Zn est le réducteur.

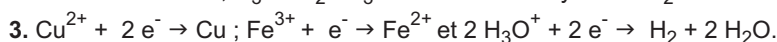
Exercice 2



Exercice 3

1. $(\text{Cu}, \text{Cu}^{2+})$; $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ et $(\text{H}_2, \text{H}_3\text{O}^+)$.

2. Cu^{2+}/Cu : Cu^{2+} est la forme oxydée et Cu est la forme réduite ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: Fe^{3+} est la forme oxydée et Fe^{2+} est la forme réduite ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: H_3O^+ est la forme oxydée et H_2 est la forme réduite.



Exercice 4

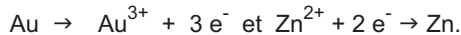
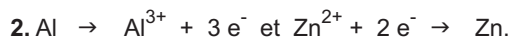
Les réactions (2) et (4) sont des réactions d'oxydoréduction.

Exercice 5

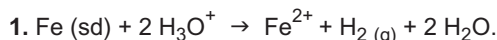
1. Zn^{2+} est l'oxydant et Al est le réducteur.

Au^{3+} est l'oxydant et Zn est le réducteur.

Cu^{2+} est l'oxydant et Pb est le réducteur.



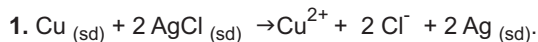
Exercice 6



$$2. V_1 = 0,044 \text{ L}.$$

$$3. V_2 = 2,14 \text{ L}.$$

Exercice 7



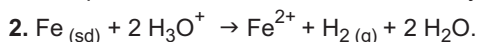
Exercice 8

$$1. m_1 = 7,97 \cdot 10^{-3} \text{ g}.$$

$$2. m_2 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}.$$

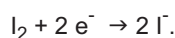
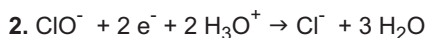
Exercice 9

1. Il se produit une réaction entre les ions hydronium H_3O^+ et le fer qui constitue l'alliage d'acier.



Exercice 10

1. C'est le couple I_2/I^- .



3. $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$. La réaction redox doit se faire en milieu acide c'est pour cela qu'on a ajouté de l'acide.

$$4. n(\text{I}_2) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

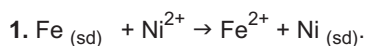
CHAPITRE 2

Exercice 1



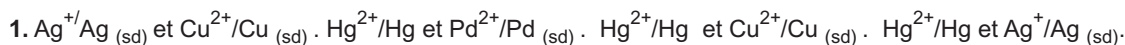
3. Il ne se passe rien car le plomb est un réducteur plus faible que l'aluminium.

Exercice 2

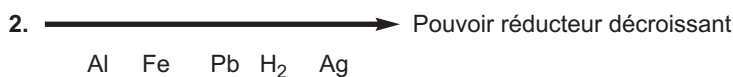


2. Le fer est plus réducteur que le Nickel Ni et le Le plomb est moins réducteur que le Nickel : dans la classification proposée on placera le Nickel avant le plomb Pb et après le fer Fe.

Exercice 3

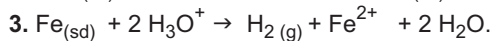
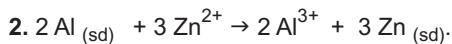


Exercice 4

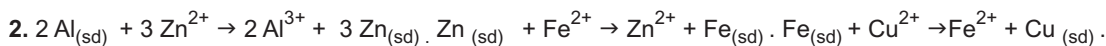
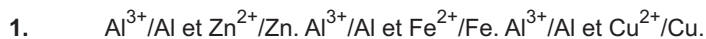


Exercice 5

1. Il ne se passe rien car le cuivre est un réducteur plus faible que l'aluminium.



Exercice 6



Exercice 7

1. La précipitation des ions fer (II) Fe^{2+} par l'hydroxyde de sodium donne un précipité de couleur verte d'hydroxyde de fer (II) : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$. La précipitation des ions cuivre (II) Cu^{2+} par l'hydroxyde de sodium donne un précipité de couleur bleue d'hydroxyde de cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$
2. Non le test ne sera pas concluant car les deux cations réagissent avec les ions hydroxyde.
3. a) Le fer étant plus réducteur que le cuivre, il réduira les ions cuivre (II) Cu^{2+} selon la réaction $\text{Fe}_{(\text{sd})} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{sd})}$. En plongeant un fil de fer dans la solution (S) on obtiendra une solution qui ne contiendra que des ions fer (II) Fe^{2+} .
b) Il suffit de refaire le test à l'hydroxyde de sodium.

