

Notions de base, solutions aqueuses, pH-métrie

Tests : faire le point avec un exercice Bac S et trois exercices FESIC

1 Quelle(s) caractéristique(s) différencie(nt) les réactions de saponification (ou hydrolyse basique) et d'hydrolyse d'un ester en termes de cinétique et d'avancement final ?

2 Première partie : synthèse du savon

a. Choisir parmi les trois montages proposés (figure 1), celui à utiliser pour réaliser une saponification.

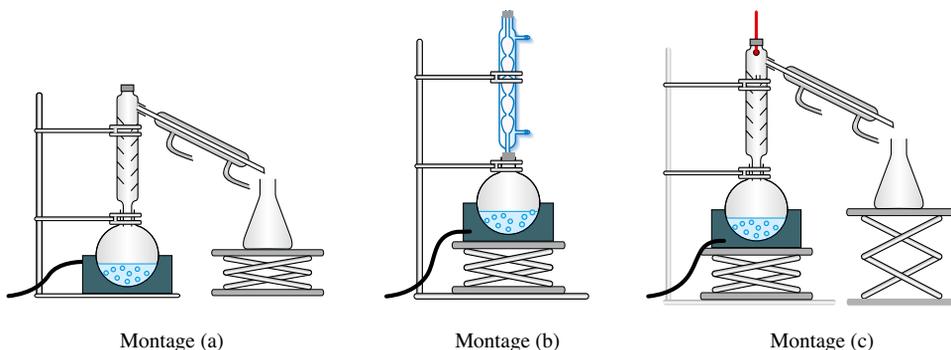


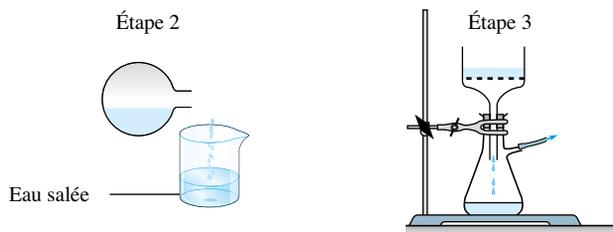
Figure 1 : montage mis en œuvre dans l'étape 1

b. Donner son nom.

c. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?

3 Obtention du savon solide

Après la synthèse, on réalise les deux étapes suivantes décrites sur la figure ci-dessous :



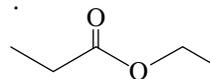
a. Justifier, à l'aide du tableau des données, l'utilisation d'eau salée dans l'étape 2.

b. Quel est le nom du dispositif utilisé à l'étape 3 ? Quel est son intérêt ?

Indiquez si les affirmations proposées sont vraies ou fausses.

4 On réalise l'hydrolyse basique du propanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est constitué d'une mole de propanoate d'éthyle et de 1,0 L d'une solution de potasse ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

a. Le propanoate d'éthyle a pour formule topologique :



b. L'éthanoate de propyle est un isomère du propanoate d'éthyle.

c. Le taux d'avancement final de la réaction est de 100 %.

d. La réaction produit 112 g de propanoate de potassium.

5 On considère à 25 °C, une solution aqueuse S_1 d'acide méthanoïque HCOOH de concentration molaire apportée $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse S_2 d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ayant le même pH égal à 2,5.

Données : $\rho_{\text{HCOOH}} = 1,18 \text{ g.mL}^{-1}$ (acide méthanoïque pur) ; $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$; $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2$; $10^{-1,7} = 0,02$.

a. La solution aqueuse d'acide formique est moins dissociée en ions que celle de l'acide benzoïque.

b. La préparation de 500 mL de la solution aqueuse S_1 nécessite moins de 1 mL d'acide pur.

c. Dans la solution S_2 l'égalité suivante est vérifiée :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{éq}} = 50 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{éq}}$$

d. Si, pour préparer la solution aqueuse S_2 , on effectue la dilution à 15 °C, l'état d'équilibre est plus long à obtenir.

6 On met en solution de l'iodure mercurique de formule $\text{HgI}_2(\text{s})$ jusqu'à obtenir une solution saturée de concentration molaire apportée (ou solubilité) notée s .

La constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution vaut $K(T) = 32 \cdot 10^{-30}$ dans les conditions de l'expérience alors que sa valeur vaut $K(20 \text{ °C}) = 5 \cdot 10^{-29}$ à 20 °C.

On rappelle que l'iode est un élément de la famille des halogènes dont fait partie le fluor de numéro atomique $Z = 9$.

a. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre K augmente avec la température, la température T est supérieure à 20 °C.

b. Dans les conditions expérimentales, l'iodure mercurique est plus soluble qu'à 20 °C.

c. Le quotient de la réaction à l'équilibre est égal s^2 .

d. La solubilité vaut $4 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$.

CORRIGÉ

1 La saponification est lente mais totale.

2 a. Montage (b).

b. Montage de chauffage à reflux.

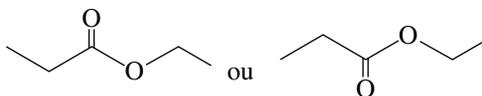
c. La réaction est **accélérée** du fait du chauffage de l'ester en milieu basique **sans perte des produits**, qui, sous forme de vapeur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon. De la pierre ponce dans le ballon sert à réguler l'ébullition.

3 a. La solution salée permet de **diluer** la base forte restante (soude NaOH, potasse KOH).

b. Filtrage Büchner sous vide. Il permet une meilleure **rapidité** de la **séparation**.

4 a. V car il y a 3 carbones du côté de la double liaison C=O et 2 du côté de O-C.

Représentations topologiques du propanoate d'éthyle :



b. V car l'éthanoate de propyle a même formule brute : $C_5H_{10}O_2$.

c. V car une hydrolyse basique, ou saponification, est lente mais **totale**.

d. V car les réactifs sont en quantités stœchiométriques de 1 mole et la masse molaire du propanoate de potassium produit est :

$$M = 3M(C) + 5M(H) + 2M(O) + M(K) = 3 \times 12 + 5 \times 1 + 2 \times 16 + 39 = 112 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

La réaction produit donc bien **112 g de propanoate de potassium**.

5 a. F car $\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{a_1}}{h} = 10^{-3,8+2,5} > 10^{-4,2+2,5} = \frac{K_{a_2}}{h} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{éq}}}$.

b. V car $M(\text{HCOOH}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 1 mL d'acide pur a une masse $m = 1,18 \text{ g}$, donc 1 mL d'acide pur contient une quantité de $\frac{1,18}{46} \approx 0,026 \text{ mol}$ de HCOOH.

Or la solution de 0,5 L de concentration $C_1 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $0,5 \times 0,05 = 0,025 \text{ mol}$.

c. V car $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{a_2}}{h} = 10^{-1,7} = 0,02$.

d. V car la diminution de la température ralentit la dilution.

6 a. F car $K(T) = 3,2 \cdot 10^{-29} < 5 \cdot 10^{-29} = K(20^\circ\text{C})$, donc $T < 20^\circ\text{C}$.

b. F car d'après le a., la saturation sera obtenue avec **moins** d'iodure mercurique.

c. F car $K = s \times 2s = 2s^2$ puisque l'équation de dissolution est $\text{HgI}_{2(s)} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$.

d. V car $s = \sqrt{\frac{K}{2}} = \sqrt{\frac{32}{2} \times 10^{-30}} = \sqrt{16} \times \sqrt{10^{-30}} = 4 \cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1 Définitions et descriptions

