

CHIMIE

Terminale D



TABLE DES MATIERES

Programme de chimie.....	Erreur ! Signet non défini.
CHIMIE MINÉRALE	1
CHAPITRE 1 : solutions aqueuses et ph	1
I- solutions aqueuses.....	1
1- structure de la molécule d'eau	1
.....	1
2- Solution solvant, soluté, concentration	1
3- PH de solutions aqueuses	1
4- Produit ionique de l'eau.....	2
.....	3
5- PH de solutions aqueuses acides ou basiques	3
Chapitre 2 : ACIDES FORTS – BASES FORTES.....	5
I- Acides forts	5
1. Préparation	5
2. Structure du gaz formé	5
b. Caractère ionique de l'acide	5
c. Étude de quelques solutions de HCl	5
A- Définitions préalables	5
B- Méthode générale d'étude	5
1. pH des solutions d'acide chlorhydrique.....	6
2. validité de la relation $pH = -\log Ca$	7
Conclusion :	7
Définition d'un acide fort :	7
Cas d'un diacide fort	7
Exercice d'application	8
3. Bases fortes.....	8
d. Préparation	8
e. Étude quantitative de quelques solutions	9
f. Calcul des concentrations	9
g. Définition d'une base forte	9
h. Expression du pH en fonction de C	9
Exercice d'application	10
Chapitre 3 : COUPLE ACIDE/BASE	11

A-	L'acétique éthanoïque CH₃COOH	11
1.	Propriétés physiques.....	11
2.	Comparaison des pH	11
3.	Équation de la réaction	11
4.	coefficient de dissociation	11
5.	Degré d'ionisation.....	12
6.	Équilibre chimique	12
	Exercice d'application :	12
B-	Base faible.....	13
1)	Réaction de l'éthanoate avec l'eau.....	13
2)	coefficient de dissociation	13
3)	Définition d'une base faible	14
4-	Acides et bases selon Bronsted (chimiste danois 1879-1947).....	14
1)	Acide selon Bronsted	14
2)	Base selon Bronsted.....	14
3)	Généralisation.....	14
4)	Ionisation de l'acide éthanoïque.....	15
5)	Acide de l'ammoniac avec l'eau.....	15
	Exercice d'application :	15
	CHAPITRE 4 : CONSTANCE D'ACIDITÉ D'UN COUPLE	17
I-	ACIDE/BASE : NOTION DE pKA.....	17
1.	Constante d'acidité : cas du couple CH₃COOH/CH₃COO –.....	17
2.	Relation entre PKA et pH	18
3.	Mise en solution d'une base	18
4.	Classification des couples	18
a)	Force d'un acide, force d'une base	18
b)	Comparaison des KA	18
5.	Domaine de prédominance	18
	Exercice d'application :	19
	Chapitre 5 : LES RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES.....	20
I-	Réaction entre un acide fort et un base forte en solution aqueuse ;.....	20
1)	Les indicateurs colorés.....	20
2)	Réaction entre les solutions de l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium.....	20
▪	Courbe de variation de pH	20

▪ Principales caractéristiques du graphe $pH = f(v)$	20
▪ Équivalence	21
pH à l'équivalence.....	21
Détermination du point d'équivalence.....	21
3) Réaction entre acide faible et base forte en solution aqueuse	22
1. Caractéristique de la réaction.....	22
1.1- Expérience.....	22
1.3- Réaction :	23
1.3- Cas général.....	23
2. Équivalence acido-basique.....	23
Relation d'équivalence.....	23
3. Courbe de variation de pH au cours d'une réaction acide faible- base forte.....	23
4) Réaction entre un acide fort et une base faible en solution aqueuse	24
a) Étude expérimentale.....	24
b) Caractéristique de la courbe	24
c) Nature de la réaction	25
5) Solution tampon	25
a) Définition	25
b) Importance.....	25
Exercice d'application	25
CHIMIE ORGANIQUE	27
Chapitre 1 : NOTION DE STÉRÉOCHIMIE.....	27
I- Carbone tétraédrique	27
Convention de Cramé	27
A- Carbone asymétrique - Enantiomère – Chiralité	27
1. CARBONE ASYMETRIQUE.....	27
2. Énantiométrie.....	27
3. Représentation de Fischer de deux énantiomères	28
CHAPITRE 2 : LA FONCTION ALCOOL ET SES DÉRIVÉS.....	29
1- Nomenclature	29
Nomenclature systématique ou officielle.....	29
1.1. Les différentes classes d'alcool.....	30
1) Les réactions chimiques.....	30
1.1. Réaction avec le sodium	30

1.2.	Réaction de déshydratation.....	30
1)	Déshydratation intermoléculaire.....	30
2)	Déshydratation intermoléculaire.....	30
1.3.	Réaction de la déshydrogénation	31
1.4.	Réaction d'estérification.....	31
1)	Réaction d'oxydation	31
▪	Combustion complète :.....	31
1.5.	Oxydation ménagée.....	31
1)	Alcool primaire.....	32
2)	Alcool secondaire.....	32
3)	Alcool tertiaire	32
a)	Actions des oxydants deux usuels	32
b)	Action du bicarbonate de potassium sur l'éthanol.....	32
2.	Aldéhydes et cétone	33
2.1.	Les Aldéhydes :.....	33
2.	Tests caractéristiques des aldéhydes et des cétones	34
2.1.	Test commun aux aldéhydes et aux cétones.....	34
2.2.	Test de différenciation.....	34
3.	Les polyols.....	35
3.1.	Propriété chimiques des triols	35
4.	Préparation des alcools.....	35
	CHAPITRE 3 : AMINES ET AMIDES.....	36
A-	AMINES	36
I-	Introduction	36
1-	Différentes classes d'amines.....	36
2-	Nomenclature	36
B-	LES AMIDES	37

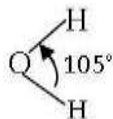
CHIMIE MINÉRALE

CHAPITRE 1 : SOLUTIONS AQUEUSES ET PH

I- SOLUTIONS AQUEUSES

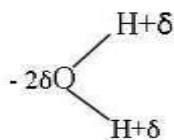
1- STRUCTURE DE LA MOLECULE D'EAU

La molécule d'eau est une molécule angulaire : ces liaisons O—H font entre elles un angle voisin de 105°



La molécule d'eau, l'atome d'oxygène est entouré de quatre doublets d'électrons : deux doublets qu'il partage avec les atomes d'hydrogène et deux doublets non liants.

L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, les doublets d'électrons qui assurent les liaisons O—H sont plus proches de l'atome d'oxygène que des atomes d'hydrogène. L'atome d'oxygène présente ainsi une charge partielle -2δ , alors que chaque atome d'hydrogène porte charge positive $+\delta$.



Raison pour laquelle la liaison O—H est plus polarisée. L'eau est un solvant polaire.

2- SOLUTION SOLVANT, SOLUTE, CONCENTRATION

On appelle solution un mélange homogène liquide. Le composé le plus abondant d'une solution porte le nom de solvant, les autres étant des solutés.

Exemple d'un carreau du sucre dans un verre d'eau.



La concentration en quantité de matière, ou concentration d'un constituant A (notée $C(A)$ ou $[A]$) dissous dans un volume V de solution est égale au quotient de la quantité de matière $n(A)$ du constituant A par le volume V de la solution :

$$[A] = C(A) = \frac{n(A)}{V} \begin{cases} [A]: \text{concentration mol. l}^{-1} \\ n(A): \text{quantité de matière (mol)} \\ \text{volume } V : (l) \end{cases}$$

3- PH DE SOLUTIONS AQUEUSES

- a) Définition : le PH est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ion hydronium exprimé en mol. l^{-1}

$PH = -\log[H_3O^+]$	$\Leftrightarrow$	$[H_3O^+] = 10^{-PH} \text{ mol. l}^{-1}$
----------------------	-------------------	---

b) Limite de validité de la relation $PH = -\log[H_3O^+]$

Si l'on mesure le PH d'une solution contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions H_3O^+ , on trouve environ 1,1, alors que la relation $PH = -\log[H_3O^+]$ donne $PH = 1$. Comment expliquer cet écart ?

Dans le cas des solutions très concentrées, il se produit d'importantes interactions entre les ions. Ces interactions font que la relation $PH = -\log[H_3O^+]$ n'est plus applicable et qu'elle doit être remplacée par une relation plus complexe, découlant de mesures électrochimiques.

Nous nous limiterons aux solutions diluées pour toute notre étude, admettant que la relation

$PH = -\log[H_3O^+]$ soit applicable.

c) Echelle de concentration et échelle de PH

Soient trois solutions A, B, et C telles que :

$$[H_3O^+]_A = 10^{-2} \text{ mol/l}, PH_A = 2$$

$$[H_3O^+]_B = 10^{-3} \text{ mol/l}, PH_B = 3$$

$$[H_3O^+]_C = 10^{-4} \text{ mol/l}, PH_C = 4$$

Si l'on compare les solutions A et B :

$$\Delta[H_3O^+]_{AB} = 9.10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Delta PH = 1$$

Si l'on compare à présent B et C, on retrouve bien $\Delta PH = 1$ mais

$$\Delta[H_3O^+]_{BC} = 9.10^{-4} \text{ mol/l} = \frac{\Delta[H_3O^+]_{AB}}{10}$$

Une même variation de PH peut donc correspondre à des variations de concentrations en $[H_3O^+]$ très différents.

Conclusion : la fonction logarithme nivelle les différences de concentrations.

4- PRODUIT IONIQUE DE L'EAU.

a) PH de l'eau pure

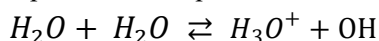
Le PH de l'eau pure a pu être mesuré : à 25°C il vaut 7,0.

L'eau pure contient donc des ions hydronium H_3O^+ , en concentration telle que.

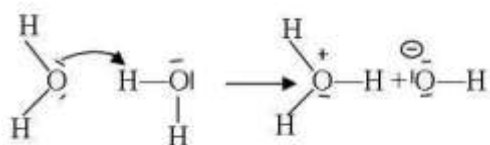
$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

b) Interprétation : autoprotolyse de l'eau

La présence de l'eau d'ions H_3O^+ résulte de l'ionisation partielle de l'eau. Cette réaction conduit à un équilibre chimique entre l'eau, les ions H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- .



Une molécule d'eau perd un proton H^+ pour donner un ion hydroxyde OH^- ; une autre molécule d'eau capte le proton pour donner un ion hydronium H_3O^+ . Cet échange de proton entre deux molécules d'eau est appelé. Autoprotolyse de l'eau. La formation d'ions H_3O^+ et OH^- s'explique bien à partir de la structure de la molécule d'eau :



c) Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau fournit autant d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ . Or, à 25°C, $PH = 7$, donc :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- est appelé produit ionique de l'eau. On le note K_e .

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-]$$

A 25°C $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ donc

$$K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

On définit le P^{K_e} par :

$$P^{K_e} = -\log K_e \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

d) Influence de la température

Le produit ionique de l'échelle croît avec la température

*à 0°C, $K_e = 1,1 \cdot 10^{-15}$ soit $P^{K_e} = 14,96$

*à 100°C, $K_e = 5,5 \cdot 10^{-13}$, soit $P^{K_e} = 12,26$

Dans le corps humain (à 37°C), $K_e = 2,4 \cdot 10^{-14}$, soit $P^{K_e} = 13,6$

5- PH DE SOLUTIONS AQUEUSES ACIDES OU BASIQUES

a) Solution neutre

Une solution aqueuse est dite neutre si elle contient autant d'ions hydroxyde que d'ions hydronium.

$$\text{Alors : } [H_3O^+] = [OH^-]$$

$$\text{Or } [H_3O^+].[OH^-] = K_e$$

Donc, pour une solution neutre :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_e} \text{ soit } PH = \frac{1}{2} P^{K_e}$$

$$\text{Pour une solution neutre : } PH = \frac{1}{2} P^{K_e}$$

b) Solution acide

Une solution aqueuse est dite acide si elle contient plus d'ions hydroniums que d'ions hydroxyde.

$$\text{Alors : } [H_3O^+] > [OH^-]$$

$$\text{Or } \left[OH^- = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right] \text{ donc } [H_3O^+]^2 > K_e$$

$$\text{Soit } 2 \log[H_3O^+] > \log K_e$$

$$-\log[H_3O^+] < \frac{1}{2} \log K_e$$

$$PH < \frac{1}{2} P^{K_e}$$

Pour une solution acide : $PH < \frac{1}{2} P^{K_e}$ à 25°C, une solution est acide si son PH est inférieur à 7.

c) Solution basique

Une solution aqueuse est dite basique si elle contient plus d'ions hydroxyde que d'ions hydronium.

$$\text{Alors } [H_3O^+] < [OH^-] \text{ d'où } [H_3O^+]^2 < K_e$$

$$2\log[H_3O^+] < \log K_e$$

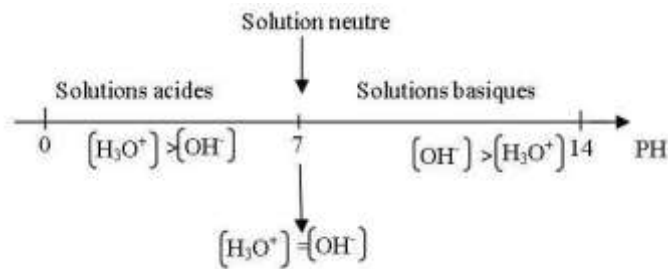
$$-\log[H_3O^+] > \frac{1}{2}(-\log K_e)$$

$$PH > \frac{1}{2} pK_e$$

Pour une solution basique à 25°C, son PH est supérieur à 7.

$$PH > \frac{1}{2} pK_e$$

d) Conclusion



La relation définissant le produit ionique s'applique à toute solution aqueuse diluée.

Exercice d'application

exercice 1

à 37°C, le produit ionique K_e de l'eau est tel que $pK_e = 13,6$.

Définir, à cette température, une solution neutre, acide ou basique. La salive à 37°C, à un PH 6,85. Est elle acide ou basique.

Exercice 2 :

À 25°C, on mesure le PH de trois solutions aqueuses A, B, C ; on trouve :

$PH_A = 2,7$; $PH_B = 5,8$; et $PH_C = 11,3$.

Déterminer les concentrations en ions hydronium et hydroxyde de chacune des solutions.

Exercice 3 :

On donne $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$ à 80°C.

1- Une solution aqueuse à cette température, un PH = 6,5 ; est elle acide ou basique ?

2- 200ml d'une solution aqueuse contiennent 10^{-4} mol d'ions OH^- . Quel est son PH à 80°C ?

3- Le PH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C. en déduire la concentration $[OH^-]$.

Exercice 4 :

$[H_3O^+] \text{ mol/l}$	$[OH^-] \text{ mol/l}$	PH	nature de la solution
		9,4	
	$4,5 \cdot 10^{-2}$		
		2,6	
$6,2 \cdot 10^{-9}$			
	$1,8 \cdot 10^{-2}$		
		7,6	
$8,6 \cdot 10^{-6}$			
		11,5	

CHAPITRE 2 : ACIDES FORTS – BASES FORTES

I- ACIDES FORTS

Exemple : l'acide chlorhydrique ; chlorure d'hydrogène (HCl)

1. PREPARATION

Le HCl est préparé par l'action de l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur le chlorure de sodium (NaCl) à chaud. Cette réaction produit un gaz, par dissolution de ce gaz, on obtient le HCl.

2. STRUCTURE DU GAZ FORME

La liaison H-Cl est une liaison covalente mais polarisée de la dissymétrie de la répartition des électrons constituant cette liaison. Le chlore, plus électronégatif, porte une charge formelle positive apparaissant sur l'hydrogène.

a. Solubilité dans l'eau

La polarisation de la liaison H-Cl explique la grande solubilité du gaz dans l'eau. La solution de ce gaz donne l'acide chlorhydrique.

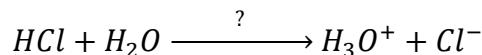
b. CARACTERE IONIQUE DE L'ACIDE

Le gaz liquéfié ne conduit pas le courant, le gaz HCl ne contient pas des ions.

Conclusion : les ions Cl^- sont apparus par suite de la réaction du gaz HCl avec l'eau.

L'addition de quelques gouttes de BBT donne à la solution une coloration jaune $\Rightarrow$ le milieu est acide marque la présence de H_3O^+ .

L'équation de la réaction du gaz avec l'eau est :



c. ÉTUDE DE QUELQUES SOLUTIONS DE HCL

Étudions une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} mol/l$ elle a un $pH = 2$ à $25^\circ C$.

À partir de cette mesure, déterminons la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution, en considérant à priori qu'il reste des molécules HCl non ionisées dans l'eau.

A- DEFINITIONS PREALABLES

- Espèces chimiques minoritaires : une espèce chimique A est minoritaire devant une espèce chimique B si :

$$\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-2}$$

- Espèce ultra-minoritaire : une espèce chimique A est ultra-minoritaire devant une espèce chimique B si :

$$\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-4}$$

B- METHODE GENERALE D'ETUDE

- Dressons l'inventaire des espèces chimiques éventuellement présentes dans la solution d'acide chlorhydrique étudiée ; ce sont :
 - Des molécules : H_2O (solvant) ; HCl (soluté non dissocié)

- Des ions : H_3O^+ (dus à l'ionisation de HCl et de l'autoprotolyse de l'eau) ; Cl^- (provenant de l'ionisation de HCl) ; OH^- (issus de l'autoprotolyse de l'eau).
- Calculons les concentrations des différentes espèces chimiques
 - $pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} mol/l$
 - Le produit ionique de l'eau donne : $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$ à $25^\circ C$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} mol/l$$

Comparons les concentrations des ions $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$

$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-12}}{10^{-2}} = 10^{-10}$; cela signifie que, dans la solution étudiée, les ions OH^- est ultra-minoritaires par rapport aux ions H_3O^+ .

- Traduisons l'électro neutralité de la solution

Une solution aqueuse est toujours électriquement neutre ; la somme de toutes les charges des ions positifs compense la somme de toutes les charges des ions négatifs.

La solution chlorhydrique contient des ions H_3O^+ ; Cl^- et OH^- ; ces ions ne portent qu'une charge élémentaire positive ou négative. On a donc :

$$n_{H_3O^+} = n_{Cl^-} + n_{OH^-}$$

En divisant l'équation précédant par v, volume de la solution, il vient :

$[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$: c'est l'équation d'électro neutralité

$\Rightarrow [Cl^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$; or $[OH^-] \ll [H_3O^+]$; on peut donc faire l'approximation légitime qui consiste à négliger la concentration des ions devant celle des ions H_3O^+

Il vient alors $[Cl^-] \simeq [H_3O^+] \simeq 10^{-2} mol/l$; ces deux ions sont dits majoritaires devant les ions OH^- .

- Expression de la conservation de la matière

Au cours de la dissolution de gaz HCl , les atomes Cl présents initialement dans ces molécules se retrouvent en partie sous forme d'ions Cl^- et en partie sous forme d'éventuelles molécules HCl non ionisées.

La conservation du nombre des atomes Cl nous permet d'écrire :

$$n_{HCl \text{ introduit}} = n_{Cl^-} + n_{HCl \text{ en solution}}$$

En divisant par v, volume de la solution, il vient :

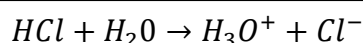
$C_a = [Cl^-] + [HCl]$: c'est l'équation de conservation de la matière

Comme $C_a = 10^{-2} mol/l$; $[Cl^-] \simeq 10^{-2} mol/l \Rightarrow [HCl] = C_a - [Cl^-]$

$$\Rightarrow AN: [HCl] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0 mol/l$$

Ce résultat vérifie que dans la solution d'acide chlorhydrique, il n'y a pas de molécules HCl

L'équation de la solution HCl s'écrit :



1. **pH DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE**

Une étude expérimentale réalisée au laboratoire donne le tableau suivant :

CA (MOL/L)	5.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-3}	5.10^{-4}
PH MESURE	1,5	2	2,3	3	3,3
H_3O^+ (MOL/L)	5.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-3}	5.10^{-4}

La comparaison des différentes valeurs de C_a et $[H_3O^+]$ permet de conclure :

$$[H_3O^+] = C_a$$

Or $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log C_a$

2. VALIDITE DE LA RELATION $pH = -\log C_a$

La relation que nous venons de vérifier n'est valable que pour un domaine limité de la concentration C_a .

En effet :

- Si $C_a \geq 10^{-1} \text{ mol/l}$, solutions concentrées, on sait que la relation $pH = -\log C_a$ n'est pas valable à cause des interactions non négligeables existant entre les ions. La relation $pH = -\log C_a$ ne s'applique donc pas.
- Si $C_a < 10^{-6} \text{ mol/l}$ (solution très diluée) l'expérience montre que le pH tend vers 7, par valeur inférieure, c'est-à-dire vers le pH de l'eau pure.

Une solution très diluée de concentration $C_a = 10^{-8} \text{ mol/l}$ a un $pH = 6,98$. Si on utilise la relation $pH = -\log C_a$, on trouverait un $pH = 8$. Une solution acide chlorhydrique aurait un pH basique ? la relation $pH = -\log C_a$ ne s'applique donc pas aux solutions chlorhydriques tel que $C_a < 10^{-6} \text{ mol/l}$.

Comprenez en effet, que dans les solutions très diluées, il y a peu de soluté, les ions H_3O^+ de ces solutions proviennent essentiellement de l'autoprotolyse de l'eau.

Une solution très diluée a une composition chimique très voisine de celle de l'eau pure.

Son pH est proche de 7, par valeur inférieure.

CONCLUSION :

Si $10^{-6} \leq C_a < 10^{-1} \text{ mol/l}$ alors $pH = -\log C_a$

DEFINITION D'UN ACIDE FORT :

Un acide fort est une substance chimique (ion ou molécule) qui réagit avec l'eau en produisant des ions H_3O^+ au cours d'une réaction totale.

Exemple de quelques acides forts :

- $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$
- $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
- $HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$ (acide perchlorique)

A. Définition d'un monoacide :

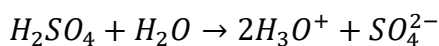
Un monoacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant 1 mole d'ions H_3O^+ par mole de soluté introduit.

NB : un acide fort n'existe jamais sous forme moléculaire en solution aqueuse.

CAS D'UN DIACIDE FORT

Un diacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant 2 moles d'ions H_3O^+ par mole de soluté introduit.

Exemple : H_2SO_4



1 mole de $H_2SO_4 \rightarrow 2$ moles de H_3O^+

Concentration de $H_2SO_4 \rightarrow [H_3O^+]$

Une mole $H_2SO_4 \times [H_3O^+] = 2 \text{ mole} \times C \Leftrightarrow [H_3O^+] = 2C$

$[H_3O^+] = 2C \Rightarrow pH = -\log 2C$

EXERCICE D'APPLICATION

- Quel volume de gaz bromure d'hydrogène faut-il dissoudre dans 5l d'eau pure pour obtenir une solution de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$? volume molaire = 24l/mol
- La solution obtenue a un $pH = 1,7$. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ; calculer les concentrations et montrer que le HBr est un monoacide fort.

Solution :

- La quantité de matière HBr introduite dans les 5l d'eau est :

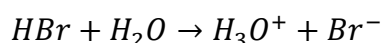
$$n_{HBr} = C_a \cdot V = 2 \cdot 10^{-2} \times 5 = 10^{-1} \text{ mol}$$

1 mole de gaz occupe en volume de 24l ; 10^{-1} mol correspond à un volume de :

$$24 \times 10^{-1} = 2,4 \text{ l}$$

Il faut dissoudre 2,4l de gaz de HBr dans les 5l d'eau.

- HBr réagit sur l'eau selon l'équation



Montrons que la réaction est totale :

- Inventaire :
 - Molécules : H_2O ; HBr
 - Ions : Br^- ; H_3O^+ ; OH^-
- Calcul des concentrations

$pH = 1,7 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1,7} \simeq 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$K_e = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$

$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$
- Électro neutralité de la solution

$[H_3O^+] = [Br^-] + [OH^-] \Rightarrow [Br^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

$[Br^-] \simeq [H_3O^+] \simeq 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
- Conservation de la matière

$C = [Br^-] + [HBr] \Rightarrow HBr \simeq C - [Br^-] \simeq 0 \text{ mol/l}$

Il n'y a pas des molécules de HBr en solution ; HBr est un monoacide fort.

Définition d'un acide fort : un acide fort est une substance (ion ou molécule) qui engendre des ions H_3O^+ par une réaction totalement dans l'eau.

3. BASES FORTES

Exemple : Hydroxyde de sodium (NaOH)

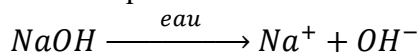
d. PREPARATION

Par dissolution dans l'eau, on obtient les solutions de soude.

- Une solution de soude conduit le courant $\Rightarrow$ présence des ions ; lesquels ?

- Une tige de verre trempée dans une solution de soude et exposée à la flamme donne une coloration jaune à la flamme $\Rightarrow$ présence des ions Na^+
- L'addition de quelques gouttes de BBT à la solution donne une couleur bleue à celle-ci $\Rightarrow$ présence des ions OH^- donc le milieu est basique

D'où l'équation



e. ÉTUDE QUANTITATIVE DE QUELQUES SOLUTIONS

Un pH indique les valeurs suivantes :

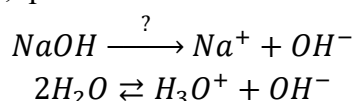
C (mol/l)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
pH	12	11	10	9	8
$14 + \log C$	12	11	10	9	8

De ce qui précède, on constate que le pH des solutions d'hydroxyde de sodium, pas trop concentrées ni trop diluées, obéit à une relation du type :

$$pH = 14 + \log C \quad \Leftrightarrow \quad 10^{-6} \leq C \leq 10^{-1}$$

f. CALCUL DES CONCENTRATIONS

Considérons la solution S_2 à 10^{-3} mol/l ; pH = 11



Inventaire : Na^+ ; OH^- ; H_3O^+ ; H_2O

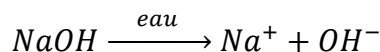
$$pH = 11 \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Électro neutralité

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [Na^+] \simeq [OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

La réaction est donc totale, NaOH est une base forte



g. DEFINITION D'UNE BASE FORTE

Une base forte est une substance (molécule ou ion) qui engendre les ions OH^- avec l'eau et la réaction est totale.

Exemple des bases fortes : KOH (potasse) ; $Ba(OH)_2$; $Ca(OH)_2$

h. EXPRESSION DU PH EN FONCTION DE C

La solution S_2 : $C = 10^{-3} \text{ mol/l}$

$$[H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]} = \frac{Ke}{C} \Leftrightarrow \log[H_3O^+] = \log Ke - \log C$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log Ke + \log C$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log C \quad \Rightarrow \quad pH = pKe + \log C$$

Cas des poly bases fortes

Exemple : $Ca(OH)_2$: dibase forte

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{eau} Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$[OH^-] = 2C ; \quad [H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]} = \frac{Ke}{2C} \Rightarrow \log[H_3O^+] = \log Ke - \log 2C$$

$$pH = pKe + \log 2C$$

EXERCICE D'APPLICATION

- A) On mélange 200ml d'une solution A d'HCl de pH = 2,5 et 300ml d'une solution B de HCl de pH inconnu. Le mélange final C a un pH = 2,8 ; en déduire le pH inconnu.
- B) L'acide iodhydrique HI est comme l'acide chlorhydrique HCl, un acide fort. On mélange 300ml d'acide iodhydrique de pH = 3 et 700ml d'acide chlorhydrique de pH = 4. Quel est le pH de la solution obtenue ?

CHAPITRE 3 : COUPLE ACIDE/BASE

A- L'ACETIQUE ETHANOÏQUE CH₃COOH

1. PROPRIETES PHYSIQUES

- L'acide éthanoïque ou acide acétique est obtenu en oxydant de l'éthanol ou de l'éthanal. À 20°C, c'est un liquide incolore possédant une odeur piquante caractéristique. Il est miscible à l'eau en toutes proportions ; sa dissolution est faiblement exothermique.
- À concentration égale, l'acide chlorhydrique conduit mieux le courant par rapport à l'acide éthanoïque : l'HCl est plus ionisé par rapport à CH₃COOH

2. COMPARAISON DES PH

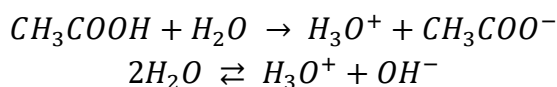
À concentration égale, le pH de l'HCl est plus faible par rapport à celui de CH₃COOH

Exemple :

À 10⁻¹ mol/l HCl: pH=1,1
 CH₃COOH: pH=2,9

HCl est totalement ionisé alors CH₃COOH est partiellement ionisé.

3. ÉQUATION DE LA REACTION



Inventaire des espèces : H₃O⁺ ; OH⁻ ; CH₃COO⁻ ; H₂O ; CH₃COOH

Détermination de la concentration des espèces dissoutes

pH = 2,9 ⇒ [H₃O⁺] = 10^{-2,9} = 1,3 · 10⁻² mol/l

$$[\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Électro neutralité : [CH₃COO⁻] = [H₃O⁺] - [OH⁻] = 1,3 · 10⁻² - 7,9 · 10⁻¹²

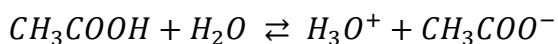
[CH₃COO⁻] ≅ [H₃O⁺] = 1,3 · 10⁻² mol/l

Conservation de la matière :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] - [\text{CH}_3\text{COOH}]_r \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_r &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_r &= 10^{-1} - 1,3 \cdot 10^{-2} \\ &\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_r = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Conclusion : une solution d'acide éthanoïque contient des molécules non transformées (ou non ionisées).

L'ionisation de CH₃COOH est partielle ; d'où son équation aqueuse est :



Définition : On appelle acide faible, toute substance (ion ou molécule) qui engendre avec l'eau des ions H₃O⁺ par une réaction limitée (ou partielle).

4. COEFFICIENT DE DISSOCIATION α

On appelle coefficient de dissociation α, le quotient du nombre de mole d'acide ionisé par le nombre de mole d'acide mis en solution.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole d'acide ionisé}}{\text{nombre total d'acide en solution}} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0}$$

Pour l'acide acétique, on a :

$$\alpha = \frac{1,3 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \Rightarrow \alpha = 1,3\% \text{ il y a à peine 1,3 molécules ionisées sur 100 molécules mises en solution.}$$

5. DEGRE D'IONISATION

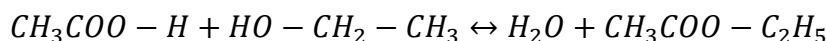
Le degré d'ionisation d'un acide faible est toujours inférieur à 1 quel que soit sa concentration.

Le degré d'ionisation d'un acide faible augmente avec la dilution.

Le degré d'ionisation d'un acide fort est toujours égal à 1.

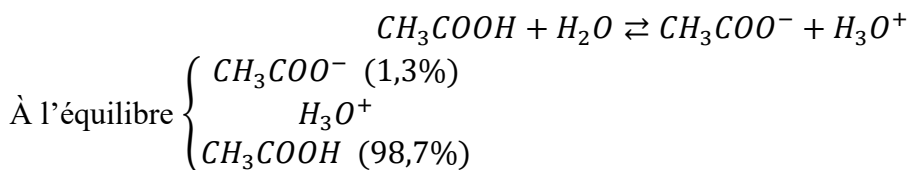
6. ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Rappel :



$$\text{Equilibre : } \begin{cases} 0,67 \text{ mole d'ester} \\ 0,33 \text{ mole d'acide} \\ 0,33 \text{ mol d'alcool} \end{cases}$$

Comme la réaction d'estérification étudiée en classe de 1^{ère}, l'ionisation de l'acide acétique conduit à un équilibre du type :



NB :

- L'addition d'eau déplace l'équilibre vers la droite (α augmente)
- L'addition d'acide déplace l'équilibre vers la gauche (α diminue)

EXERCICE D'APPLICATION :

Une solution d'acide éthanóïque à 10^{-3} mol/l a un $pH = 3,9$ à $25^\circ C$.

1. Déterminer la concentration de chacune des espèces chimiques présentes dans la solution
2. En déduire le pourcentage des molécules ionisées. Conclure.

Solution

Équation de CH_3COOH avec l'eau est : $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Inventaire : H_2O ; CH_3COOH ; H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^-

Calcul des concentrations :

$$pH = 3,9 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Le produit ionique K_e conduit à :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-(pK_e - pH)} \simeq 10^{-10,1} \simeq 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Électro neutralité :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \Rightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Or $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [CH_3COO^-] \simeq [H_3O^+] \simeq 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Conservation :

$$\begin{aligned} [CH_3COOH]_0 &= [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \\ \Rightarrow [CH_3COOH] &= [CH_3COOH]_0 - [CH_3COO^-] \\ [CH_3COOH] &= C - [CH_3COO^-] = 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-4} \simeq 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \alpha &= \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-1} \Rightarrow \alpha = 13\% \end{aligned}$$

Pour une concentration d'acide éthanóïque égal à 10^{-2} mol/l , ce pourcentage était de 13% donc la dilution favorise l'ionisation de CH_3COOH

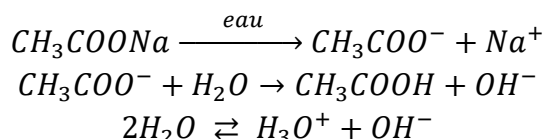
B- BASE FAIBLE

Exemple : éthanoate de sodium

L'éthanoate de sodium ou acétate de sodium de formule CH_3COONa est un solide blanc. C'est un composé très soluble dans l'eau, sa dissolution s'accompagne d'une dissolution en ions Na^+ et $[CH_3COO^-]$.

1) REACTION DE L'ETHANOATE AVEC L'EAU

Réaction de dissociation de l'acide :



Une solution éthanoate de sodium contient des ions OH^- , elle est donc basique.

Considérons une solution à 10^{-1} mol/l de CH_3COONa . Son $pH = 8,9$

Calculons les différentes espèces chimiques en solution

Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COOH ; H_2O ; Na^+ ; CH_3COO^-

$$\begin{aligned} [Na^+] &= C = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ pH = 8,9 &\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-8,9} = 1,3 \cdot 10^{-9} M \\ [OH^-] &= 7,6 \cdot 10^{-6} M \end{aligned}$$

Électro neutralité :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] + [Na^+] &= [OH^-] + [CH_3COO^-] \\ [CH_3COO^-] &= [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] = 0,1 + 1,3 \cdot 10^{-9} + 7,6 \cdot 10^{-6} \\ &\Rightarrow [CH_3COO^-] \simeq 0,1 M \end{aligned}$$

Conservation de la matière :

$$\begin{aligned} [CH_3COO^-]_0 &= [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]_r \\ [CH_3COOH] &= [CH_3COO^-]_r - [CH_3COO^-]_0 \\ [CH_3COOH] &= 0,1 - [H_3O^+] + [OH^-] \\ [CH_3COOH] &= -[H_3O^+] + [OH^-] = -1,3 \cdot 10^{-9} + 7,6 \cdot 10^{-6} \\ [CH_3COOH] &= 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

2) COEFFICIENT DE DISSOCIATION α

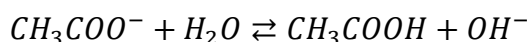
$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole de base transformées}}{\text{nombre total de mole de base en solution}}$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]_0} = \frac{7,9 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 7,9 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha = 7,9 \cdot 10^{-3}\%$$

Il y a environ 7,6 millimole de bases transformées sur 100 moles mises en solution. $\Rightarrow$ l'éthanoate de sodium est donc une base faible.

3) DEFINITION D'UNE BASE FAIBLE

On appelle base faible toute substance qui engendre des ions OH^- par une réaction limitée avec l'eau



4- ACIDES ET BASES SELON BRONSTED (CHIMISTE DANOIS 1879-1947)

Couple acide/base

1) ACIDE SELON BRONSTED

On appelle acide au sens de Bronsted, toute substance capable de céder un proton H^+ en solution.

Exemple : $CH_3COOH \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$ (1) ; $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

2) BASE SELON BRONSTED

On appelle base selon Bronsted, toute substance capable de capter un proton H^+ en solution.

Exemple : $H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$ (2)

Les réactions (1) et (2) sont inverses l'une de l'autre, elles peuvent être schématisées par une seule réaction :



CH_3COOH et CH_3COO^- forment un couple appelé acide/base noté : CH_3COOH/CH_3COO^-

NB : l'acide est toujours à gauche ; la base est toujours à droite

CH_3COOH est l'acide ; CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide.

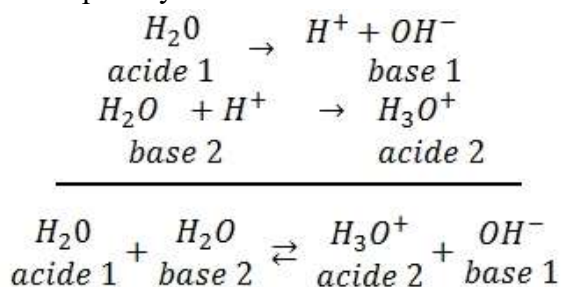
3) GENERALISATION

De façon générale, le couple acide-base se représente par le schéma ci-après :



C- Exemple de réaction acide-base

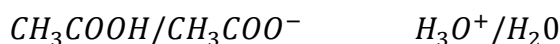
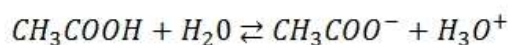
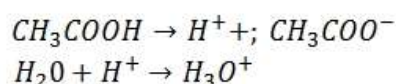
a. Autoprotolyse de l'eau



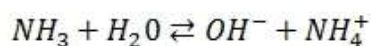
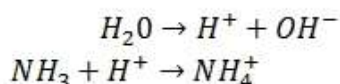
Deux couples : H_2O/OH^- H_3O^+/H_2O

L'eau est à la fois acide et base. C'est un composé amphotère ou un ampholyte.

4) IONISATION DE L'ACIDE ETHANOÏQUE

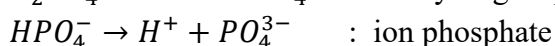
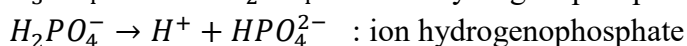
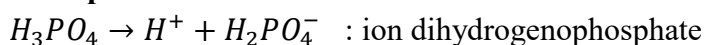


5) ACIDE DE L'AMMONIAC AVEC L'EAU



Remarque : les polyacides sont des substances capables de céder deux ou plusieurs protons en solution.

Exemple :



Les acides carboxyliques de formule $RCOOH$ sont en général des acides faibles. Ils donnent des couples acide/base de type $RCOOH/RCOO^-$.

EXERCICE D'APPLICATION :

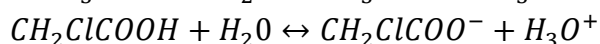
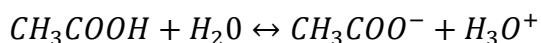
Pour les trois acides qui figurent dans le tableau ci-après, le seul proton est changeable avec l'eau est celui du groupement $COOH$

SOLUTION A 10^{-2} mol/l	PH	A
CH_3COOH	3,4	
$CH_2ClCOOH$	3,0	
$CHCl_2COOH$		0,85 OU 85%

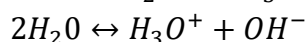
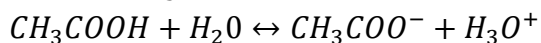
- 1) Écrire l'équation de la réaction entre les molécules d'acide éthanoïque. Écrire également l'équation bilan de la réaction entre les molécules d'acides mono chloroéthanoïque et l'eau. Dans ces réactions, l'eau se comporte-t-elle comme un acide ou une base ?
- 2) Complète le tableau ci-dessus. Quel est l'effet sur le degré d'ionisation α de l'acide de substitution progressif par des atomes chlore, des atomes d'hydrogène ?

Solution

1) Équation :



L'eau joue le rôle de base : $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$



Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; H_2O ; CH_3COO^- ; CH_3COOH

$$pH = 3,14 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,14} \cong 4.10^{-4} mol/l$$

$$[OH^-] = 2,5.10^{-11} mol/l$$

Électro neutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \Rightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] \cong [H_3O^+] = 4.10^{-4} mol/l$$

Conservation de la matière :

$$[CH_3COOH]_0 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]_r$$

$$[CH_3COOH]_r = [CH_3COOH]_0 - [CH_3COO^-] = 10^{-2} - 4.10^{-4}$$

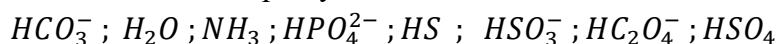
$$[CH_3COOH]_r = 9,6.10^{-3} mol/l$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{C_0} = \frac{4.10^{-4}}{10^{-2}} = 4.10^{-2} \Rightarrow \alpha = 4\%$$

$$[CH_2ClCOO^-] = [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$$

Exercice

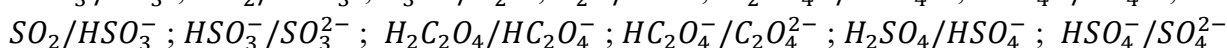
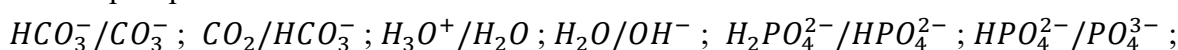
On considère les ampholytes suivants :



- Préciser leur nom ;
- Donner tous les couples acido-basiques auxquels elles participent
- Repérer ceux dont l'une des formes acide ou base, est forte

Solution

Les couples possibles :

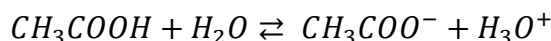


CHAPITRE 4 : CONSTANCE D'ACIDITÉ D'UN COUPLE

I- ACIDE/BASE : NOTION DE pKA

1. CONSTANCE D'ACIDITE : CAS DU COUPLE CH_3COOH/CH_3COO^-

Considérons le couple acide éthanoïque/ion éthanoate en solution aqueuse. L'équation régissant l'équilibre chimique est :



Les concentrations des diverses espèces en équilibre sont liées par une constante K_A appelée constante d'acidité ou constante de l'équilibre d'ionisation dans l'eau.

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

K_A ne dépend que de la température, c'est une grandeur sans dimension (sans unité). En général on note :

$$K_A = \frac{[base][H_3O^+]}{[acide]}$$

On définit ainsi le P^{KA} par :

$$P^{KA} = -\log K_A \quad \Leftrightarrow \quad K_A = 10^{-P^{KA}}$$

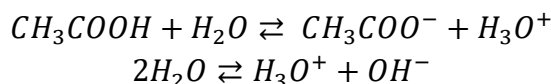
Exemple :

On dispose d'une solution aqueuse décimolaire d'acide éthanoïque. Son pH vaut 2,9.

- 1) En déduire la concentration molaire des espèces en solution et la constante d'acidité K_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^-
- 2) Calculer le P^{KA} de l'acide éthanoïque

Solution :

- 1) Équation



Inventaire des espèces : CH_3COOH ; H_2O ; H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^-

$$pH = 2,9 \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\ [OH^-] = 7,69 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Électro neutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$
 $\Rightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Conservation de la matière :

$$C_0 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]_r \\ [CH_3COOH]_r = C_0 - [CH_3COO^-] = 10^{-1} - 1,3 \cdot 10^{-3} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_r} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \times 1,3 \cdot 10^{-3}}{9,87 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_A = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

- 2) $P^{KA} = -\log K_A = -\log 1,7 \cdot 10^{-5}$

$$\Rightarrow P^{KA} = 4,8$$

2. RELATION ENTRE P^{K_A} et pH

Considérons un couple acide/base suivant AH/A^-

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \Leftrightarrow -\log K_A = -\log \left(\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \right)$$

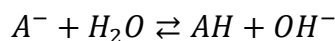
$$P^{K_A} = -\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) - \log[H_3O^+] \quad \text{or} \quad -\log[H_3O^+] = pH$$

$$P^{K_A} = -\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) + pH \Rightarrow$$

$$pH = P^{K_A} + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

3. MISE EN SOLUTION D'UNE BASE

A^- est la base conjuguée de AH . Sa mise dans l'eau est partiellement protonée



On définit la constante de protonisation K_B de la base par :

$$K_B = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

4. CLASSIFICATION DES COUPLES

a) FORCE D'UN ACIDE, FORCE D'UNE BASE

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ . Réciproquement, une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ .

b) COMPARAISON DES K_A

- ❖ Un acide est d'autant plus fort que le K_A du couple auquel il appartient est élevé et donc le P^{K_A} correspondant est faible.
- ❖ Une base est d'autant plus forte que le K_A du couple auquel elle appartient est faible et donc le P^{K_A} correspondant est élevé.

5. DOMAINE DE PREDOMINANCE

La relation $pH = P^{K_A} + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$ caractéristique d'un couple acide faible/base faible permet de définir trois cas :

$$- \quad pH = P^{K_A} \Rightarrow \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) = 0 \quad d'où \quad [B] = [A]$$

Conclusion : l'acide et la base conjuguée ont même concentration.

$$- \quad pH > P^{K_A} \Rightarrow \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) > 0 \quad d'où \quad [B] > [A]$$

La base B prédomine, c'est l'espèce prédominante.

$$- \quad pH < P^{K_A} \Rightarrow \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) < 0 \quad d'où \quad [B] < [A]$$

L'acide A prédomine ; c'est l'espèce prédominante.

EXERCICE D'APPLICATION :

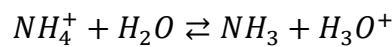
Soit une solution aqueuse contenant, entre autre, les espèces du couple ion ammonium/ammoniac (NH_4^+/NH_3) de $P^{K_A} = 9,2$. Cette solution a un $pH = 12,5$.

La somme des concentrations en ion ammonium et molécules ammoniac est $C = 3.10^{-2} mol/l$

- 1) Quelle est l'espèce du couple NH_4^+/NH_3 majoritaire dans cette solution ?
- 2) Déterminer le $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ en fonction de K_A et de $[H_3O^+]$; faire l'application numérique
- 3) Exprimer $[NH_4^+]$ et $[NH_3]$ en fonction de K_A ; $[H_3O^+]$ et C ; faire l'application numérique.

Solution

- 1) Comme pour la solution $pH > P^{K_A}$, on se trouve dans le domaine de prédominance de NH_3 . L'ammoniac est donc l'espèce majoritaire.
- 2) À l'équilibre on a :



Avec

$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Leftrightarrow \frac{K_A}{[H_3O^+]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{-\log K_A}{-\log pH}$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-P^{K_A} + pH} = 10^{-9,2 + 12,5} = 10^{3,3} \simeq 20$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 20$$

- 3) La conservation de la matière par NH_4^+ et NH_3 s'écrit :

$$\begin{aligned} [NH_3] + [NH_4^+] &= C \Rightarrow [NH_4^+] \left(1 + \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = C \\ \Rightarrow [NH_4^+] \left(1 + \frac{K_A}{[H_3O^+]} \right) &= C \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{C \cdot [H_3O^+]}{K_A + [H_3O^+]} \\ [NH_3] &= C - [NH_4^+] = \frac{C \cdot K_A}{K_A + [H_3O^+]} \\ \text{AN: } [NH_3] &\simeq 2,9.10^{-2} M \\ [NH_4^+] &\simeq 1,4.10^{-3} M \end{aligned}$$

CHAPITRE 5 : LES RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

I- REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UN BASE FORTE EN SOLUTION AQUEUSE ;

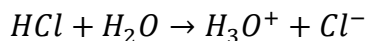
1) LES INDICATEURS COLORES

Les indicateurs colorés acido-basiques sont des substances qui changent progressivement de couleur dans un petit domaine de pH appelé zone de virage de l'indicateur. Les indicateurs colorés suivants et les résultats du tableau ci-dessous sont à connaître :

- L'hélianthine ;
- Le bleu de bromothymol (BBT)
- La phénolphtaléine

indicateurs	teinte acide	domaine de virage	teinte basique
Hélianthine	rouge	$3,1 < pH < 4,4$	jaune
BBT	jaune	$6,2 < pH < 7,6$	bleu
phénolphthaléine	incolore	$8,2 < pH < 9,8$	rouge violace

2) REACTION ENTRE LES SOLUTIONS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET L'HYDROXYDE DE SODIUM



L'équation-bilan de toute réaction entre un acide fort et une base forte en solution dans l'eau est :



Les ions Cl^- et Na^+ ne participent pas à la réaction chimique : ils sont indifférents.

▪ COURBE DE VARIATION DE pH

On ajoute une solution de NaOH (Na^+ ; OH^-) de concentration C_b dans une solution de $HCl(H_3O^+ ; Cl^-)$ de concentration C_a . On note le pH en fonction du volume de solution de soude versée et on trace la courbe en fonction de $pH = f(v)$.

Les résultats obtenus au cours d'une expérience sont consignés dans le tableau ci-après

$V_B(cm^3)$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18,5	19	19,5	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
pH	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3,3	3,45	3,6	4,2	7	9,3	10	10,3	10,5	10,9	11,1	11,1	11,2

Tracé de la courbe (voir papier millimétré)

▪ PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU GRAPHE $pH = f(v)$

La courbe $pH = f(v)$ est croissante ; elle présente trois parties distinctes :

- $V_B \leq 16 \text{ ml}$ (partie AB), la courbe est presque rectiligne et le pH varie peu lors de l'addition de la solution de NaOH ;
- Pour $V_B \approx 20 \text{ ml}$ (partie BC), on observe un « saut de pH » et la courbe change de concavité
- Le pH varie ensuite faiblement (partie CD), la courbe tendant vers une asymptote horizontale

Pour $V_B = 20 \text{ ml}$, la courbe change de concavité, il existe donc un point d'inflexion dans cette partie de la courbe. Étudions les propriétés de la solution en ce point.

▪ ÉQUIVALENCE

Définition : Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions définies par les coefficients de l'équation de la réaction considérée.



L'équivalence est atteinte lorsque la quantité d'ions OH^- ajoutée est égale à la quantité d'ions H_3O^+ initialement présents dans le bécher. On a :

$$n_{(OH^-)} = n_{(H_3O^+)}$$

Soient respectivement C_A et V_A les concentrations et volume de la solution de HCl introduite et C_B et V_{BE} les concentrations et volume de la solution de $NaOH$ introduite à l'équivalence. On a :

$$n_{(OH^-)} = C_B \cdot V_{BE} \quad ; \quad n_{(H_3O^+)} = C_A \cdot V_A$$

On en déduit de ces deux égalités, la relation d'équivalence :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

pH A L'ÉQUIVALENCE

Étudions la composition de la solution à l'équivalence. Elle contient les ions Na^+ ; Cl^- ; H_3O^+ et OH^- . Les ions Na^+ et Cl^- sont indifférents. Leur conservation s'écrit :

$$[Cl^-]_E = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} \quad \text{et} \quad [Na^+]_E = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

Comme $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \Leftrightarrow [Cl^-]_E = [Na^+]_E$

L'équation d'électro neutralité de la réaction est :

$$[Na^+]_E + [H_3O^+]_E = [Cl^-]_E + [OH^-]_E \Leftrightarrow [H_3O^+]_E = [OH^-]_E \text{ à l'équivalence.}$$

À l'équivalence, la solution est neutre ; son $pH = 7$ à $25^\circ C$

DETERMINATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE

Le point d'équivalence noté E est le point de la courbe $pH = f(V_B)$ tel que $V_B = V_{BE}$. V_{BE} peut être directement déterminé sur le graphe : $pH = 7$; $V_B = V_{BE} \cong 20 \text{ ml}$. On peut donc déterminer le point d'équivalence par la méthode des tangentes :

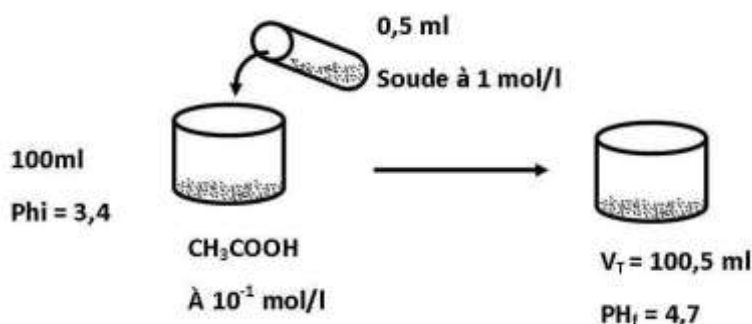
- On trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence ;
- On trace ensuite une parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celle-ci ; son intersection avec la courbe $pH = f(V_B)$ définit le point E.

Remarque : on peut de la même façon étudier une solution de base forte à laquelle on ajoute une solution d'acide fort. Le graphe $pH = f(V)$ est décroissant et l'équivalence est atteinte à $pH=7$. Relation d'équivalence est toujours la même.

3) REACTION ENTRE ACIDE FAIBLE ET BASE FORTE EN SOLUTION AQUEUSE

1. CARACTERISTIQUE DE LA REACTION

1.1- EXPERIENCE



L'addition d'une faible quantité de soude fortement concentrée à une solution d'acide éthanoïque modifie considérablement le pH, le milieu est le siège d'une réaction acido-basique. $\Delta \text{pH} = 1,3$
Les calculs

Nombre de mole d'acide éthanoïque initial :

$$n_A = C_A \cdot V_A = 1 \times 0,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Nombre de mole de soude apporté

$$n_B = C_B \cdot V_B = 1 \times 0,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{pH}_f = 4,7 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,7} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Nombre de mole de OH^- restant :

$$n = C \cdot V_T = 5 \cdot 10^{-10} \times 0,1005 \cong 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

Nombre de mole de OH^- disparus :

$$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-11} \cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Conclusion : Toute la soude apportée a été consommée au cours de la réaction acido-basique.

Conservation de la matière :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]_r$$

Électro neutralité :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{or } [\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{100,5 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{C_A \cdot V_A}{V_T} = \frac{10^{-2} \times 0,1}{0,1005} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_r = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

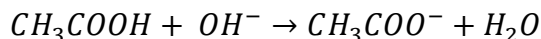
Nombre de mole d'acide restant :

$$n = C \cdot V = 5 \cdot 10^{-3} \times 0,1005 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Conclusion : la réaction est équimolaire.

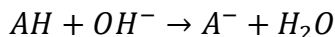
1.3- REACTION :

Au cours de la réaction entre l'acide éthanóïque et la soude, les ions OH^- de la base transforment les molécules d'acides au cours de la réaction en ion éthanóate suivant l'équation bilan ci-après :



1.3- CAS GENERAL

L'addition d'une base forte à un acide faible provoque l'ionisation forcée de l'acide suivant une réaction quasi-totale du type :



Les deux couples acide-base engagés dans cette réaction est :



NB : l'équation-bilan de la réaction acide faible –base forte montre qu'il s'agit de simple transfert de proton entre l'acide et la base.

2. ÉQUIVALENCE ACIDO-BASIQUE

Il y a équivalence acido-basique entre acide faible et base forte lorsque le nombre d'ions OH^- apportés par la base est égale au nombre d'ions H_3O^+ que fournirait l'acide dans une ionisation totale.

RELATION D'EQUIVALENCE

À l'équivalence, on a : $n_{(OH^-)} = n_{(H_3O^+)}$

$$\text{or } n_{(OH^-)} = C_B \cdot V_B \quad \text{et } n_{(H_3O^+)} = C_A \cdot V_A \\ \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

À l'équivalence acido-basique, c'est le plus fort qui impose le pH. Le pH est donc basique.

3. COURBE DE VARIATION DE pH AU COURS D'UNE REACTION ACIDE FAIBLE- BASE FORTE

L'expérience consiste à ajouter à la burette une solution titrée de soude (10^{-2} mol/l) dans une solution d'acide éthanóïque à 10^{-2} mol/l . Un pH-mètre permet de relever les valeurs de pH suivants après chaque addition de soude. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

$V_B (cm^3)$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18,5	19	19,5	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
PH	3,4	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,1	5,4	5,7	5,9	6,1	6,4	8,6	10,4	10,7	10,9	11,1	11,3	11,5	11,6	11,7

Tracer sur un papier millimétré la courbe $pH = f(V_B)$

La détermination du point d'équivalence E se fait similairement par la méthode des tangentes comme dans le cas de base forte et acide fort.

Caractéristiques de la courbe

- Une première partie AB ($0 < V_B \leq 3 \text{ cm}^3$) où le pH croît assez nettement lorsqu'on ajoute la solution de soude : ce domaine correspond à la présence non négligeable d'ions H_3O^+ dus à l'ionisation initiale de l'acide ;

- Une deuxième partie BC ($3\text{cm}^3 \leq V_B \leq 18\text{cm}^3$), où le pH varie peu, la courbe étant quasiment rectiligne ;
- Une troisième partie CD (aux environs de $V_B = 20\text{cm}^3$), où l'on observe une brusque variation de pH, moins importante cependant que pour la solution d'acide chlorhydrique : ce domaine correspond à la brusque accumulation d'ions OH^- qui, initialement ultra minoritaires, deviennent majoritaires ;
- Une quatrième partie DF ($V_B \geq 22\text{cm}^3$), où le pH varie peu, la courbe tendant vers une asymptote horizontale : dans ce domaine, les ions OH^- ajoutés, s'accumulent de sorte que le pH tend vers la solution de NaOH utilisée.

a) **Choix de l'indicateur**

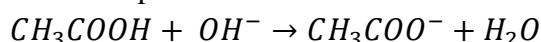
L'indicateur de choix dans un dosage acide faible-base forte est la PP car son domaine de virage encadre le pH à l'équivalence : $8,2 < 8,7 < 9,6$

- Demi-équivalence

À la demi-équivalence, il a été versé en volume V_B de solution de soude tel que :

$$V_B = \frac{V_{BE}}{2}$$

Au point de demi-équivalence, on peut considérer que la moitié de la quantité d'acide éthanóïque introduite au départ a réagi suivant l'équation :



Les concentrations en acide éthanóïque restant et en ions éthanóates formés sont donc égales :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Donc la relation : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ se simplifie à : $\text{pH} = \text{pK}_A$

4) REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FAIBLE EN SOLUTION AQUEUSE

a) **ÉTUDE EXPERIMENTALE**

Dans 20cm^3 d'une solution à 10^{-2}mol/l d'ammoniac, ajoutons une solution à 10^{-2}mol/l d'acide chlorhydrique et prélevons le pH après chaque ajout. Les résultats obtenus sont donnés par le graphe suivant : $\text{pH} = f(V_A)$

Voir papier millimétré

b) **CARACTERISTIQUE DE LA COURBE**

La courbe présente quatre parties distinctes : AB ; BC ; CD et DF. Le pH varie d'abord nettement (AB), puis peu : la courbe est quasi rectiligne (BC) ; la partie (CD) correspond à une brusque variation de pH, tandis que, dans la partie DF, la courbe tend vers une asymptote horizontale. La courbe présente deux points d'inflexion : en E, point d'équivalence, et en K, point de demi-équivalence.

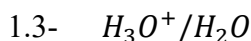
La méthode des tangentes donne :

1.3- À l'équivalence : $V_{AE} \simeq 20\text{ml}$, $\text{pH}_E \simeq 5,7$

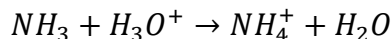
1.3- À la demi-équivalence : $V_{AK} \simeq 10\text{ml}$, $\text{pH}_K \simeq 9,2$

c) NATURE DE LA REACTION

La réaction étudiée fait intervenir deux couples acide/base :



La réaction observée est de la forme :



Les concentrations des différentes espèces sont :

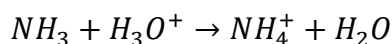
- $[NH_4^+] \simeq [Cl^-] + [OH^-]$ (partie AB)
- $[NH_4^+] + [H_3O^+] \simeq [Cl^-]$

Équivalence

$$n_{(NH_3)} \text{ initialement introduits} = n_{(H_3O^+)} \text{ ajoutés à l'équivalence} \\ \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Le pH à l'équivalence est : pH = 5,7 : la solution est acide.

En effet, la réaction d'équation est :



Étant quasi-totale, on peut considérer que la solution obtenue à l'équivalence est une solution de chlorure d'ammonium de concentration :

$$C = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{AE}}$$

Demi-équivalence

Au point de demi-équivalence, la moitié de la quantité d'ammoniac introduite au départ a été transformée en ion ammonium, donc :

$$[NH_3] = [NH_4^+]$$

Alors la relation $pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ se simplifie à :

$pH = pK_A$

5) SOLUTION TAMPON

a) DEFINITION

Une solution tampon est un mélange équimolaire d'acide faible et de sa base conjuguée.

- Il est insensible à l'addition ;
- Il est insensible à la quantité modérée d'acide ou de base. Son $pH = pK_A$ de l'acide faible.

b) IMPORTANCE

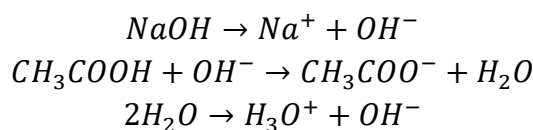
Certaines réactions chimiques ou expérience biochimique nécessitent des pH parfaitement contrôlés, les milieux tampons sont les milieux de choix pour ces expériences.

EXERCICE D'APPLICATION

Quel volume V de soude à 0,1 mol/l faut-il ajouter à 20 cm³ d'acide éthanoïque à 0,1 mol/l pour obtenir une solution de pH = 5,2 ?

Le pK_A de l'acide CH_3COOH est 4,7. Calculer les concentrations des espèces : CH_3COOH ; CH_3COO^- dans le mélange.

Solution



Inventaire des espèces : OH^- ; H_3O^+ ; H_2O ; CH_3COO^- ; CH_3COOH ; Na^+

Calcul des concentrations :

$$\begin{aligned}pH = 5,2 &\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6} M \\[OH^-] &= 1,6 \cdot 10^{-9} M\end{aligned}$$

Électro-neutralité :

$$\begin{aligned}[Na^+] + [H_3O^+] &= [OH^-] + [CH_3COO^-] \\ \text{Or } [Na^+] &= \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T} = \frac{0,1XV}{20+V} \\ [CH_3COO^-] &\cong [Na^+] = \frac{0,1XV}{20+V}\end{aligned}$$

Conservation de la matière :

$$\begin{aligned}[CH_3COOH]_0 &= [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]_r \\ [CH_3COOH]_r &= [CH_3COOH]_0 - [CH_3COO^-] \\ \text{or } [CH_3COOH]_0 &= \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_T} = \frac{0,1X20}{20+V} = \frac{2}{20+V} \\ \Rightarrow [CH_3COOH]_r &= \frac{2}{20+V} - \frac{0,1XV}{20+V} \\ \Rightarrow [CH_3COOH]_r &= \frac{2-0,1V}{20+V}\end{aligned}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,7 + \log \frac{\frac{0,1XV}{20+V}}{\frac{2-0,1V}{20+V}}$$

$$5,2 - 4,7 = \log \frac{0,1XV}{2-0,1V}$$

$$0,5 = \log \frac{0,1XV}{2-0,1V} \Rightarrow \log 10^{0,5} = \log \frac{0,1XV}{2-0,1V}$$

$$10^{0,5} = \frac{0,1XV}{2-0,1V} \Rightarrow 10^{0,5}(2-0,1V) = 0,1XV$$

$$2 \cdot 10^{0,5} - 0,1 \cdot 10^{0,5}V = 0,1V$$

$$2 \cdot 10^{0,5} = V(0,1 \cdot 10^{0,5} + 0,1)$$

$$V = \frac{2 \cdot 10^{0,5}}{0,1 \cdot 10^{0,5} + 0,1} = 15,2 cm^3$$

CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 : NOTION DE STÉRÉOCHIMIE

Définition :

La stéréochimie s'intéresse à la disposition spatiale des atomes au sein d'une molécule. L'étude des molécules dans l'espace montre que les atomes sont alors liés les uns aux autres dans le même ordre, mais que leurs dispositions géométriques sont différentes. D'où l'apparition d'une nouvelle isométrie appelée stéréochimie.

I- CARBONE TETRAEDRIQUE

Un atome de carbone dans une chaîne saturée échange quatre liaisons simples avec les atomes voisins. Ces liaisons sont tournées vers les sommets d'un tétraèdre dont l'atome de carbone occupe le centre. Un tel atome de carbone est dit tétraédrique.

CONVENTION DE CAME

- Un tiret (-) pour une liaison dans le plan
- Triangle allongé plein pour une liaison en avant du plan
- Un triangle allongé hachuré ou en pointillé pour une liaison en arrière du plan



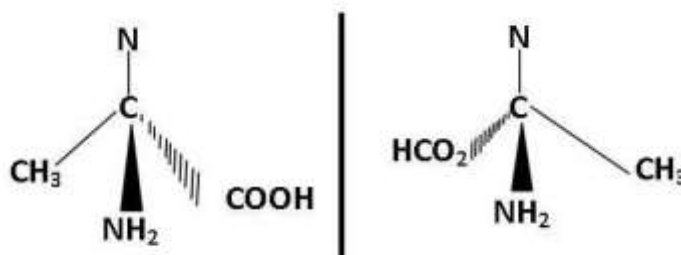
A- CARBONE ASYMETRIQUE - ENANTIOMERE – CHIRALITE

1. **CARBONE ASYMETRIQUE** : un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique qui porte quatre groupes différents ; on le note C^*

Exemple :



2. ÉNANTIOMERIE



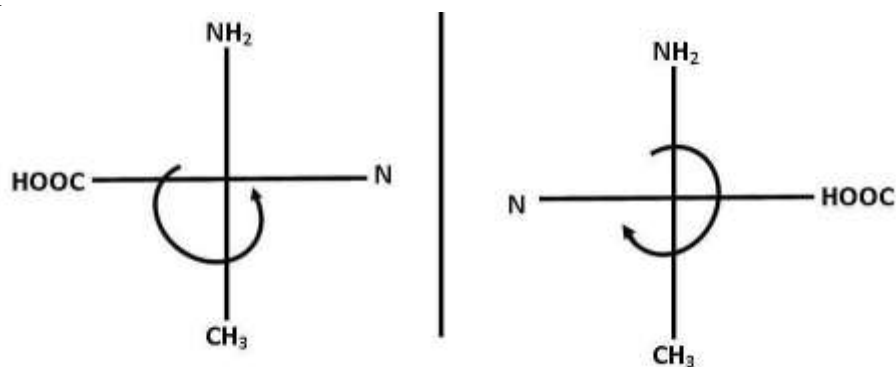
Deux molécules image de l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables sont appelés énantiomères. Les énantiomères se distinguent par leur pouvoir rotatoire.

3. REPRESENTATION DE FISCHER DE DEUX ENANTIOMERES

Considérons la molécule de l'acide amino -2 propénoïque $CH_3 - CHNH_2 - COOH$.

Les deux énantiomères de la molécule peuvent être représentés en Fischer de la manière suivante :

- Les groupements ($COOH$; NH_2 ; CH_3 ; H) sont classés par ordre décroissant de la masse atomique de l'atome lié directement au carbone asymétrique.
Par exemple $N > C > H$;
- Si deux ou plusieurs atomes liés directement au carbone asymétrique sont identiques, alors on applique la règle précédente aux atomes
- On place le substituant le plus léger en arrière du plan et on dessine une flèche qui suit l'ordre de priorité



Si les flèches tournent dans le même sens : c'est un isomère.

Si les flèches tournent en sens inverse : ce sont deux énantiomères

4. Chiralité

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Chaque énantiomère d'un couple est chirale.

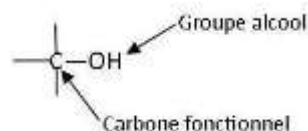
CHAPITRE 2 : LA FONCTION ALCOOL ET SES DÉRIVÉS

Définition :

Un alcool est une molécule organique dans laquelle le groupement hydroxyle (OH) est fixé sur un carbone tétraédrique.

La formule générale des alcools est : $C_nH_{2n+1}OH$

Tous les alcools renferment le groupement :



1- NOMENCLATURE

NOMENCLATURE SYSTEMATIQUE OU OFFICIELLE

Le nom de l'alcool est obtenu à partir de celui de l'hydrocarbure de même enchainement carbonique en remplaçant le « e » final par « ol ».

Exemple : $CH_3 - OH$: méthanol ; $CH_3 - CH_2 - OH$: éthanol

- Lorsque la chaîne est complexe : on recherchera la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction alcool ;
- On numérote la chaîne d'un bout à l'autre en attribuant le plus petit numéro au carbone fonctionnel ;
- On classe dans l'ordre alphabétique devant le nom retenu pour la chaîne tous les greffons ou radicaux suivi de leur numéro de position.

Les radicaux ou greffons sont :

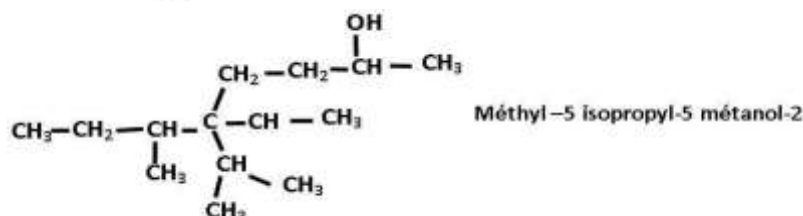
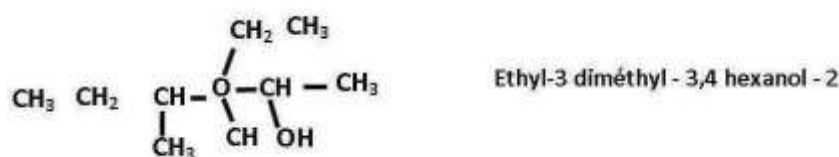
$CH_3 - CH_2 -$: éthyle

$CH_3 -$: méthyle

$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$: propyle

$\begin{array}{c} | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$ Isopropyle Isopropyle.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ butyle.



Exercice à faire à la maison

- Diméthyl -2,4 pentanol- 1
- Hexadecanol -1
- Penyl-2 propanol-2
- Cyclohexanodiol-1,4

1.1. LES DIFFERENTES CLASSES D'ALCOOL

Un alcool est dit :

- Primaire lorsque le carbone fonctionnel est relié à un groupement carboné ;
- Secondaire lorsque le carbone fonctionnel est relié à deux groupements carbonés
- Tertiaire lorsque le carbone fonctionnel est relié à trois groupements carbonés.

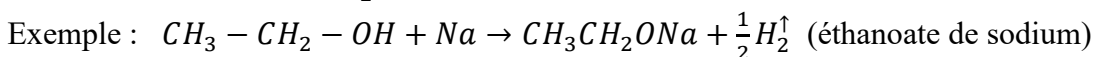
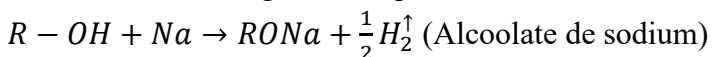
classe	primaire	secondaire	tertiaire
exemple	$CH_3 - CH_2 - OH$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - C - CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad OH \end{array}$
formule générale	$R - CH_2 - OH$	$\begin{array}{c} R_1 - CH - OH \\ \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1 - C - R_3 \\ \\ R_4 \end{array}$

1) LES REACTIONS CHIMIQUES

Les alcools sont plus réactifs par rapport aux hydrocarbures correspondant à cause de la polarisation de la liaison OH.

1.1. REACTION AVEC LE SODIUM

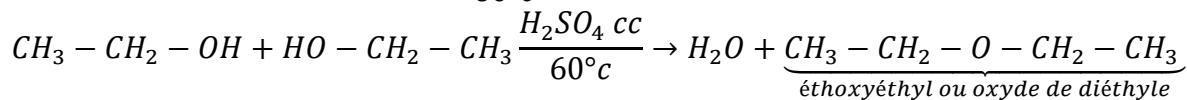
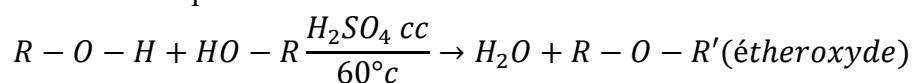
Tous les alcools réagissent en présence de sodium avec un important dégagement gazeux



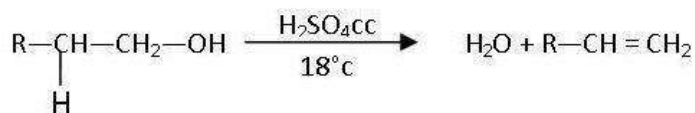
1.2. REACTION DE DESHYDRATATION

1) DESHYDRATATION INTERMOLECULAIRE

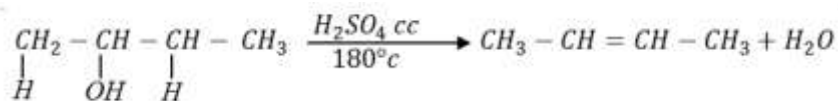
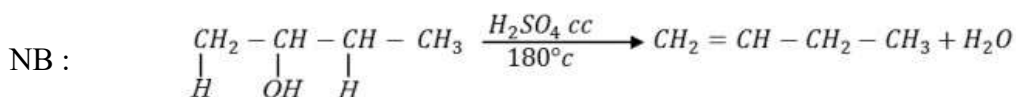
Deux molécules s'associent pour éliminer la molécule d'eau



2) DESHYDRATATION INTERMOLECULAIRE

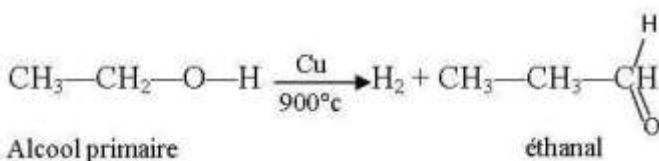
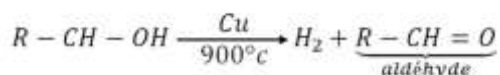


Lorsqu'il y a une double possibilité d'élimination, c'est l'alcène le plus substitué qui est majoritaire dans le mélange. L'alcène le plus substitué est le butène-2, il sera majoritaire dans le mélange.

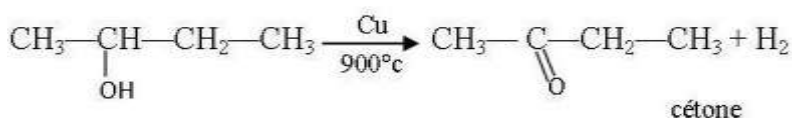


1.3. REACTION DE LA DESHYDROGENATION

C'est l'élimination de H_2 en présence de catalyseur approprié



La déshydrogénation d'un alcool primaire donne un aldéhyde



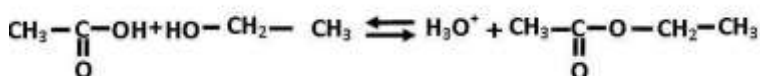
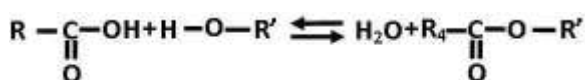
La déshydrogénation d'un alcool secondaire donne une cétone.

Pas de réaction dans une réaction avec un alcool tertiaire car le Carbone fonctionnel ne possède pas un hydrogène actif.

1.4. REACTION D'ESTERIFICATION

C'est une réaction entre un alcool et acide carboxylique

Exemple :

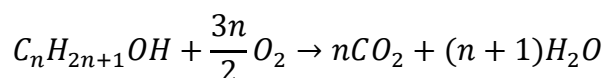


Les esters ont pour formule générale : $\text{R} - \text{COOR}'$

1) REACTION D'OXYDATION

▪ COMBUSTION COMPLETE :

Comme dans les composés organiques, les alcools brûlent dans le dioxygène de l'air suivant l'équation-bilan ci-après :

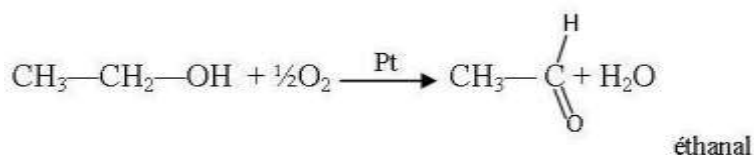


1.5. OXYDATION MENAGEE

Les résultats dépendent de la classe des alcools utilisés.

1) ALCOOL PRIMAIRE

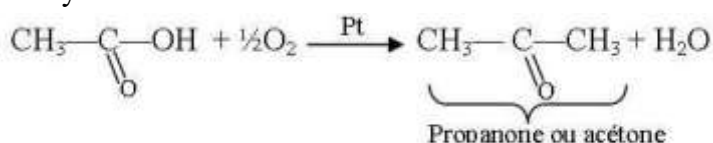
L'oxydation d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde.



L'éthanal s'oxyde à son tour à un acide carboxylique :

2) ALCOOL SECONDAIRE

L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à un cétone

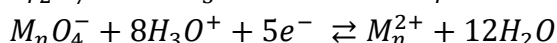
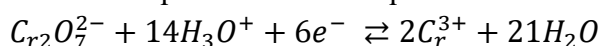


3) ALCOOL TERTIAIRE

Pas de réaction car le carbone fonctionnel n'a pas d'hydrogène actif

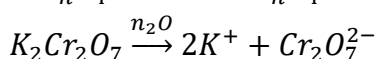
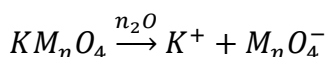
a) ACTIONS DES OXYDANTS DEUX USUELS

Les demi-équations électroniques sont :



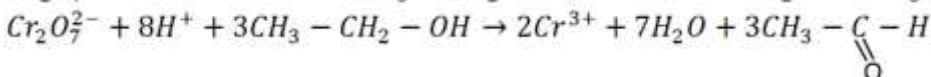
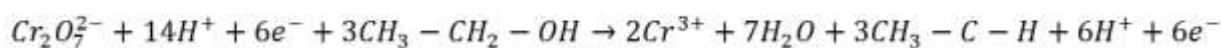
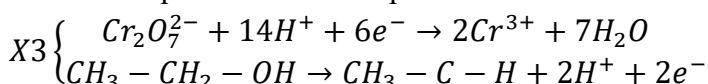
Ils sont au nombre de deux : permanganate de potassium (KMnO_4) et bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Réaction de dissociation avec l'eau



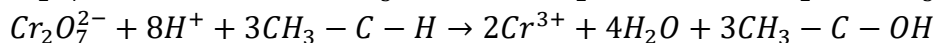
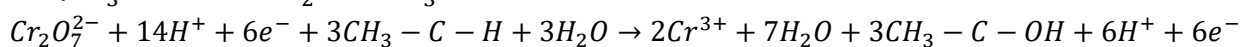
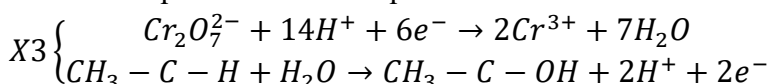
b) ACTION DU BICARBONATE DE POTASSIUM SUR L'ETHANOL

Les demi-équations électroniques sont :



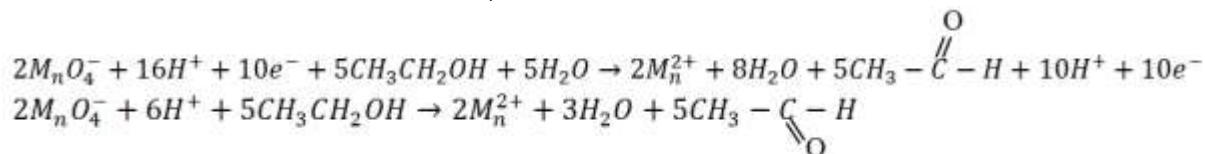
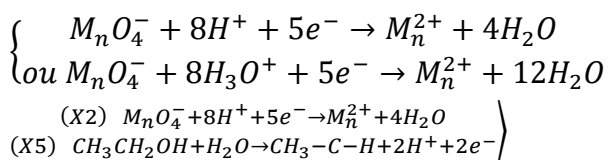
1.3- Action du bicarbonate de potassium sur l'éthanal

Les demi-équations électroniques sont :



1.3- Action de permanganate de potassium sur l'éthanol

La demi-équation redox pour les ions permanganate s'écrit :



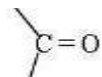
Remarque :

1.3- Si l'oxydant est introduit en défaut dans l'éthanol, on obtient un mélange d'éthanal et acide éthanoïque ;

1.3- Si l'oxydant est introduit en excès, l'éthanol est complètement oxydé en acide éthanoïque.

2. ALDEHYDES ET CETONE

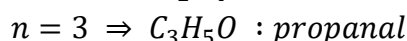
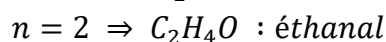
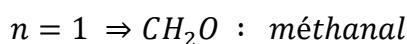
Les aldéhydes et cétones possèdent en commun le groupement carboxyle.



2.1. LES ALDEHYDES :

Ils sont toujours à la fin du composé. Leur formule générale est : $C_n H_{2n} O$

Exemple :

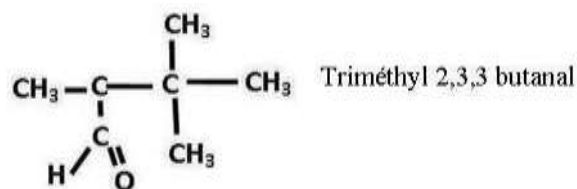
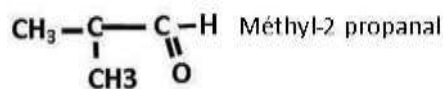


Nomenclature :

Le nom de l'aldéhyde est obtenu à partir de celui de l'hydrocarbure saturé de même enchainement carboné en remplaçant le « e » terminal par le suffixe « al ».

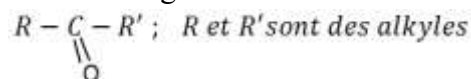
Lorsque la chaîne est complexe, on utilisera une règle de nomenclature voisine de celle des alcools.

Exemple :

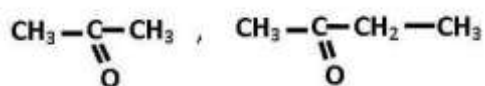


1.2. Cétones

La formule générale des cétones est :



Exemple :

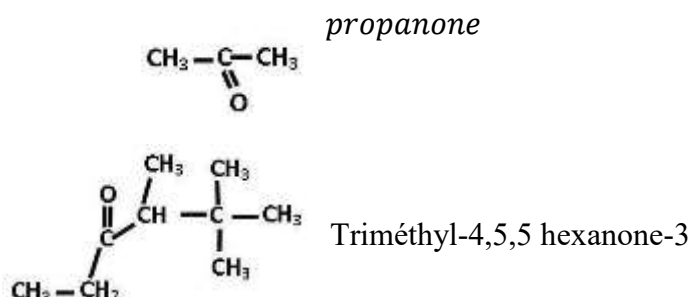


Nomenclature :

Le nom d'un cétone est obtenu à partir de celui de l'hydrocarbure en remplaçant le « e » terminal par le suffixe « one ».

Lorsque la chaîne est complexe, on utilisera une règle de nomenclature voisine de celle des alcools et des aldéhydes.

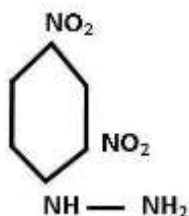
Exemple :



2. TESTS CARACTERISTIQUES DES ALDEHYDES ET DES CETONES

2.1. TEST COMMUN AUX ALDEHYDES ET AUX CETONES

La dinitro-2,4-phénylhydrazine (DNPH)

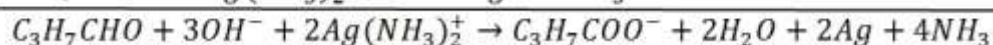
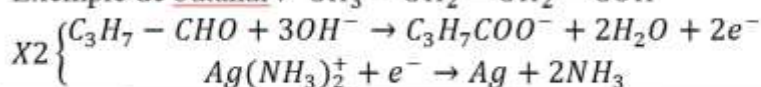


Les aldéhydes et les cétones réagissent en présence de la DNPH en donnant un précipité dont la couleur varie du jaune à l'orange.

2.2. TEST DE DIFFERENCIATION

- Liquueur de Fehling : les aldéhydes réagissent en présence de la liqueur de Fehling en donnant un précipité de couleur rouge-brique ; ce réactif est sans effet sur les cétones.
- Le réactif de Shift : les aldéhydes donnent au réactif de Shift une coloration rose, ce réactif est sans effet sur les cétones.
- Le réactif de Tollens : (test du miroir d'argent ou nitrate d'argent ammoniacal)
Ce réactif donne avec les aldéhydes un dépôt d'argent brillant (c'est la fabrication des miroirs). Ce test est sans effet sur les cétones.

Exemple de butanal : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COH}$

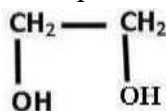


3. LES POLYOLS

Ce sont des composés renfermant plusieurs fonctions alcools.

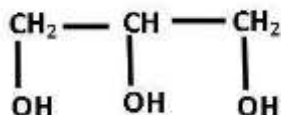
Les diols : ils renferment deux types d'alcools

Exemple de l'éthanediol-1,2



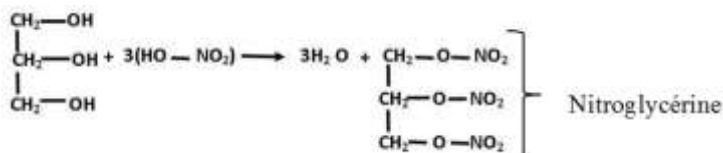
Les triols : ils renferment 3 fonctions d'alcool.

Exemple de propanetriols-1,2,3



3.1. PROPRIETE CHIMIQUES DES TRIOLS

- a) **Action de l'acide nitrique** : les polyols réagissent avec l'acide nitrique pour donner des polynitrosés.



La nitroglycérine est utilisée dans la fabrication des explosifs puissants.

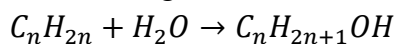
- b) **Action des acides carboxyliques** : il se formera avec les acides carboxyliques des polyesters utilisés dans la fabrication des fibres textiles/synthétiques.

4. PREPARATION DES ALCOOLS

1.3- Le méthanol : $\text{CH}_3 - \text{OH}$: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (carburant)

1.3- L'éthanol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; par hydratation de l'éthène : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

La formule générale est :



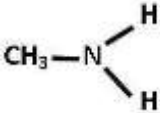
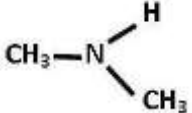
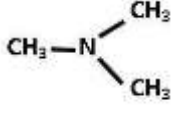
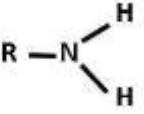
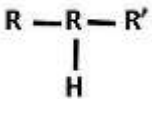
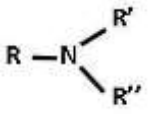
CHAPITRE 3 : AMINES ET AMIDES

A- AMINES

I- INTRODUCTION

Les amines sont les corps obtenus par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule NH_3 par des groupes carbonés, alkyles ou aryle.

1- DIFFERENTES CLASSES D'AMINES

classe	primaire	secondaire	tertiaire
exemple			
formule générale			

2- NOMENCLATURE

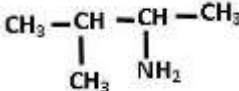
• Amines primaires : $R - NH_2$

Le nom de l'amine s'obtient à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par la terminaison « amine » suivie du numéro de l'atome de carbone porteur du groupe $-NH_2$. La numérotation de la chaîne est telle que cet atome porteur du groupe $-NH_2$ ait le plus petit numéro possible.

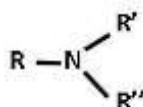
Exemple :

1.3- $CH_3 - NH_2$: méthanamine

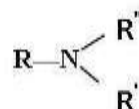
1.3- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$: propanamine-1

1.3-  méthyl-3butanamine-2

On désigne souvent la plus simple des amines aromatiques $\varphi - NH_2$ par son appellation usuelle : *aniline*.



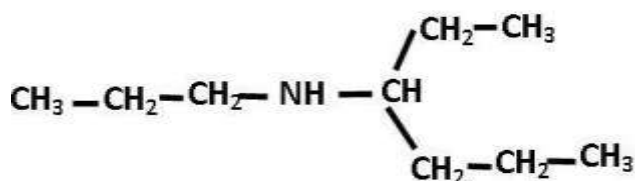
• Amines secondaires et tertiaires : $R - NH - R'$ et



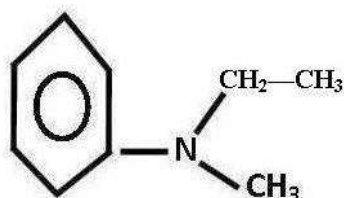
On recherche d'abord celui des groupes R, R' et R'' qui possède la chaîne la plus longue, et l'on forme, à partir de cette chaîne, le nom de l'amine primaire correspondante. Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote, sont mentionnés devant celui de l'amine, précédé de la lettre N pour indiquer qu'ils sont liés à l'atome d'azote.

Exemple :

$CH_3 - NH - CH_3$: N-méthylméthanamine.



la N-propylhexanamine-3

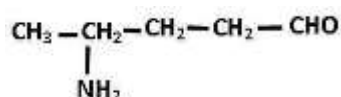


La N-éthyl,N-méthylamine.

Remarque :

Dans le cas d'un corps contenant plusieurs groupes caractéristiques, le groupe -N- peut ne pas être prioritaire. Il est alors considéré comme un substituant de la chaîne et il est nommé **amino**.

Exemple :

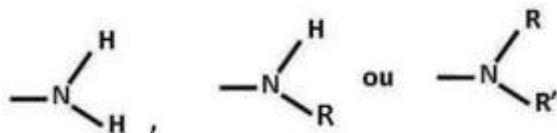


Amino-4pentanal

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$: acide N-éthyl-amino-2 écanoïque

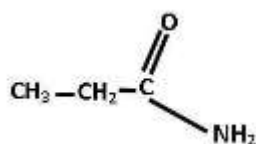
B- LES AMIDES

Les amides dérivent des acides carboxyliques par remplacement du groupe -OH par un groupe :

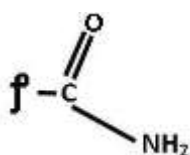
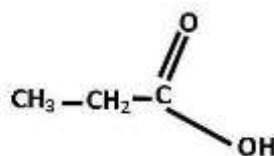


Le nom d'un amide RCONH_2 dérive directement de celui de l'acide correspondant KCO_2H par suppression du mot acide et remplacement de la terminaison ionique par amide

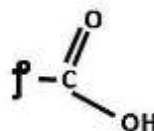
Exemple :



La butamide dérive de l'acide butanoïque

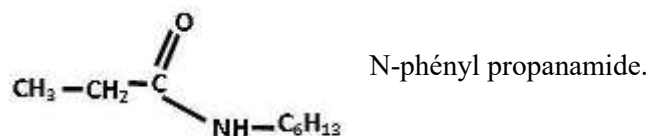


La benzamide dérive de l'acide benzoïque



Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyles ou aryles, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyle ou N-aryle.

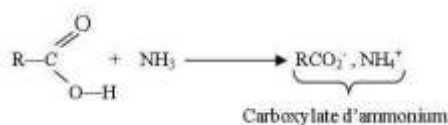
Exemple :



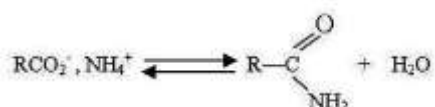
a) Préparation des amides

*déshydratation d'un carboxylate d'ammonium

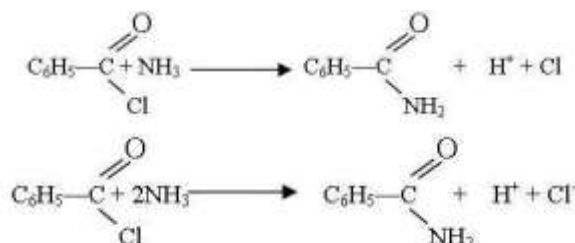
Les amides du type $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ peuvent être préparées à partir de l'acide RCO_2H et de l'ammoniac NH_3 par une réaction de condensation avec élimination d'eau.



Pour passer du carboxylate d'ammonium obtenu à l'amide, il faut chasser une molécule d'eau en chauffant fortement ; le bilan de la réaction est alors :



*Utilisation de chlorure d'acyle



BIBLIOGRAPHIE

- Sciences Physique Chimie Terminale C, E , Edition Nathan ,1989
- Sciences Physiques Chimie Terminale D et C, Collection Eurin-Gie, Edition Hachette 1987,
- Physique Chimie Terminale D, Editions Hatier, 1988

Numéro atomique	4	9,0	
Norm		beryllium	Be
			Symbole (2)
			masse atomique en g.mol ⁻¹ (1)

VII

Notes : (1) base sur le ^{12}C
(2) état physique du corps simple à 25°C et 1,013 bar