Exercice 8

1. $\text{Fe}_{(\text{sd})} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(\text{sd})}$.
2. Fe^{2+}/Fe et Ag^+/Ag .
3. $m = 1,08 \text{ g}$.
4. $m = 0,28 \text{ g}$.

Exercice 9

1. Pb^{2+}/Pb ; Sn^{2+}/Sn et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.
2. $\text{Pb}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Sn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.
3. $m = 8,74 \text{ g}$.
4. $V = 1,12 \text{ L}$.

CHAPITRE 3

Exercice 1

Le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans O_2 est égal à 0. Le nombre d'oxydation de l'élément azote dans N_2 est égal à 0.

Exercice 2

Pour le composé Cl_2O on trouve : n.o. (Cl) = + I et n.o. (O) = - II.

Pour le composé PCl_3 on trouve : n.o. (P) = + III et n.o. (Cl) = - I.

Pour le composé HBr on trouve : n.o. (H) = + I et n.o. (Br) = - I.

Exercice 3

1. Pour les entités H_3PO_4 , P_2O_5 et H_2PO_4^- : n.o. (P) = + V. Pour l'entité P_4 : n.o. (P) = 0.
2. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_4$ est un couple redox.

Exercice 4

1.

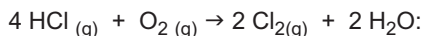
Entité	NH_4^+	NH_3	N_2O_5	NO_3^-	HNO_3	N_2	NO
n.o. de l'azote	-III	- III	+V	+V	+V	0	+II

2. Les couples HNO_3/N_2 et HNO_3/NO sont des couples redox car le nombre d'oxydation de l'azote dans la forme oxydée et dans la forme réduite n'est pas le même.
3. HNO_3/N_2 : $2 \text{HNO}_3 + 10 \text{H}_3\text{O}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$.
 HNO_3/NO : $\text{HNO}_3 + 3 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 5 \text{H}_2\text{O}$.

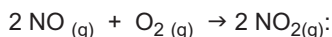
Exercice 5

1. Les équations (2), (4), (5) et (7) sont des réactions redox.
2. Les réactions (4) et (5) se font par voie sèche.

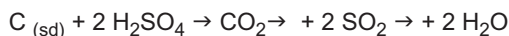
Exercice 6



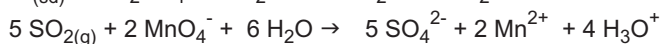
HCl est le réducteur, O_2 est l'oxydant.



NO est le réducteur, O_2 est l'oxydant.



C est le réducteur, H_2SO_4 est l'oxydant.



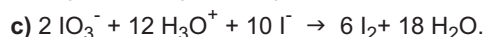
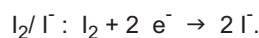
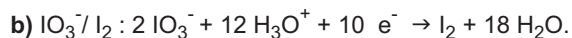
SO_2 est le réducteur, MnO_4^- est l'oxydant.

Exercice 7

1.

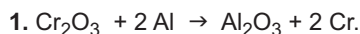
Entité	IO_3^-	I^-	I_2
n.o ; de l'iode	+V	-I	0

2. a) Les couples redox mis en jeu sont $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ et I_2 / I^- .



d) Il s'agit d'une réaction de dismutation car l'iode est le réducteur du couple $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ et l'oxydant du couple I_2 / I^- .

Exercice 8



2. Au cours de cette réaction le n.o du chrome passe de l'état +III à l'état 0 et le n.o de l'aluminium passe de l'état 0 à l'état III : il s'agit d'une réaction redox.

3. Cr_2O_3 est l'oxydant et Al est le réducteur.

4. $m(\text{Cr}) = 3,42 \text{ g}.$

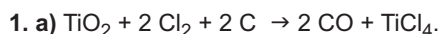
Exercice 9

1. Au cours de cette réaction le n.o du chlore passe de l'état 0 à l'état +II et à l'état -I : il s'agit d'une réaction redox.

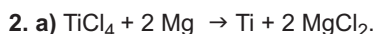
2. Préciser :

a) l'entité Cl_2 a été oxydé en ClO^- et Cl_2 a été réduit en Cl^- . b) Les couples redox mis en jeu sont $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

Exercice 10



b) Au cours de cette réaction le carbone a été oxydé et le chlore a été réduit : il s'agit d'une réaction redox.



b) Au cours de cette réaction le n.o. du magnésium est passé de 0 à +II : le magnésium a été oxydé ; le magnésium agit donc en tant que réducteur.

3. $m(\text{Cl}_2) = 593 \text{ tonnes}$, $m_{\text{C}} = 100 \text{ tonnes}$ et $m_{\text{Mg}} = 203 \text{ tonnes}.$

CHAPITRE 4

Exercice 1

1.

Acides de Bronsted	HNO ₃ , H ₂ S et H ₂ SO ₄
Bases de Bronsted	CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ et OH ⁻

2. HNO₃ → H⁺ + NO₃⁻; H₂S → H⁺ + HS⁻; H₂SO₄ → H⁺ + HSO₄⁻.

CH₃COO⁻ + H⁺ → CH₃COOH, CO₃²⁻ + H⁺ → HCO₃⁻, OH⁻ + H⁺ → H₂O.

Exercice 2

Les réactions (b), (c) et (e) sont des réactions acide bases.

Exercice 3

Acides de Bronsted	HSO ₄ ⁻ , HF, NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ et CH ₃ CO ₂ H
Bases de Bronsted	H ₂ O, NH ₃ , OH ⁻ et PO ₄ ³⁻

Exercice 4

1. a) C₆H₅NH₃⁺ → H⁺ + C₆H₅NH₂

b) C₆H₅NH₃⁺ + OH⁻ → H₂O + C₆H₅NH₂

2. a) C₆H₅O⁻ + H⁺ → C₆H₅OH

b) C₆H₅O⁻ + CH₃CO₂H → C₆H₅OH + CH₃COO⁻

Exercice 5

1. HCl + H₂O → H₃O⁺ + Cl⁻

2. Il s'agit d'une réaction acide base. HCl est l'acide de Bronsted, H₂O est la base de Bronsted.

3. Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique on peut lire les indications suivantes :
d = 1,12 ; pourcentage en masse de HCl = 25% et M(HCl) = 36,5 g.mol⁻¹.

a) d est la densité et M(HCl) est la masse molaire de HCl. b) n(HCl) = 7,67 mol. c) V(HCl) = 184,08 L.

Exercice 6

1. V = 8,3 mL.

2. A l'aide d'une pipette de 10 mL munie d'une propipette, prélever le volume V d'acide commercial, le placer dans une fiole jaugée de un litre et compléter avec de l'eau distillée.

CHAPITRE 5

Exercice 1

1. Les entités qui peuvent former un couple acide-base sont : (CH₃CO₂H et CH₃CO₂⁻); (H₂PO₄⁻ et H₃PO₄); (NH₃ et NH₂⁻).

2.

Couple acide/base	Forme acide	Forme basique
CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻
NH ₃ /NH ₂ ⁻	NH ₃	NH ₂ ⁻

3. CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻ CH₃CO₂H ⇌ CH₃CO₂⁻ + H⁺

H₃PO₄/H₂PO₄⁻ H₃PO₄ ⇌ H₂PO₄⁻ + H⁺

NH₃/NH₂⁻ NH₃ ⇌ NH₂⁻ + H⁺.

Exercice 2

1. H_2CO_3 ; HNO_3 ; HS^- ; H_2S ; H_2SO_4 ; H_2O et CH_3NH_3^+ .
2. a) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$. b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
3. L'eau est un amphotère acide base.

Exercice 3

1. I^- ; Br^- ; S^{2-} ; CH_3O^- ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ et CH_3NH_2 .
2. a) $\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$.
3. Les couples acide base de l'eau mis en jeu sont : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Exercice 4

1. $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$. $\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$: $\text{HBO}_2 \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + \text{H}^+$.
2. a) $\text{HF} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_2\text{S}$. b) $\text{HF} + \text{BO}_2^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{HBO}_2$.

Exercice 5

1. Au cours de cette réaction il s'est produit un transfert de proton de l'entité H_2SO_3 à l'entité PO_4^{3-} : il s'agit donc d'une réaction acide base.
2. $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$. $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$.

Exercice 6

1. $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$.
2. $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+$.
3. a) $\text{KOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$. b) $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 7

1. HCl/Cl^- : $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}^+$.
2. $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.
3. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
4. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 8

1. $m = 0,504 \text{ g}$.
2. On dissout le solide dans le minimum de solvant, on complète ensuite par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
3. a) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{HSO}_3^-$. b) $[\text{SO}_3^{2-}] = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HSO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

CHAPITRE 6

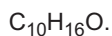
Exercice 1

1. $m_C = 0,072 \text{ g}$, $m_H = 0,012 \text{ g}$. 2. $\%C = 85,7$ $\%H = 14,3$.

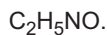
Exercice 2

1. $m_C = 0,242 \text{ g}$, $m_H = 0,050 \text{ g}$ et $m_O = 0,081 \text{ g}$. 2. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Exercice 3



Exercice 4



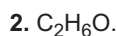
Exercice 5

1. $M = 29$.d

2. $M = 82 \text{ g.mol}^{-1}$.

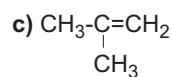
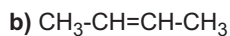
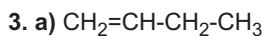
Exercice 6

1. $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$.

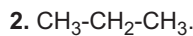


Exercice 7

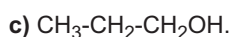
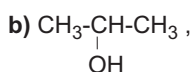
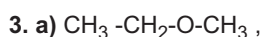
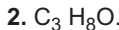
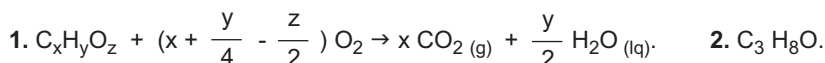
1. $\frac{y}{x} = 2$.



Exercice 8

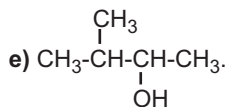
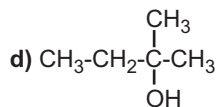
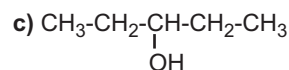
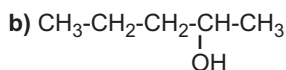
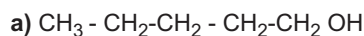


Exercice 9



CHAPITRE 7

Exercice 1



Exercice 2

1. 2-méthylpentan-1-ol (alcool primaire),

3. 2,2-diméthylpentan-3-ol (alcool secondaire),

5. 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire).

2. 2-éthyl-3-méthylbutan-1-ol (alcool primaire),

4. 3-méthylhexan-3-ol (alcool tertiaire),

Exercice 3

1. méthylbutan-2-ol.

3. 4-méthylhexan-3-ol.

2. 3,4,4-triméthylpentan-2-ol.

4. hexan-1-ol.

Exercice 4

Les réactions (1) et (5) sont des réactions de déshydratation.

La réaction (2) est une réaction de combustion.

La réaction (4) est une réaction d'oxydation ménagée.

Exercice 5

1. C_3H_8O .

2. (A) est un alcool primaire $CH_3-CH_2-CH_2OH$.

3. (B) est un aldéhyde CH_3-CH_2-CHO .

(C) est un acide carboxylique CH_3-CH_2-COOH .

Exercice 6

1. $C_5H_{12}O + (\frac{15}{2}) O_2 \rightarrow 5 CO_2 (g) + 6 H_2O (lq)$.

2. $m(CO_2) = 4,4 \text{ g}$, $m(H_2O) = 2,16 \text{ g}$.

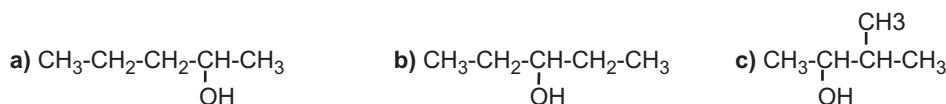
3. $V(O_2) = 3,6 \text{ L}$.

Exercice 7

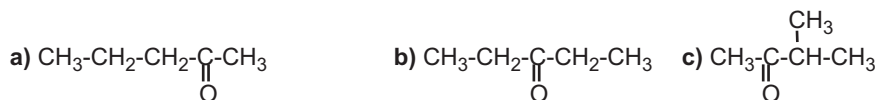
1. (A) est un alcool secondaire, (B) est une cétone.

2. $5 C_5H_{12}O + 2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \rightarrow 5 C_5H_{10}O + 2 Mn^{2+} + 14 H_2O$.

3. Les formules semi développées de (A) sont :



Les formules semi développées de (B) sont :



4. L'alcool (A) est le pentan-3-ol, le composé B est la pentan-3-one et le composé (C) est le pent-2-ène.

Exercice 8

1. (B) est un acide carboxylique.

2. $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$: Acide butanoïque.

3. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$: Butan-1-ol.

4. a) $C_4H_{10}O + 5 H_2O \rightarrow C_4H_8O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^-$.

b) $5 C_4H_{10}O + 4 MnO_4^- + 12 H_3O^+ \rightarrow 5 C_4H_8O_2 + 4 Mn^{2+} + 23 H_2O$.

c) La réaction redox nécessite la présence d'ions hydronium en quantité importante.

d) $m(B) = 5,5 \text{ g}$.

Exercice 9

1. $5 C_2H_5OH + 4 MnO_4^- + 12 H_3O^+ \rightarrow 5 C_2H_4O_2 + 4 Mn^{2+} + 23 H_2O$.

2. $m_{\text{éthanol}} = 1,437 \text{ g.L}^{-1}$.

CHAPITRE 8

Exercice 1

1. Acide propanoïque,

2. Acide 2,2-diméthylbutanoïque,

3. Acide 2,2-diméthylpentanoïque

4. Acide 2-ethyl-2-méthylpentanoïque.

Exercice 2

1. $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;

2. $CH_3-CH_2-\underset{\text{CH}_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;

3. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}(\overset{\text{CH}_3}{|})-COOH$.

Exercice 3

1. $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$. 2. $m_{\text{Zn}} = 0,033 \text{ g}$. 3. $V(\text{H}_2) = 0,011 \text{ L}$.

Exercice 4

1. $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$.

2. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide pentanoïque,

b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$: acide 2-méthylbutanoïque,

c) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide 3-méthylbutanoïque,

d) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$: acide 2,2-diméthylpropanoïque,

3. Il s'agit de l'acide pentanoïque.

4. a) $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{-COOC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

b) La quantité d'ester formé est inférieure à une mole car la réaction d'estérification est limitée.

Exercice 5

1. $M = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Exercice 6

1. a) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, A est le propan-2-ol ; b) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$. c) A' est le propan-1-ol

2. Chlorure d'éthanoyle

3. Par déshydratation intermoléculaire.

Exercice 7

1. $m_{\text{C}} = 0,736 \text{ g}$, $m_{\text{H}} = 0,122 \text{ g}$ et $m_{\text{O}} = 0,492 \text{ g}$.

2. $\% \text{C} = 54,52$, $\% \text{H} = 9,04$ et $\% \text{O} = 36,44$. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

3. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide butanoïque,

b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$: acide 2-méthylpropanoïque.

4. Il s'agit de l'acide butanoïque.

Exercice 9

1. a) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ c) B1 est le butan-2-ol, B'1 est la butan-2-one.

2. a) C est l'acide éthanoïque b) D est le méthanol, E est l'éthanoate de méthyle. La réaction est rapide, totale et exothermique.

CHAPITRE 9

Exercice 1 : $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$;

Exercice 2 : $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$; pentan - 1-amine ;

Exercice 3 : $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ diéthylamine ;

Exercice 4 : 1. 23,73 %, 2. $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$;

Exercice 5 : 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ pentan - 1-amine, 3.b) dissolution du précipité.

Exercice 6 : 1. $M = m_{V1}/C_2V_2 = 73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$;

Exercice 7 : 3. $M = m/CV = 59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.

Exercice 8 : 2. $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3. $M = 45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ éthylamine, 4. $0,326 \text{ g}$.

CHAPITRE 10

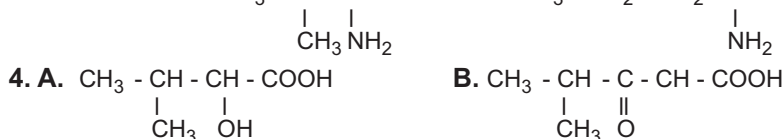
Exercice 2 : 1. oui, 2. a et c, 3. a et b

Exercice 4 : alanine et valine

Exercice 6 : 1. acide 2-aminopropanoïque

Exercice 7 :

2. L'acide α -aminé $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH}$ 3. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$



Exercice 8 :

1. valine, 2. A est une molécule chirale, 5. R est un CH_3 .

CHAPITRE 11

Exercice 1 :

1. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ (a) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ (b) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (c).

2. Les composés a et b appartiennent à la famille des alcools, le composé c appartient à la famille des éthers.

3. Les composés a et b peuvent être transformés en hydrocarbures insaturés.

Exercice 2 :

1. Il y a une double liaison et la fonction carbonyle (cétone).

2. Il y a la fonction ester et la fonction carbonyle (aldéhyde).

3. Il y a une double liaison et la fonction ester.

4. Il y a la fonction éther et la fonction carbonyle (cétone).

Exercice 3 :

1. $M = 72 \text{ g. mol}^{-1}$. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

2. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ (a), $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ (b), $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (c).

3. (a) peut être obtenu par oxydation de l'alcool primaire $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

(b) peut être obtenu par oxydation de l'alcool secondaire $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$.

(c) peut être obtenu par oxydation de l'alcool primaire $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Exercice 4

1. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

2. $M = 88 \text{ g. mol}^{-1}$. $n = 4$

3. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$ (a), $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3$ (b),
 $\text{HCOOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (c), $\text{HCOOCH} - \text{CH}_3$ (d),
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4.

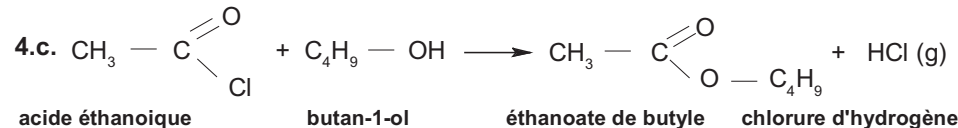
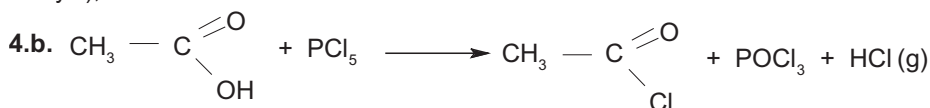
Ester	Acide correspondant	Alcool correspondant
(a)	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	CH_3OH
(b)	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
(c)	HCOOH	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$
(d)	HCOOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Exercice 5

- $C_xH_yO + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{1}{2}\right) O_2 \rightarrow x CO_2 + \frac{y}{2} H_2O$
- $C_5H_{10}O$.
- $CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ (a), $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ (b).
- $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (a), $CH_3-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ (b).

Exercice 6

1. ester, 2.a. acide éthanique, 2.b. butan-1-ol, 3. estérification, lente et limitée, 4.a. chlorure d'éthanyle (chlorure d'acyle),



La réaction est rapide, totale et exothermique.

CHAPITRE 12

Exercice 1

1. $n(H_3O^+) > n(OH^-)$ 2. Le bromothymol est jaune dans le mélange.

Exercice 2

1. Le bromothymol est bleu dans la solution (S_2). 2. $H_3O^+ + NO_3^- + Na^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O + Na^+ + NO_3^-$.
3. $C_B = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$. 4. $C'_B = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3

1. $C_A = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. 2. $V_0 = 1,92 \text{ L}$.

Exercice 4

1. $5 Fe^{2+} + MnO_4^- + 8 H_3O^+ \rightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12 H_2O$. 2. $C_{Red} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. 3. $m = 14,7 \text{ g}$.

Exercice 5

1. $5 H_2O_2 + 2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \rightarrow 5 O_2 + 2 Mn^{2+} + 14 H_2O$ 2. $C_{Red} = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$.

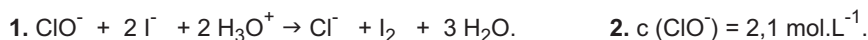
Exercice 6

1. $H_2SO_4 + Fe(s) \rightarrow FeSO_4 + H_2(g)$.
2. a) $5 Fe^{2+} + MnO_4^- + 8 H_3O^+ \rightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12 H_2O$. b) $C_{Red} = 0,066 \text{ mol.L}^{-1}$. c) $m_{Fe} = 0,148 \text{ g}$ et $V_{H_2} = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

Exercice 7

1. $C_6H_8O_6 + I_2 + 2 H_2O \rightarrow C_6H_6O_6 + 2 I^- + 2 H_3O^+$. 2. $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 I^-$.
3. $n(I_2)_{restant} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. 4. $n(I_2)_{réagi} = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. 5. $c = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

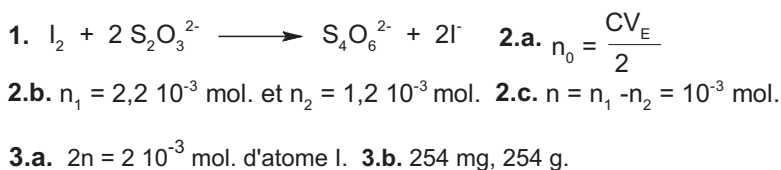
Exercice 8



Exercice 9



Exercice 10



CHAPITRE 13

Exercice 1



Exercice 2



Exercice 3



Exercice 4



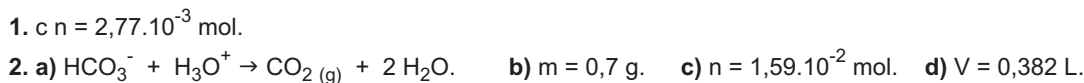
Exercice 5



Exercice 6



Exercice 7



Exercice 8



Exercice 9

1.

Concentration (en mol.L^{-1})	0,1	0,25	0,5	0,75	1
G (millisiemens)	0,26	0,63	1,27	1,87	2,49



CHAPITRE 14

Exercice 2

$$\tau_f = 4 \cdot 10^{-2}$$

Exercice 4

1. réaction d'oxydoréduction. Les couples mis en jeu : I_2 / I^- ; $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.
2. A l'équivalence la solution se décolore.
3. A l'équivalence : $n(S_2O_3^{2-}) = 2n(I_2)$, ce qui donne : $C = C'V' / 2V = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
4. La réaction étant totale ($x_f = x_M = CV = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$), son taux d'avancement final est 100%.

Exercice 5

1. $2 Ag^+ + Cu \longrightarrow 2 Ag + Cu^{2+}$
2. $n_{Ag^+} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{Cu} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
3. $x_M = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; le réactif limitant est Ag^+ .
4. La composition à l'état final est indiquée dans le tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$2 Ag^+ + Cu \longrightarrow 2 Ag + Cu^{2+}$			
Etat	Avancement (mol)				
initial	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0	0
En cours de transformation	x	$3 \cdot 10^{-3} - 2x$	$2 \cdot 10^{-3} - x$	2x	x
final	$x_f = 1,5 \cdot 10^{-3}$	0	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

5. $[NO_3^-] = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Cu^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 6

Equation de la réaction		$Fe^{3+} + 3 OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3$		
Etat	Avancement (mol)			
initial	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	0
En cours de transformation	x	$2,4 \cdot 10^{-3} - x$	$10^{-3} - 3x$	x
final	$x_M = 3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0	$3,3 \cdot 10^{-4}$

$x_M = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et le réactif limitant est OH^- .

3. Lorsque $x = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(OH^-) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(Fe^{3+}) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Exercice 10

3. $\tau_f = 0,63$ 4. $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,63 \text{ mol}$, $n_{\text{ester}} = 0,37 \text{ mol}$, $n_{\text{eau}} = 4,37 \text{ mol}$.

Exercice 12

1. $m = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. 3. $\tau_f = 0,13$ la réaction est limitée. 4.a. $\tau_f = 0,32$; 4.b. Le taux d'avancement final augmente lorsque la concentration de l'acide diminue.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE		18															
PÉRIODE	1																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	H 1.0079 HYDROGÈNE																He 4.0026 HÉLIUM
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BÉRYLLIUM															Ne 20.180 NÉON
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNÉSIE															Ar 39.948 ARGON
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANE	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROME	Mn 54.938 MANGANESE	Fe 55.845 FER	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 CUIVRE	Zn 65.409 ZINC	Al 26.982 ALUMINIUM	Si 28.086 SILICIUM	P 30.974 PHOSPHORE	S 32.065 SOUFRE	Cl 35.453 CHLORE
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTTRIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDÈNE	Tc 98 TECHNÉTIUM	Ru 101.07 RUTHÉNIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 ARGENT	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 ÉTAIN	Sb 121.76 ANTIMOINE	Te 127.60 TELLURE	I 126.90 IODE
6	Cs 132.91 CÉSIUM	Ba 137.33 BARYUM	La-Lu 57-71 Lanthanides		Ta 180.95 TANTALE	W 183.84 TUNGSTÈNE	Re 186.21 RHÉNIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINE	Au 196.97 OR	Hg 200.59 MERCURE	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 PLOMB	Bi 208.98 BISMUTH	Po 209 POLONIUM	At 210 ASTATE
7	Fr 223 FRANCIUM	Ra 226 RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinides		Dub 104 DUBNIUM	Sg 106 SEABORGIUM	Bh 107 BOHRRIUM	Hs 108 HASSIUM	Mt 109 MEITNERIUM	Ds 110 DARNSTADTIUM	Rg 111 ROENTGENIUM						Rn 222 RADON

LANTHANIDES															
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
La LANTHANE	Ce CÉRIUM	Pr PRASÉODYME	Nd NÉODYME	Pm PROMÉTHIUM	Sm SAMARIUM	Eu EUROPIUM	Gd GADOLINIUM	Tb TERBIUM	Dy DYSPROSIUM	Ho HOLMIUM	Er ERBIUM	Tm THULIUM	Yb YTTÉRIUM	Lu LUTÉTIUM	
ACTINIDES															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
Ac ACTINIUM	Th THORIUM	Pa PROTACTINIUM	U URANIUM	Np NEPTUNIUM	Pu PLUTONIUM	Am AMÉRICIUM	Cm CURIUM	Bk BERKÉLIUM	Cf CALIFORNIUM	Es EINSTEINIUM	Fm FERMIUM	Md MENDELÉVIUM	No NOBÉLIUM	Lr LAWRENCIUM	

Métaux

Métaux alcalins

Métaux alcalino-terreux

Métaux de transition

Métalloïdes

Halogènes

Gaz rares

Lanthanides

Actinides

Non-métaux

Métaux

Métaux alcalins

Métaux alcalino-terreux

Métaux de transition

Métalloïdes

Halogènes

Gaz rares

Lanthanides

Actinides