A. Fonctions principales

Notations : « CO » : C=O et « R, R' » : groupements alkyles

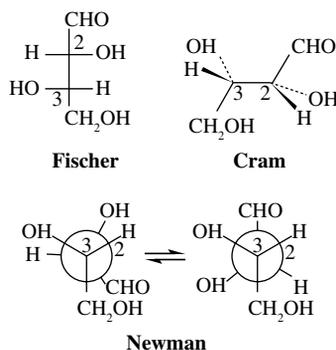
Familles	Formules	Exemple de formule semi-développée	Nom de l'exemple
Alcanes	$C_n H_{2n+2}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	butane
Alcènes	$C_n H_{2n}$	$CH_3-CH=CH_2$	propène
Alcynes	$C_n H_{2n-2}$	$CH\equiv CH$	éthyne
Alcools	R-OH	CH_3-CH_2-OH	éthanol
Aldéhydes	R-CO-H	$H_2C=O$	méthanal
Acides carboxyliques	R-CO-OH	$H_3C-CO-OH$	acide éthanóïque
Cétones	R-CO-R'	$CH_3-CO-CH_3$	propanone
Anhydrides d'acide	R-CO-O-CO-R'	$CH_3-CO-O-CO-CH_3$	anhydride éthanóïque
Ethers	R-O-R'	$CH_3-O-CH_2-CH_3$	méthoxyéthane
Esters	R-CO-O-R'	$CH_3-CH_2-CO-O-CH_3$	propanoate de méthyle
Amines primaire, secondaire, tertiaire	NH_2 , $NRR'H$, $NRR'R''$	$N(CH_3)_3$	triméthylamine
Amides primaires	R-CO-NH ₂ , R-CO-NHR', R-CO-NR'R''	$H_3C-CO-NH-CH_3$	N-méthyléthananamide

B. Représentation des molécules

■ **Représentation de Fischer** : plane, chaîne carbonée principale : ligne verticale avec le C le + oxydé en haut.

■ **Représentation de Cram** : traits : dans le plan de la chaîne carbonée principale, triangles pleins : vers l'observateur et hachurés : s'en éloignant.

■ **Représentation de Newman** : projection suivant deux carbones liés, au centre de leurs trois autres liaisons.



C. Quantité de matière d'une espèce

n en mol est telle que $n_e = N_e / N_A$, où N_e est le nombre de particules de cette espèce (nombre de molécules, nombre d'atomes, nombre d'ions, voire nombre d'électrons suivant le cas) et $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Référence : 1 mol \leftrightarrow 12 g de carbone 12.

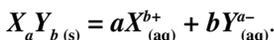
Avec la masse m_e d'un échantillon de l'espèce : $n_e = m_e / M_e$, où M_e est la masse molaire de l'espèce. Avec un contenant (solution pour les liquides ou espace fermé pour les gaz)

de volume V : $n_e = c_e \times V$, où c_e est la concentration molaire volumique de l'espèce dans le contenant. Pour un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit : $n = pV/RT$, avec p la pression du gaz, T la température ($T(\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273,15$), $R = 8,31$ SI.

2 Analyses

$h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log h$, $\text{pK} = -\log K$.

A. Dissolution d'un solide ionique



■ **Produit de solubilité** de la réaction : $K_s = [X^{b+}]_{\text{éq}}^a \times [Y^{a-}]_{\text{éq}}^b$, $\text{pK}_s = -\log [K_s]$.

■ **Solubilité** de $X_a Y_{b(s)}$: s , quantité maximale en mol.L^{-1} de $X_a Y_{b(s)}$ que l'on peut dissoudre dans le solvant. La dissolution de s moles de $X_a Y_{b(s)}$ donne $a \times s$ moles de X^{b+} et $b \times s$ moles de Y^{a-} .

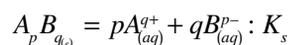
$$K_s = (a \times s)^a \times (b \times s)^b = (a^a \times b^b) \times s^{a+b}, \text{ soit } s = \left(\frac{K_s}{a^a b^b} \right)^{1/(a+b)}$$

– Si $[X^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b < K_s$, le composé ionique se dissout entièrement.

– Si $[X^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b = K_s$, la solution est dite saturée et le composé ionique précipite.

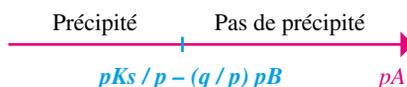
En rajoutant alors du $X_a Y_{b(s)}$, celui-ci ne se dissout plus.

Ex. de précipité solide ionique $A_p B_{q(s)}$:



$$pA = -\log [A_{(aq)}^{q+}], pB = -\log [B_{(aq)}^{p-}]$$

Domaines d'existence du précipité



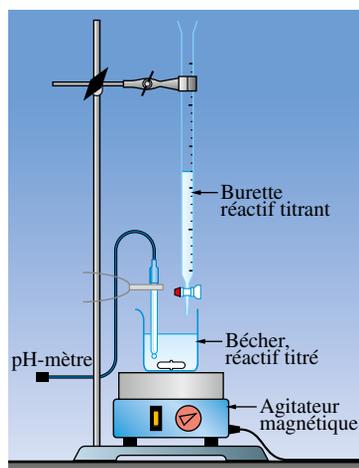
B. pH-métrie, dosages acido-basiques

■ **Mesure du pH** avec une électrode de référence et une de mesure lors du versement d'une solution titrante.

■ **Demi-équivalence** : lorsque dans la solution du bécher, $[\text{Base}] = [\text{Acide}]$, soit $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Le volume versé est la moitié du volume à l'équivalence et on obtient une solution tampon dans le cas d'un couple acide faible/base faible.

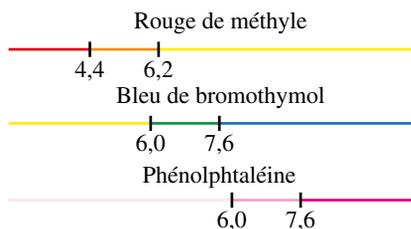
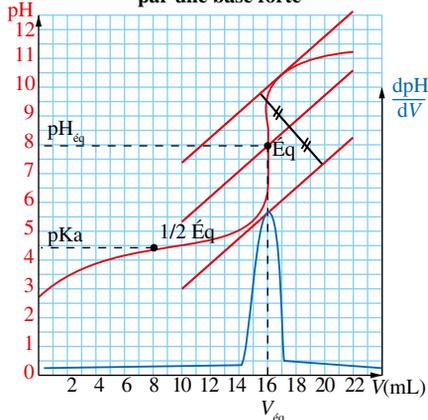
■ **Équivalence** : lorsque les réactifs sont en quantités stœchiométriques.



Détermination de l'équivalence :

• **Méthode des tangentes :** parallèle équidistante de deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, soit Eq.

• **Extremum de $\frac{dpH}{dV}$,** soit V_{eq} .

C. Indicateurs colorés**Zones de virage (pH)****Titration d'un acide faible par une base forte**

Mélange d'au moins deux espèces dont l'une prédomine par rapport à l'autre suivant les **propriétés : acidité, redox, complexes, précipités** signifiant les changements.

D. Couple acido-basique (A – B) :

constante d'acidité : $K_a = \frac{[Base] \times h}{[Acide]}$, $pK_a = -\log K_a$.

Solution d'**acide faible / base faible** : $pH = -\log(h) = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$.

Pour $h \gg K_a$, $pH < pK_a - 1$, $pH = \frac{1}{2} (pK_a + p[A])$, où $p[A] = -\log([Acide])$.

Pour $h \ll K_a$, $pH > pK_a + 1$, $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a - p[B])$, où $p[B] = -\log([Base])$.

Solution ... d'**acide fort** : $pH = p[A]$, ... de **base forte** : $pH = pK_e - p[B]$

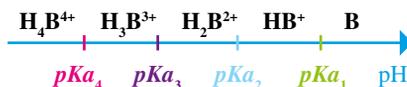
Solution d'**ampholyte** : $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

Pouvoir tampon : $t = \Delta[Base]/\Delta pH$ (ou $\ll \beta \gg$)

Solution tampon : dont le **pH varie peu** par dilution ou par ajout d'acide ou de base.

Exemple de Polyacide (B : base conjuguée)

Domaines de prédominance



E. Réaction en solution aqueuse : $aA_{\text{aq}} + bB_{\text{aq}} = cC_{\text{aq}} + dD_{\text{aq}}$

■ **Constante d'équilibre** de cette réaction : $K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \times [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \times [B]_{\text{éq}}^b}$.

■ **Quotient de cette réaction** à un instant t : $Q_r = \frac{[C]^c(t) \times [D]^d(t)}{[A]^a(t) \times [B]^b(t)}$.

Donc, la **réaction** à partir de cet instant **aura lieu** :

- dans le sens **direct** (\rightarrow) si $Q_r < K$;

- dans le sens **inverse** (\leftarrow) si $Q_r > K$.

F. K varie avec la température suivant la relation de Van't Hoff

$K(T) = K_0 \cdot e^{-\Delta_r H^0 / RT}$, $\Delta_r H^0$: variation d'enthalpie standard de la réaction.

Réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$, $K(T) \nearrow$) : favorisée par apport de chaleur.

Réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$, $K(T) \searrow$) : fournissant de la chaleur au milieu extérieur et défavorisée par apport de chaleur.

Autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$; $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C, $[\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{h}$.

3 Exemples

■ **Ions** à connaître

Sodium (Na^+), potassium (K^+), chlorure (Cl^-), manganèse (Mn^{2+}), permanganate (MnO_4^-), magnésium (Mg^{2+}), chrome (Cr^{3+}), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iodure (I^-), bromure (Br^-), hydroxyde (HO^-), oxonium ou hydronium (H_3O^+), sulfate (SO_4^{2-}), sulfites (SO_3^{2-}), thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

FESIC

→ Corrigé p. 190

Indiquez si les affirmations proposées sont vraies ou fausses.

1 Le phénol C_6H_5OH est un acide dont la solution aqueuse appelée eau phéniquée, possède des propriétés antiseptiques.

Sa solubilité dans l'eau est de $9,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Le pH d'une solution saturée de phénol est égal à 5,0.

a. La concentration molaire en soluté apporté d'une solution saturée de phénol est égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

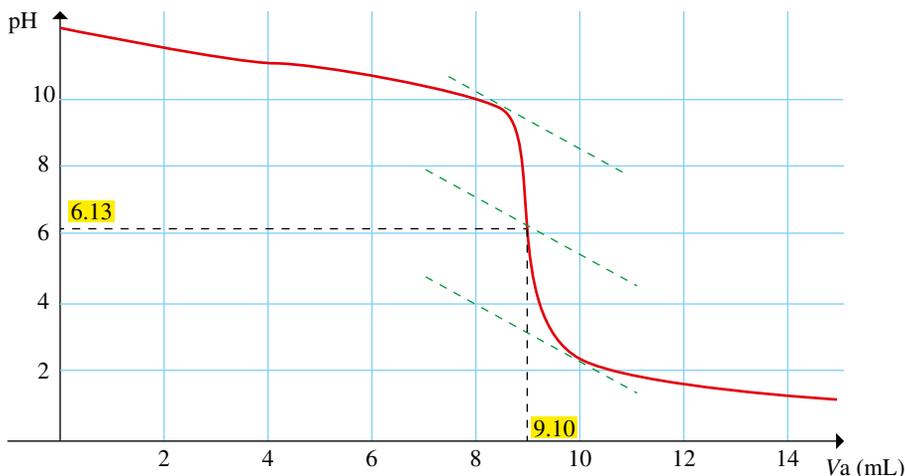
b. La forme basique du couple dont le phénol est la forme acide s'écrit $C_6H_5O^-$.

c. Le taux d'avancement de la réaction du phénol dans l'eau est supérieur à 10 %.

d. La réaction entre le phénol et l'eau est totale.

2 À 25°C , on désire déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'éthylamine, de formule brute C_2H_7N , présente dans un flacon de 500 mL. On procède alors à un dosage pH-métrique par une solution chlorhydrique de concentration molaire en soluté apporté $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève 20,0 mL de la solution d'éthylamine et on suit l'évolution du pH.

Le graphe $\text{pH} = f(V_a)$ où V_a est le volume d'acide chlorhydrique versé est représenté ci-dessous.



L'éthylamine appartient à un couple acido-basique dont le K_a , a pour valeur $10^{-10,7}$ à 25°C .

Donnée : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .