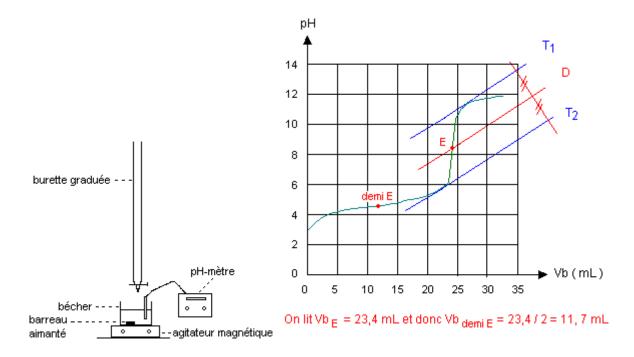
MODULE DE CHIMIE GENERALE



<u>OBJECTIF GENERAL</u> :

Le programme de chimie générale des classes de terminales C et D a pour objectif général de permettre à l'élève d'être capable d'analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acide-base en solution aqueuse.

PROGRAMME

Classe de terminale C	Durée	Classe de terminale D	urée
Solutions aqueuses – notion de pH	4 h	Solutions aqueuses – notion de pH	4 h
Acide fort – Base forte	4 h	Acide fort – Base forte	4 h
Réaction acide fort - base forte	2,5 h	Réaction acide fort - base forte	6 h
Acide faible – base faible	3,5 h	Acide faible – base faible	3,5 h
Notion de couple acide/base classification	6,5 h	Notion de couple acide/base classification	6,5 h
Réactions acido-basiques Solutions tampons	4 h	Réactions acido-basiques Solutions tampons	8 h

 CG_1

SOLUTIONS AQUEUSES NOTION DE pH

1. GENERALITES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

1.1 Préparation

1.1.1 Définition d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse est un mélange constitué du solvant eau et d'une autre substance chimique appelé soluté.

1.1.2 Le solvant eau

Dans les solutions aqueuses, l'eau est l'espèce ultramajoritaire (sa quantité de matière est très élevée) : c'est le solvant.

L'eau est un solvant moléculaire polaire, car les molécules H2O sont polarisées.

1.1.3 Les solutés

Le soluté est la substance chimique que l'on dissout dans le solvant eau. Il peut être sous forme d'un solide ionique ou sous forme d'un composé moléculaire polaire.

Exemples

- composés ioniques : NaCl, BaCl₂, NaOH, KOH, Al₂(SO₄)₃, CuSO₄, NH₄Cl, HCOONa, CH₃COOK, ...
- composés moléculaires polaires :HCl, HBr, H₂SO₄, NH₃, CH₃NH₂, HCOOH, CH₃COOH, CH₂ClCOOH,......

1.2 <u>Le pouvoir solvant de l'eau</u>

1.2.1 Dissolution d'un composé ionique

Lorsque l'on met un solide ionique dans l'eau, il se dissout selon les étapes suivantes :

- La dislocation ou dissociation du solide;
- L'hydratation ou solvatation des ions dissociés ;
- La dispersion des ions hydratés.

L'ensemble de ce processus se traduit par une réaction chimique considérée, généralement, totale dans les solutions non saturées .L'eau intervient dans ce processus comme simple solvant.

Exemples d'équations bilans de dissolution :

$$NaCl_{(sloide)} \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$
; $Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

1.2.2 Dissolution d'un composé moléculaire polaire

Lors de la dissolution d'un composé moléculaire polaire, les étapes sont :

L'ionisation du soluté suivie de l'hydratation et de la dispersion des ions formés.

L'ensemble de ce processus peut se traduire par une réaction chimique totale ou partielle selon le soluté.

L'eau intervient, dans ce processus, à la fois comme réactif et solvant.

Exemples d'équations bilans :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
; $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$

1.2.3 Conclusion

- le pouvoir solvant de l'eau consiste à <u>disloquer</u> ou à <u>ioniser</u> un soluté ensuite à <u>hydrater</u> ou <u>solvater</u> et <u>disperser</u> les ions obtenus.
- La solution aqueuse obtenue contient des ions : elle conduit le courant électrique.

- La solution aqueuse obtenue est électriquement neutre : elle contient autant de charges positives (q+) que de charges négatives (q-).
Equation d'électroneutralité : $n(q+) = n(q-)$.

Remarque

Lorsque la solution conduit très faiblement le courant électrique, elle est dite moléculaire.

Exemple: eau sucrée = eau + saccharose

1.3 Caractéristiques d'une solution aqueuse

1.3.1 Concentration c d'une solution

La concentration c d'une solution est égale à la quantité de matière de soluté dissoute par litre de solution.

Notation: $c = \frac{n(solut\hat{e})}{V(solution)}$

Unité: mol.L-1

Elle renseigne sur la façon dont la solution a été préparée.

Remarque : V(solution) = V(eau) : car, généralement, le volume du soluté est négligeable.

ACTIVITE CG101 Concentration C d'une solution

Calculer les concentrations des solutions ci-dessous lorsque l'on dissout :

- 1. $n_1 = 5.10^{-2}$ mol de CuSO₄ dans $V_1 = 500$ ml d'eau.
- 2. $m_2 = 4,17$ g de BaCl₂ dans $V_2 = 250$ mL d'eau.
- 3. V = 392 mL de gaz HCI dans $V_3 = 800 \text{ mL}$ d'eau.

On donne le volume molaire $V_m = 24,5 \text{ L.mol}^{-1}$.

1.3.2 Concentration d'une espèce en solution

C'est le quotient de la quantité de matière n(A) de l'espèce chimique A, effectivement présente dans la solution, par le volume de la solution.

Notation:

 $[A] = \frac{n(A)}{V(solution)}$

Unité : mol.L-1

Remarque: - c et [A] sont appelées concentrations molaires volumiques.

- Il existe aussi les concentrations massiques, utilisées pour les solutés et exprimées en g.L-1.

1.3.3 Dilution d'une solution aqueuse

Diluer une solution aqueuse, c'est diminuer sa concentration molaire c par ajout :

- D'eau pour la dilution simple ;
- D'une autre solution pour une dilution par mélange.

Il y a conservation de la quantité de matière du soluté au cours d'une dilution simple ou d'une dilution par des mélanges de compositions différentes.

On appelle coefficient ou facteur de dilution k ; le nombre de fois dont la solution initiale a été diluée.

Expression:
$$k = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$$
 car $C_iV_i = C_fV_f = n(\text{solut\'e})$.

ACTIVITE CG 102 Préparation d'une solution aqueuse

On dispose des produits chimiques et du matériel ci-dessous :

Sulfate de zinc ; eau distillée ; fioles jaugées 250 mL et 500mL ; pipette jaugés 10mL et 20mL ; agitateur ; spatule balance électronique et divers béchers.

- 1. On désire préparer une solution S_1 de concentration $C_1 = 0.5$ mol. L^{-1} :
 - 1.1. Calculer la masse m_1 de sulfate de zinc à peser pour préparer $V_1 = 250 \text{mL}$ de solution S_1 .
 - **1.2.** Décrire le protocole expérimental (liste du matériel et démarche).
- 2. On veut préparer à partir de S_1 une solution S_2 de concentration $C_2 = 2,5.10^{-2}$ mol. L^{-1} et de volume total $V_2 = 500$ mL.
 - **2.1.** En utilisant la conservation de la quantité de matière du soluté trouver le volume V₃ de la solution S₁ à prélever.
 - **2.2.** Décrire le protocole expérimental.

1.4 Produit ionique de l'eau

1.4.1 Conductibilité électrique de l'eau

L'eau pure conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions en très faible quantité. Ces ions sont :

- Les ions hydronium H₃O⁺;
- Les ions hydroxyde OH⁻.

1.4.2 Autoprotolyse de l'eau

Les ion H₃O⁺ et OH⁻ présents dans l'eau pure, proviennent de la réaction entre les molécules d'eau qui conduit à un équilibre chimique appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau dont l'équation est :

$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$
.

Remarque: Cet équilibre coexiste avec tout autre réaction d'un soluté dans l'eau.

1.4.3 Définition du produit ionique de l'eau

Le produit ionique de l'eau est la constante, à température donnée, notée Ke définie par :

```
Ke = [H_3O^+]x[OH^-]
```

- Ke n'a pas d'unité mais [H₃O⁺] et [OH⁻] sont en mol.L⁻¹.
- Ke dépend de la température et augmente avec elle :

```
Exemples: à 0°C Ke = 1,1.10<sup>-15</sup> ; à 25°C Ke = 10^{-14} ; à 100°C Ke = 5,5.10<sup>-13</sup>. On note pKe = -\logKe soit Ke = 10^{-pKe}. Exemples: à 25°C pKe = 14.
```

ACTIVITE CG103 Mélange de solutions

On mélange une solution S_1 de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration C_1 = 0,1 mol. L^{-1} et de volume V_1 = 300 mL avec une solution S_2 de nitrate de sodium $NaNO_3$ de concentration C_2 = 0,2 mol. L^{-1} et de volume V_2 = 20 mL et l'on complète le volume total à V = 1L avec de l'eau distillée.

- 1. Calculer les nouvelles concentrations C'1 et C'2 des solutés dans ce mélange.
- 2. Ecrire les équations –bilan des réactions de dissociation des composés ioniques.
- 3. Identifier tous les ions présents dans le mélange.
- 4. Calculer les concentrations molaires de ces ions.
- 5. Vérifier que le mélange est électriquement neutre et écrire l'équation d'électroneutralité.

2 NOTION DE pH

2.1 Relation de définition

Le pH d'une solution aqueuse est donné par la relation : $pH = -log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} mol.L^{-1}$. C'est une grandeur positive.

A température donnée : $0 \le pH \le pKe$.

Exemple : à 25°C $0 \le pH \le 14$

ACTIVITE CG104 Calcul des pH

On dispose de quatre solutions aqueuses S₁, S₂, S₃ et S₄ préparées au laboratoire à 25°C telles que :

```
- pour S_1: [H_3O^+] = 2,5.10^{-3} \text{mol.L}^{-1};
- pour S_2: [OH^-] = 5.10^{-8} \text{mol.L}^{-1};
```

- pour S_3 : pH = 4,8;

- pour S_4 : 50 cm³ de cette solution contiennent 3,0.10⁻⁵ mol d'ions H_3O^+ .

Calculer les pH de ces solutions et classez-les par ordre croissant de leur pH.

2.2 <u>Détermination du pH</u>

On détermine le pH d'une solution aqueuse :

- De façon approchée par les indicateurs colorés et le papier-pH;
- De façon précise par le pH-mètre.

ACTIVITE CG105 Détermination du pH par les indicateurs Colorés

On désire déterminer un encadrement aussi précis que possible du pH d'une solution aqueuse S. Pour cela, on introduit un même volume de S dans quatre tubes à essai puis on y ajoute deux gouttes d'un indicateur coloré. On obtient le tableau ci-dessous:

Tube	1	2	3	4
Indicateur coloré	Phénolphtaléine	Hélianthine	Bleu de Bromothymol	Vert de Bromocrésol.
Couleur	Incolore	jaune	jaune	Bleu

En vous aidant du tableau des indicateurs colorés, interpréter chaque résultat puis en déduire l'encadrement du pH de la solution S.

ACTIVITE CG106: Précision d'une mesure

Un pH-mètre, utilisé au laboratoire de chimie donne la valeur du pH d'une solution aqueuse à Δ pH = 0,1 unité près.

1. Calculer l'erreur relative a_r (ou précision) sur la concentration des ions hydronium sachant que

$$a_{\rm r} \; = \; \frac{\Delta [H_3 {\rm O}^+]}{[H_3 {\rm O}^+]} \quad = 2{,}3\Delta p H. \label{eq:ar}$$

- 2. Le pH-mètre indique la valeur pH = 5.4.
- 2.1 Déterminer l'incertitude absolue $\Delta[H_3O^+]$.
- 2.2 En déduire les deux valeurs limites de [H₃O⁺]
- 3. Quelle sera la précision et les deux valeurs limites de $[H_3O^+]$ pour pH = 5,4 si Δ pH = 0,01 ?

2.3 Classification des solutions aqueuses

2.3.1 Solution acide

C'est une solution pour laquelle pH < $\frac{1}{2}$ pKe soit [H₃O⁺] > [OH⁻] A 25°C pH < 7

Exemples de solutions acides : solution de HCl; HBr; HNO3; HCOOH; NH4Cl; CH3COOH...

2.3.2 Solution neutre

C'est une solution pour laquelle $pH = \frac{1}{2}pKe$ soit $[H_3O^+] = [OH^-]$ A 25°C pH = 7

Exemples de solutions neutres : solution de NaCl ; KCl ;AgNO₃ ; CuSO₄ ; Al₂(SO₄)₃ ; CaCl₂...

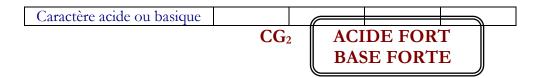
2.3.3 Solution basique

C'est une solution pour laquelle $pH > \frac{1}{2}pKe$ soit $[OH^-] > [H_3O^+]$ A 25°C pH > 7

Exemples de solutions basiques : solution de KOH; NaOH; NH3; C2H5ONa; CH3NH2; CH3COONa...

ACTIVITE CG107 pH et température

Solution	1	II	III	1 V
Température (C°)	10	30	50	80
$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	7,9.10-8		1,3.10 ⁻⁷	
[OH] (mol.L ⁻¹)	3,8.10-8	1,5.10 ⁻⁷		
рН		7,0		6,0
Ke			5,46.10 ⁻⁷	
pKe				12,6
¹⁄₂ pKe				



NOTION D'ACIDE FORT

1.1 Solution aqueuse d'acide chlorhydrique

1.1.1 Préparation

On obtient une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en faisant dissoudre dans l'eau, du chlorure d'hydrogène gazeux HCl.

En effet, le gaz HCl est très soluble dans l'eau :

Exemple à 0°C un seul litre d'eau peut dissoudre 526 litres de gaz HCl.

La réaction de dissolution est très vive (expérience du jet d'eau) et elle est exothermique.

La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle contient des ions.

Ces ions sont : les ions chlorure Cl⁻ et les ions hydronium H₃O⁺.

1.1.2 Identification des ions majoritaires

Les ions Cl⁻:

Par l'action d'une solution de nitrate d'argent (NO₃, Ag⁺) sur la solution d'acide chlorhydrique on obtient un précipité blanc de AgCl qui noircit à la lumière.

Equation - bilan :
$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

Les ions H_3O^+ :

- Par la mesure du pH : pH $< \frac{1}{2}$ pKe donc elle est acide.

Exemple: Avec le bleu de bromothymol la solution vire au jaune.

- Par l'action de la solution sur certains métaux (fer, zinc, aluminium) qui provoque un dégagement de dihydrogène.

Exemple:
$$Zn + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

1.1.3 Nature de la réaction

La réaction de HCl gazeux avec l'eau est totale.

Equation bilan:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Bilan des espèces dans la solution :

- Espèces majoritaires : H₃O⁺ ; Cl⁻ ;

- Espèce ultraminoritaire : OH⁻;

- Solvant : H₂O.

ACTIVITE CG201

On dissout $n_0 = 10^{-2}$ mol de HCI gazeux dans V = 1L d'eau pure. La mesure du pH de la solution obtenue donne la valeur 2.

- 1. Déterminer tous les ions présents dans cette solution.
- 2. Calculer leurs concentrations molaires en exploitant les valeurs du pH et du produit ionique de l'eau ainsi que l'équation d'électroneutralité.
- 3. En utilisant la conservation de la matière du soluté, montrer que toutes les molécules HCl ont été ionisées

1.2 Définitions

1.2.1 Acide fort

Un acide fort est une espèce chimique qui <u>réagit totalement</u> avec l'eau en produisant des ions hydronium H_3O^+ .

1.2.2 Monoacide fort

C'est un acide fort qui engendre une mole d'ions H₃O⁺ par mole de soluté en réagissant avec l'eau.

Exemples:

HCl : acide chlorhydrique HBr : acide bromhydrique HNO₃ : acide nitrique HCl + H₂O \longrightarrow H₃O⁺ + Cl⁻ HBr + H₂O \longrightarrow H₃O⁺ + Br⁻ HNO₃ + H₂O \longrightarrow H₃O⁺ + NO₃⁻.

1.2.3 Diacide fort

C'est un acide fort qui engendre deux moles d'ions H₃O⁺ par mole de soluté en réagissant avec l'eau.

Exemple:

 H_2SO_4 acide sulfurique $H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^2$.

1.3 pH d'une solution d'acide fort

1.3.1 Cas d'un monoacide fort

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H_3O^+] \\ &\quad \text{Or} \quad [H_3O^+] = C_A \quad \text{alors} \end{aligned} \qquad \boxed{ \begin{aligned} \textbf{pH} &= -\log\textbf{C}_A \end{aligned}} \; : \quad C_A \text{ est la concentration de la solution.}$$

1.3.2 Cas d'un diacide fort

$$pH = -\log[H_3O^+] \\ Or \ [H_3O^+] = 2C_A \quad alors \quad \boxed{pH = -\log(2C_A)} \ : \ C_A \ est \ la \ concentration \ de \ la \ solution$$

1.3.3 pH et dilution

Le pH d'une solution d'acide augmente au cours de la dilution.

Le pH d'une solution d'acide fort augmente d'une unité lorsque la solution est diluée 10 fois.

Si
$$C'_A = \frac{C_A}{10}$$
 alors $pH' = pH + 1$ soit $\Delta pH = 1$: variation du pH.

Remarque : Lorsqu'une solution est trop diluée $(C_A < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1})$ les relations ci-dessus ne peuvent plus être utilisées, car, on ne peut plus négliger les ions H_3O^+ apportés par l'eau.

ACTIVITE CG202

Le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $C_A = 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ est égal à 2 à 25°C.

- 1. Montrer que l'acide nitrique est un monoacide fort. Ecrire son équation de dissolution.
- 2. Calculer les concentrations molaires de tous les ions de cette solution. Classer-les en espèces majoritaires et ultraminoritaires.
- 3. On dilue cette solution au dixième :
- 3.1 Calculer le pH de la nouvelle solution noté pH'
- 3.2 En comparant les deux valeurs du pH' en déduire sur le pH d'une solution de monoacide fort.
- 3.3 Quelle est la valeur limite du pH pour une dilution à l'infini?

2. NOTION DE BASE FORTE

2.1 Solution aqueuse hydroxyde de sodium

2.1.1 Préparation

On obtient une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en faisant dissoudre dans l'eau, des cristaux solides blancs d'hydroxyde de sodium ou soude de formule statistique NaOH.

En effet, NaOH solide est très soluble dans l'eau :

Exemple à 25°C un seul litre d'eau peut dissoudre 1080g de solide.

La réaction de dissolution est rapide et exothermique.

La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle contient des ions.

Ces ions sont : les ions hydroxyde OH et les ions sodium Na ..

2.1.2 Identification des ions majoritaires

Les ions Na⁺:

Par le test à la flamme : on obtient une flamme jaune caractéristique de l'élément sodium.

Les ions OH⁻:

- Par la mesure du pH : pH $> \frac{1}{2}$ pKe donc la solution est basique.

Exemple: Avec le bleu de bromothymol la solution vire au jaune.

- Par la formation de précipités d'hydroxydes métalliques en présence de certains cations métalliques (Cu²+; Zn²+; Fe³+; Fe²+;....).

Exemple: $Cu^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Cu(OH)_2$: précipité bleu d'hydroxyde de cuivre II.

2.1.3 Nature de la réaction

La réaction de NaOH solide avec l'eau est totale.

Equation bilan:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
.

Bilan des espèces dans la solution :

- Espèces majoritaires : Na⁺ et OH⁻;
- Espèce ultraminoritaire : H₃O⁺;
- Solvant : H₂O.

ACTIVITE CG203

On dissout $m_0 = 80$ mg de solide NaOH dans V = 200 mL d'eau distillée. Le pH de la solution obtenue est égal à 12.

- 1. Calculer la quantité de mole n₀ de NaOH dissous
- 2. Faire l'inventaire de tous les ions présents dans cette solution.
- 3. Calculer leurs concentrations molaires en exploitant les valeurs du pH et du produit ionique de l'eau ainsi que l'équation d'électroneutralité.
- 4. En utilisant la conservation de la matière du soluté, montrer que tous les cristaux NaOH ont été dissociés.

2.2 <u>Définitions</u>

2.2.1 Base forte

Une base foret est une espèce chimique qui <u>réagit totalement</u> dans l'eau en produisant des ions hydroxyde OH⁻.

2.2.2 Monobase forte

C'est une base forte qui engendre une mole d'ions OH par mole de soluté en réagissant dans l'eau.

Exemples:

NaOH : hydroxyde de sodium KOH : hydroxyde de potassium KOH : hydroxyde de potassium KOH : KOH : hydroxyde de potassium KOH $\longrightarrow K^+ + OH^ \downarrow$ $C_2H_5ONa : \acute{e}thanolate de sodium <math>C_2H_5O^- + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + OH^-$

2.2.3 Dibase forte

C'est une base forte qui engendre deux moles d'ions OH par mole de soluté en réagissant dans l'eau.

Exemple:

 $Ca(OH)_2$ hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$.

2.3 pH d'une solution de base forte

2.3.1 Cas d'une monobase forte

 $pH = -\log[H_3O^+] = pKe + \log[OH^-]$ d'après le produit ionique de l'eau ;

Or
$$[OH^{-}] = C_B$$
 alors $pH = pKe + logC_B$: C_B est la concentration de la solution.

2.3.2 Cas d'un diacide fort

 $pH = -\log[H_3O^+] = pKe + \log[OH^-]$ d'après le produit ionique de l'eau;

Or
$$[OH^{-}] = 2C_B$$
 alors $pH = pKe + log(2C_B)$: C_B est la concentration de la solution

2.3.3 pH et dilution

Le pH d'une solution de base diminue au cours de la dilution.

Le pH d'une solution de base forte diminue d'une unité lorsque la solution est diluée 10 fois.

Si
$$C'_B = \frac{C_B}{10}$$
 alors pH' = pH - 1 soit Δ pH = -1 : variation du pH.

Remarque : Lorsqu'une solution est trop diluée $(C_B < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1})$ les relations ci-dessus ne peuvent plus être utilisées, car, on ne peut plus négliger les ions OH^- apportés par l'eau.

ACTIVITE CG204

Une solution d'éthanolate de sodium C_2H_4ONa de concentration $C_B = 10^{-2}$ mol. L^{-1} a un pH égal à 12 à 25°C.

- 1. Montrer que l'éthanolate de sodium est une monobase forte.
- 2. Ecrire les équations —bilan des réactions qui accompagnent sa mise en solution.
- 3. Comment peut-on mettre en évidence la présentes dans ions sodium ?
- 4. Faire le bilan des espèces présentes dans, la solution et calculer leurs concentrations molaires. Classer-les en espèces majoritaires et ultraminoritaires.
- 5. On dilue la solution précédente dix fois :
- 5.1 Calculer le pH de la nouvelle solution noté pH'
- 5.2 En comparent les deux valeur du pH, en déduire l'effet de la dilution sur le pH d'une solution de monobase forte.
- 5.3 Quelle est la valeur limite du pH pour une dilution à l'infini?



1. ACIDE FAIBLE

1.1 Solution aqueuse d'acide éthanoïque

1.1.1 Acide éthanoïque pur

A température ordinaire et sous la pression atmosphérique normale, l'acide éthanoïque pur est un liquide incolore à odeur de vinaigre.

Ce liquide ne conduit pas le courant électrique : il est formé de molécules de formule CH3COOH

1.1.2 Dissolution

La solution aqueuse d'acide éthanoïque est limpide et incolore . Elle conduit le courant électrique : elle contient des ions.

1.1.3 Etude quantitative

A 25°C, le pH d'une solution d'acide éthanoïque est toujours inférieur à 7 : elle est acide.

A concentrations égales et pour le même volume, une solution d'acide éthanoïque contient moins d'ions H_3O^+ qu'une solution d'acide chlorhydrique : l'acide éthanoïque est un <u>acide faible</u>.

ACTIVITE CG301

On prépare une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ le pH de cette solution est égal à 3,4.

- 1. Sachant que la solution contient les ions H₃O⁺, OH⁻ et CH₃COO⁻ calculer leurs concentrations molaires.
- 2. En utilisant la conservation de la matière du soluté, calculer la concentration des molécules **CH3COOH** qui n'ont pas réagi. Que peut-on dire de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau?
- 3. Classer les espèces présentes dans cette solution en espèces majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.
- **4.** Comparer le pH de cette solution et −logC_A. Qu'aurait-on obtenu pour un monoacide fort comme HCl ? Comment qualifier alors l'acide CH₃COOH .

1.2 Généralisation

1.2.1 Définition d'un acide faible

Un acide faible est une espèce chimique qui <u>réagit partiellement</u> dans l'eau en produisant des ions hydronium H_3O^+ .

Cette réaction conduit à un équilibre chimique.

Pour une concentration C_A donnée : $pH < -log C_A$ soit $[H_3O^+] < C_A$.

Exemples d'équations-bilan : $CH_3COOH + H_2O \longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$. $NH_4^+ + H_2O \longleftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

1.2.2 Quelques exemples d'acides faibles

Acides faibles moléculaires AH:

CH₃COOH acide éthanoïque

HCOOH acide méthanoïque

ClCH₂COOH acide monochloroéthanoïque

C₆H₅COOH acide benzoïque

CH₃CHBrCOOH acide 2 - bromopropananoïque

Acides faibles ioniques BH+:

NH₄⁺ ion ammonium

CH₃NH₃⁺ ion méthylammonium

C₂H₅NH₃⁺ ion éthylammonium

CH₃ – NH₂⁺ – CH₃ ion diméthylammonium

Remarque:

Les acides faibles ioniques BH⁺ sont apportés par des composés ioniques de type BHCl dont la dissociation est totale dans l'eau :

BHCl (solide)
$$\xrightarrow{\text{eau}}$$
 BH⁺ + Cl⁻. Réaction totale

1.2.3 Rapport ou pourcentage d'ionisation

Le rapport ou pourcentage d'ionisation est exclusivement défini pour les espèces moléculaires de type AH ou B.

Il est égal au quotient de la quantité de matière de molécules ionisées par la quantité de matière initiale de molécules. On le note R ou α .

Expression:
$$\alpha = \frac{[A^{-}]}{C_A} \times 100$$
 avec $C_A = [AH] + [A^{-}]$

2. BASE FAIBLE

2.1 Solution aqueuse d'éthanoate de sodium

2.1.1 Ethanoate de sodium pur

L'éthanoate de sodium pur est un solide ionique blanc de formule statistique CH₃COONa . Comme tous les solides ioniques, il ne conduit pas le courant électrique.

2.1.2 Dissolution

L'éthanoate de sodium solide se dissocie totalement dans l'eau.

$$CH_3COONa$$
 (solide) $\longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$: réaction totale.

La solution aqueuse obtenue est incolore et inodore.

Elle conduit le courant électrique.

2.1.3 Etude quantitative

A 25°C, le pH d'une solution d'éthanoate de sodium est toujours supérieur à 7 : elle est basique.

La propriété basique de cette solution est due aux ions éthanoate CH₃COO⁻.

A concentrations égales et pour le même volume, une solution d'éthanoate de sodium contient moins d'ions OH⁻ qu'une solution d'hydroxyde de sodium : l'éthanoate de sodium est une <u>base faible</u>.

ACTIVITE CG302

On prépare une solution aqueuse d'éthanoate de sodium en dissolvant une masse m = 205 mg de solide dans V = 250 mL d'eau pure. La mesure du pH de cette solution donne la valeur 8.

- 1. Calculer la concentration molaire C_B de cette solution.
- 2. Calculer les concentrations molaires de tous les ions présents dans la solution.
- 3. En utilisant la conservation de la matière du soluté, calculer la concentration des molécules CH₃COOH formées. Que peut-on dire de la réaction des ions CH₃COO⁻ avec l'eau ?
- 4. Classer les espèces présentes dans cette solution en espèces majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.
- 5. Comparer le pH de cette solution à 14 + logC_B. Qu'aurait-on obtenu pour une monobase forte comme NaOH ? comment peut-on alors qualifier la base CH₃COO⁻?

On donne en g.mol⁻¹ : $M_{Na} = 23$; $M_O = 16$; $M_H = 1$

2.2 Généralisation

2.2.1 Définition d'une base faible

Une base faible est une espèce chimique qui <u>réagit partiellement</u> avec l'eau en produisant des ions hydroxyde OH -.

Cette réaction conduit à un équilibre chimique.

Pour une concentration C_B donnée : $pH < pKe + logC_B$ soit $[OH^-] < C_B$.

Exemple d'équation-bilan : $CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^-$.

2.2.2 Quelques exemples d'acides faibles

Bases faibles moléculaires B:

NH₃ ammoniaque

CH₃NH₂ méthylamine ou méthanamine

C₂H₅NH₂ éthylamine ou éthanamine

CH₃ – NH – CH₃ diméthylamine

Acides faibles ioniques A:

CH₃COO⁻ ion éthanoate

HCOO ion méthanoate

ClCH₂COO ion monochloroéthanoate

C₆H₅COO ion benzoate

2.2.3 Pourcentage de transformation d'ions en molécules

Le rapport ou pourcentage de transformation des ions en molécules est exclusivement défini pour les réactifs ioniques de type **A**⁻ **ou BH**⁺ .

Il est égal au quotient de la quantité de matière de molécules formées par la quantité de matière initiale d'ions.

Expression:
$$R = \frac{[AH]}{C_B} \times 100$$
 avec $C_B = [AH] + [A^-]$

ACTIVITE CG303

On prépare au laboratoire 4 solutions de même concentration C = 10⁻² mol.L⁻¹.

A: solution de soude (ou hydroxyde de sodium)

B: solution de chlorure d'ammonium

C: solution de chlorure de sodium

D: solution d'ammoniac

On remplit 4 flacons avec ces solutions et on les numérote de 1 à 4 arbitrairement.

1. Pour identifier le contenu de chaque flacon, on mesure le pH de la solution qu'il contient. Les résultats sont regroupés dans un tableau.

Flacon N°	1	2	3	4
рН	7	10,6	12	5,6
solution				

Compléter le tableau en attribuant une lettre à chaque flacon. Expliquer votre raisonnement en écrivant si cela est nécessaire des équations chimiques et justifier pour chaque solution l'ordre de grandeur du pH mesuré.

- 2. On s'intéresse au flacon
- 2.1 Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
- 2.2 Classer ses espèces en majoritaires, minoritaires, et ultraminoritaires.
- 3. Calculer le pourcentage à d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac.
- 4. On dilue 10 fois la solution du flacon N°4, le pH est alors égal à 6,1.
- 4.1 Montrer que la variation du pH confirme le caractère acide faible du chlorure d'ammonium.
- 4.2Quelle est la nouvelle valeur du pourcentage α' d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac ?
- 4.3 Comparer α et α', quel est l'effet de la dilution sur la quantité des molécules d'ammoniac formées ?

ACTIVITE CG304

- 1. **A 25°C**, on désire préparer une solution aqueuse S d'ammoniac de **pH = 11** par dilution d'une solution S_1 vendue dans le commerce.
- 1.1 Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac NH₃.
- 1.2 Calculer les concentrations molaires des diverses espèces de cette solution.
- 1.3 Déterminer la concentration molaire de la solution S.
- 2. La solution du commerce S_1 a une masse volumique $a = 890g.1^{-1}$ et contient r = 34% en masse d'ammoniac pur.
- 2.1 Calculer la concentration molaire C_1 , de la solution S_1 , en ammoniac pur.
- 2.2 Quel volume de S₁ faut-il utiliser pour préparer un litre de la solution S précédemment utilisée?

<u>Données</u>: en g.mol⁻¹: $M_H = 14$; $M_H = 1$

CG_4

COUPLES ACIDE/BASE CLASSIFICATION

1. NOTION DE COUPLE ACIDE / BASE

1.1 Acide et base selon BRONSTED

1.1.1 Acide de BRONSTED

Un acide de BRONSTED est un donneur de proton H⁺.

Exemples:

- Acides moléculaires: HCOOH, CH₃COOH, ClCH₂COOH, C₆H₅COOH, H₂O,
- Acides ioniques : NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $C_2H_5 NH_2^+ CH_3$, H_3O^+ ,.....

1.1.2 Base de BRONSTED

Une base de BRONSTED est un receveur de proton H⁺.

Exemples:

- Bases moléculaires : NH₃, CH₃NH₂, C₂H₅ NH CH₃, H₂O,.....
- Bases ioniques: HCOO, CH₃COO, ClCH₂COO, C₆H₅COO, OH,.....

1.2 Couple acide / base

1.2.1 Définition

Un couple acide / base est un ensemble formé d'un acide A et d'une base B liés par un transfère de proton H⁺.

Notation: A/B.

A et B sont liés par le schéma formel suivant : $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B} + \mathbf{H}^+$

Où : **B** est la base conjuguée de l'acide **A A** est l'acide conjugué de la base **B**

1.2.2 Exemples de couples acide / base

$CH_3COOH/CH_3COO^-: CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

ClCH₂COOH/CH₂ClCOO⁻: CH₂ClCOOH ← CH₂ClCOO⁻ + H⁺

 $NH_4^+/NH_3: NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+$

 $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2: CH_3NH_3^+ \longrightarrow CH_3NH_2 + H^+.$

Les couples de l'eau :

 $H_2O/OH_-: H_2O \iff OH^- + H^+$ $H_3O^+/H_2O: H_3O^+ \iff H_2O + H^+.$

L'eau qui se comporte à la fois comme un acide et comme une base est une espèce amphotère ou un ampholyte.

Autres exemples d'amphotères : HCO₃ ; HPO₄²⁻ ; H₂PO₄

Important: Il n'y a pas de couple acide / base pour les acides forts et les bases fortes dans l'eau.

ACTIVITE CG401

On mélange V_3 = 10 cm³ d'acide éthanoïque de concentration C_a = 0,10 mol.L⁻¹ avec V_b = 40 cm³ d'éthanoate de sodium de concentration C_b = C_a . Le pH obtenu est égal à 5.4.

- 1. Préciser le couple acide / base mis en jeu. Justifier.
- 2. Ecrire les équations bilans des réactions qui accompagnent la dissolution de ces deux solutions.
- 3. Recenser toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer leurs concentrations molaires.
- 4. En déduire la constante d'acide Ka et le pKa de ce couple.

2. CONSTANTE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE / BASE

2.1 Définition

La dissolution d'un acide faible A ou de sa base conjuguée B est traduite par une équation bilan qui est un équilibre chimique :

Dissolution de A : $A + H_2O \Longrightarrow B + H_3O^+$ Dissolution de B : $B + H_2O \Longrightarrow A + OH^-$.

Chacun de ces équilibres est caractérisé par une même constante, à température donnée, appelée **constante d'acidité** et notée **Ka** dont l'expression est :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]\times[B]}{[A]} \quad (1)$$

ACTIVITE CG402

On se propose de chercher expérimentalement le pKa du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻. Pour cela, on réalise différentes solution en mélangeant un volume Va d'acide éthanoïque de concentration Ca avec un volume Vb d'éthanoate de sodium de concentration Ca = Cb = 0,01 mol.L⁻¹. Les pH des mélanges sont dans le tableau.

V _a (cm ³)	80	70	60	50	40	30	20
V_b (cm ³)	20	30	40	50	60	70	80
рН	4,2	4,4	4,4	4,8	4,9	5,1	5,4
Logr							

- 1. Donner la liste complète du matériel nécessaire pour réaliser cette manipulation.
- 2. Pour $V_a = 80 \text{ cm}^3 \text{ et } V_b = 20 \text{ cm}^3$, montrer que le rapport : $r = \frac{[Base]}{[Acide]} = \frac{Vb}{Va}$
- 3. En considérant cette égalité vraie pour les autres mélanges, compléter le tableau.
- 4. Construire sur la moitié d'une feuille de papier millimétré la courbe pH = f (log r).

Echelles : 1cm pour 0,5 unité de pH et 1 cm pour 0,1 unité de log r.

5. Déduire du graphe la valeur du pKa du couple. Justifier la réponse.

2.2 Propriétés de Ka

- Ka n'a pas d'unité mais les concentrations s'expriment en mol.L-1.
- Ka dépend de la température.
- Ka est caractéristique du couple acide / base.
- On note:

$$pKa = -\log Ka \qquad (2) \qquad \Leftrightarrow \qquad Ka = 10^{-pKa} \qquad (3).$$

- D'après les relations (1) et (2) on a :

$$pH = pKa + log \frac{[B]}{[A]}$$
 (4) Relation entre pH et pKa.

ACTIVITE CG403

On donne les pKa des couples acide/base ci - dessous :

Couple	pKa
CH ₃ CBr ₂ COOH / CH ₃ CBr ₂ COO-	1.5
CH ₃ CH ₂ COOH / CH ₃ CH ₂ COO-	4.8
CH ₃ CHBrCOOH / CH ₃ CHBrCOO-	3.0
CH ₂ BrCH ₂ COOH / CH ₂ BrCH ₂ COO-	4,1
CH ₂ BrCHBrCOOH / CH ₂ BrCHBrCOO-	2,2

- 1. Classer les acides faibles par ordre d'acidité croissante.
- **2.** Classer les bases faibles par, ordre de basicité décroissante.
- 3. Nommer tous ces acides.
- **4.** Déduire de la classification des acides l'influence sur la force de l'acide :
- 4.1 Du nombre d'atomes de brome dans la molécule.
- **4.2** De la position des atomes de brome dans la molécule.

3. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE / BASE

3.1 Règles de la classification

3.1.1 Force d'un acide faible

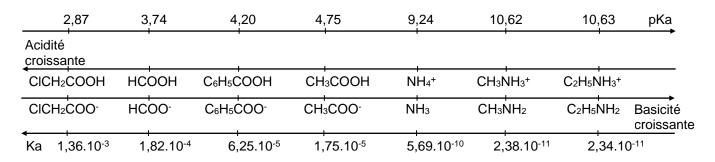
Un acide faible est d'autant plus fort que le Ka du couple auquel il appartient est plus grand : soit que le pKa est plus petit.

3.1.2 Force d'une base faible

Un base faible est d'autant plus forte que le Ka du couple auquel elle appartient est plus petit : soit que le pKa est plus grand.

Remarque : A l'acide faible le plus fort correspond la base conjuguée la plus faible.

3.2 Classification de quelques couples



4. APPLICATIONS

4.1 <u>Domaine de prédominance</u>

Lorsque l'un des constituants du couple A/B se trouve dans une solution de pH donné, d'après la relation (4):

- Si pH < pKa alors [A] > [B] : l'acide A prédomine ;
- Si pH > pKa alors [A] > [B] : la base B prédomine
- Si pH = pKa alors [A] = [B]: l'acide A et la base B codominent.

_	Domaine de prédominance	_	Domaine de prédominance	рΗ
	de l'acide A.	pKa	de la base B	

ACTIVITE CG404

- 1. L'éthylamine B (C₂H₅NH₂) est une base faible. Quel est son acide conjugué A ? Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu quand on introduit l'éthylamine dans l'eau.
- 2. On dissout 10⁻² mol d'éthylamine dans un litre d'eau très pure. On mesure alors un pH de 11,3. En déduire les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans la solution.
- 3. En utilisant les résultats précédents, calculer la constante d'acidité Ka et le pKa du couple A/B.
- 4. Calculer le rapport $\frac{|B|}{[A]}$ et dire laquelle des deux formes A ou B est prédominante lorsque:
 - **4.1** pH = 9,7;
 - **4.2** pH = 10,7;
 - **4.3** pH = 11,7.

4.2 Les indicateurs colorés

4.2.1 Définition

Ce sont des solutions d'acide faible ou de base faible pour lesquelles les formes conjuguées ont des couleurs différentes.

Exemple: IndH / Ind-

Equation de dissolution de l'indicateur IndH : $IndH + H_2O \longrightarrow Ind^- + H_3O^+$

Cet équilibre est caractérisé par la constante
$$\mathbf{Ki} = \frac{[\mathbf{H_3O^+}] \times [\mathbf{Ind^-}]}{[\mathbf{IndH}]}$$
 et $\mathbf{pKi} = -\log\mathbf{Ki}$

4.2.2 Zone de virage

La zone de virage d'un indicateur coloré est le domaine des pH pour lesquels aucune des deux formes acide et basique ne prédomine. On obtient une couleur intermédiaire appelée **teinte sensible**.

Généralement dans la zone de virage : pKi - 1 < pH < pKi + 1

Exemples:

Indicateur coloré	pKi	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
			(teinte sensible)	
Bleu de bromothymol		Jaune	6,0 à 7,6 (Vert)	Bleu
Phénolphtaléine		incolore	8,2 à 10,0 ()	Rose
Hélianthine		Rouge	3,1 à 4,4 (Orange)	Jaune

ACTIVITE CG405

On donne les informations ci-dessous sur deux indicateurs colorés.

Préciser pour chacun des indicateurs introduit en très petites quantités (2 gouttes) dans chacune des solutions dont le pH est donné :laquelle de HInd ou de Ind prédomine; Donner la teinte de la solution.

- 1. Solution de pH = 4
- 2. Solution de pH = 9.2

Indicateur coloré	Teinte de l'acide (HInd)	Zone de virage	Teinte de la base (Ind-)
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 à 7,6 Vert	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 à 4,4 Orange	jaune

CG₅ REACTIONS ACIDE – BASE

INTRODUCTION

Une réaction acide – base ou acido-basique est un transfert de proton entre un réactif acide et un réactif basique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les réactions suivantes :

- Réaction acide fort base forte ;
- Réaction acide fort base faible ;
- Réaction acide faible base forte

Dans chacun de ces cas, nous présenterons les caractéristiques de la réaction ensuite nous étudierons les variations du pH au cours de la réaction.

Leçon 1

REACTION ACIDE FORT – BASE FORTE

1. EQUATION BILAN DE LA REACTION

1.1 Réaction entre les solutions de HCl et NaOH

S₁: solution de HCl contient les espèces majoritaires H₃O⁺ et Cl⁻;

S₂: solution de NaOH contient les espèces majoritaires Na⁺ et OH⁻.

Or Na⁺ et OH⁻ sont des espèces indifférentes.

L'équation bilan est :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

1.2 Généralisation

L'équation – bilan de la réaction entre un acide fort et une base forte est :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Remarque:

Les espèces : Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, K⁺, C₂H₅OH,..... sont présentes dans la solution mais elles ne participent pas à la réaction : ce sont les espèces indifférentes.

1.3 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base forte est :

- Rapide;
- Exothermique;
- Totale.

ACTIVITE CG501

On prélève un volume V_B = 50 mL d'une solution S d'hydroxyde de potassium de concentration C_B = 2.10^{-2} mol.L⁻¹ dans un bécher et on y ajoute progressivement une solution d'acide nitrique de concentration C_A = 5.10^{-2} mol.L⁻¹.

- 1. Calculer le pH de la solution S.
- 2. Déterminer les volumes V₁, V₂ et V₃ de la solution d'acide qu'il faut ajouter à la solution S pour amener le pH respectivement à 11 ; 7 et 4.
- **3.** Recenser les espèces majoritaires dans le mélange lorsque le pH est égal à 7 à 25°C. Proposer un nom à la solution.

2. EQUIVALENCE ACIDO-BASIQUE

2.1 Définition

L'équivalence acido-basique ou acide-base est définie par l'égalité entre les quantités de matières des réactifs acide et base selon l'équation-bilan de la réaction.

2.2 Relation à l'équivalence

A l'équivalence, n(acide) = n(base)

Soit: $n(H_3O^+) = n(OH)$

Ou $C_AV_A = C_BV_{BE}$ si la base forte est versée dans l'acide fort.

Ou $C_A V_{AE} = C_B V_B$ si l'acide fort est versé dans la base forte.

V_{AE} et V_{BE} sont les volumes d'acide et de base versés pour atteindre l'équivalence.

2.3 Nature de la solution à l'équivalence

A l'équivalence acido-basique, les produits de la réaction et les espèces indifférentes sont majoritaires. Pour la réaction entre un acide fort et une base forte la solution à l'équivalence est neutre $(pH = \frac{1}{2} pKe)$, car seuls les espèces indifférentes sont présentes.

ACTIVITE CG502

On mélange V_A = 40 mL d'acide bromhydrique HBr de concentration C_A = 1,2.10⁻² mol.L⁻¹ et V_B = 20 mL d'éthanolate de sodium NaC₂H₅O de concentration C_B = 8.10⁻³ mol.L⁻¹.

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2. Déterminer les quantités initiales des réactifs. Quel est le réactif en excès ?
- 3. Quelle quantité d'ions hydronium reste-t-il en fin de réaction ?
- 4. Déterminer le pH du mélange.
- 5. Quel volume V'_B de la solution de base faut-il ajouter pour que le pH soit égal à 7 à 25°C?
- **6.** Donner la composition chimique de la solution lorsque le pH est égal à 7. Quel nom peut-on donner à cette solution ?
- 7. On provoque l'évaporation de l'eau à l'équivalence, calculer la masse m du produit ionique solide obtenu.

Données: en g.mol⁻¹: $M_{Na} = 23$; $M_{Br} = 80$

2.4 Point d'équivalence E

2.4.1 Définition

Le point d'équivalence E, est le point de la courbe de variation du pH pour lequel l'équivalence acido-basique est obtenue.

2.4.2 Détermination

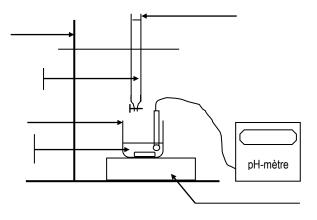
On détermine, de façon générale, le point d'équivalence E par la méthode des tangentes. Pour la réaction acide fort-base forte la solution étant neutre à l'équivalence, pH_E = $\frac{1}{2}$ pKe.

3. COURBE DE VARIATION DU pH

3.1 Schéma du dispositif expérimental

Pour chaque volume V_B ajouté, on mesure le pH du mélange correspondant.

Ensuite on trace la courbe $pH = f(V_B)$.



3.2 Allure de la courbe pH = $f(V_B)$

ACTIVITE CG503

On a suivi l'évolution du pH, des mélanges obtenus en versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 10^{-2}$ mol. L^{-1} dans $V_A = 20$ mL d'une solution d'acide Chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-2}$ mol. L^{-1} , contenue dans un bécher. On a obtenu le tableau de mesure suivant :

V _B (mL)	0	2	4	6	8	10	12	16	18	18,5	19
рН	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,9	3,3	3,45	3,6
V_{B} (mL)	14	19,5	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28	30
рН	2,7	4,2	7	9,3	10	10,3	10,5	10,9	11	11,1	11,2

1. Représenter sur une feuille de papier millimétré la courbe $pH = f(V_B)$.

Echelles: 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 cm³

- 2. Déterminer par la méthode des tangentes le point d'équivalence E. Relever pH_E et V_{BE}.
- 3. Quelles sont les différentes parties de cette courbe ?
- 4. Déterminer la nature de la solution à l'équivalence et donnez-lui un nom.

3.3 Analyse de la courbe

La courbe obtenue est globalement croissante, elle dispose de trois parties et un point d'inflexion :

- Partie 1 : Lente augmentation du pH. $V_B < V_{BE}$.
- Partie 2 : Brusque augmentation du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E (point d'inflexion de la courbe). E(V_{BE} ; $pH_E = \frac{1}{2}$ pKe).
- Partie 3 : Lente augmentation du pH qui tend vers une valeur limite : pH de la solution de base forte ajoutée (pH = pKe + logC_B). **V**_B > **V**_{BE}

ACTIVITE CG504

dessous:

On dissout une masse m d'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée, afin d'obtenir une solution aqueuse S de concentration C_B et de volume V = 200 mL.

On désire déterminer la concentration C_B et la masse m. Pour cela, on prélève $V_B = 20$ mL de S dans un bécher qu'on soumet à l'action d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2.10^{-2}$ mol.L⁻¹. On suit le pH du mélange en fonction du volume V_A de solution d'acide ajoutée. Ce qui donne le tableau ci-

	V_A (mL)	0	2	4	6	8	9,4	9,8	9,9	10	10,1	10,3	9	10,5	11	12	13	14	16	18
Ī	pН		11,4	11,2	11	10,7	10,1	9,6	9,3	6,8	4,2	3,7	10,4	3,5	3,2	2,9	2,7	2,6	2,5	2,4

L'expérience est réalisée à la température constante de 40°C à laquelle le produit ionique de l'eau est Ke = 3.10⁻¹⁴.

- 1. Faire le schéma annoté du dispositif ayant permis de réaliser ses mesures.
- 2. Représenter sur une feuille de papier millimétré la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide ajouté.

Echelles: 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 1 cm³

- 3. 3.1 Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.
 - **3.2** En déduire la concentration C_B de la solution S. Calculer son pH.
 - **3.3** Calculer la masse m de solide dissous.
- **4. 4.1** Nommer les espèces majoritaires présentes dans le mélange à l'équivalence et donner le nom de cette solution.
 - **4.2** Quelle masse m' de solide peut-on obtenir si toute l'eau est évaporée et le produit à l'équivalence est bien séché ?

<u>Données</u>: en g.mol⁻¹: $M_{Na} = 23$; $M_{Cl} = 35,5$

1. PRESENTATION GENERALE

1.1 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide faible et une base forte est : rapide, exothermique et totale.

1.2 Equation bilan

1.2.1 Acide faible moléculaire AH

$$AH + OH^{-} \longrightarrow A^{-} + H_2O.$$

Exemple: $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$

1.2.2 Acide faible ionique BH⁺

$$BH^+ + OH^- \longrightarrow B + H_2O.$$

Exemple: $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$

1.3 Equivalence acido-basique

1.3.1 Relation à l'équivalence

$$n(acide) = n(base) \Leftrightarrow C_aV_a = C_BV_{BE}$$

Remarque : C'est la base forte que l'on ajoute en général à l'acide faible.

1.3.2 Nature de la solution

A l'équivalence, la solution contient de façon majoritaire :

- La base conjuguée formée A ou B;
- L'ion indifférent de l'acide ionique BH⁺.

Elle est donc basique : $pH_E > \frac{1}{2} pKe$

1.4 Demi-équivalence

1.4.1 Définition

La demi-équivalence est définie par l'égalité entre les quantité de matières de l'acide faible (AH ou BH⁺) et de sa base conjuguée (A⁻ ou B).

Elle correspond à la moitié du volume de base forte ajoutée pour atteindre l'équivalence V_{BE}.

1.4.2 Relation à la demi-équivalence

 $V_B = \frac{1}{2} V_{BE}$

$$n(AH) = n(A^{-})$$
 ou $n(BH^{+}) = n(B)$

Soit
$$[AH] = [A^{-}]$$
 ou $[BH^{+}] = [B]$

Ainsi **pH** = **pKa** du couple acide/base concerné.

Remarque: $n(AH) = n(A^{-}) = \frac{1}{2} C_B V_{BE}$

2. COURBE DE VARIATION DU pH

2.1 Schéma du dispositif expérimental

Voir <u>Leçon 1</u> 3.1

2.2 Allure de la courbe obtenue

ACTIVITE CG505

Dans $V_a = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration C_a , on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume V_B de solution de soude versée. On relève les valeurs suivantes :

V _B (cm ³)	0	1	2	4	6	10	14	18	19	19,5	19,8	19,9	20,1	20,5	22	24	28
рН	2,9	3,5	3,9	4,4	4,6	4,8	5,1	5,7	6	6,4	6,7	7,2	10,4	11	11,7	12	12,3

1. Tracer sur la moitié d'une feuille de papier millimétré la courbe $pH = f(V_B)$.

Echelles: 1 cm pour 2 cm³ et 1 cm pour 1 unité de pH.

- 2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
- 3. Quel est le sens de variation global de cette courbe ? Donner ces différentes parties.
- 4. Vers quelle valeur tend le pH, si on continue à ajouter la solution de soude au-delà de $V_B = 28 \text{ cm}^3$?
- **5.** Déterminer graphiquement le point d'équivalence E. Relever pH_E et V_{BE}. En déduire la concentration C_a de la solution d'acide.
- **6.** Justifier la valeur du pH à l'équivalence.
- 7. Trouver graphiquement la valeur du pKa du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻.

2.3 Caractéristiques de la courbe

La courbe obtenue est globalement croissante, elle présente quatre parties et deux points d'inflexion.

- Partie 1 : Augmentation sensible du pH pour V_B faible ;
- Partie 2 : Lente augmentation du pH. Cette partie contient le point de demi-équivalence K (point d'inflexion de la courbe). $K(V_K = \frac{1}{2}V_{BE}; pH = pKa)$
- Partie 3 : Brusque augmentation du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E. $E(V_E = V_{BE}; pH_E > \frac{1}{2} pKe)$
- Partie 4 : Lente augmentation du pH qui tend vers le pH de la solution de base forte ajoutée.

1. PRESENTATION GENERALE

1.1 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base faible est : rapide, exothermique et totale.

1.2 Equation bilan

1.2.1 Base faible moléculaire B

$$B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O.$$

Exemple: $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$

1.2.2 Base faible ionique A

$$H_3O^+ + A^- \longrightarrow AH + H_2O.$$

Exemple: $H_3O^+ + C_2H_5COO^- \longrightarrow C_2H_5COOH + H_2O$

1.3 Equivalence acido-basique

1.3.1 Relation à l'équivalence

$$n(acide) = n(base)$$
 \Leftrightarrow $C_A V_{AE} = C_b V_b$

Remarque : C'est l'acide fort que l'on ajoute en général à la base faible.

1.3.2 Nature de la solution

A l'équivalence, la solution contient de façon majoritaire :

- L'acide conjugué formé AH ou BH+;
- L'ion indifférent de la base ionique A.

Elle est donc acide : $pH_E < \frac{1}{2} pKe$

1.4 <u>Demi-équivalence</u>

1.4.1 Définition

La demi-équivalence est définie par l'égalité entre les quantité de matières de l'acide faible (AH ou BH⁺) et de sa base conjuguée (A⁻ ou B).

Elle correspond à la moitié du volume d'acide fort ajouté pour atteindre l'équivalence VAE.

1.4.2 Relation à la demi-équivalence

$$V_A = \frac{1}{2} V_{AE}$$

$$n(A^-) = n(AH)$$
 ou $n(B) = n(BH^+)$

$$Soi[A]t = [AH] ou [B] = [BH^+]$$

Ainsi **pH** = **pKa** du couple acide/base concerné.

Remarque: $n(A^-) = n(AH) = \frac{1}{2} C_A V_{AE}$

2. COURBE DE VARIATION DU pH

2.1 Schéma du dispositif expérimental

Voir <u>Leçon 1</u> 3.1

2.2 Allure de la courbe obtenue

ACTIVITE CG506

On prélève, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume $V_b = 10,0$ mL d'une solution de méthylamine de concentration C_b , que l'on dispose dans un bécher. On ajoute ensuite à cette solution, de façon progressive, une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,1$ mol. L^{-1} contenue dans une burette graduée. On relève le pH du mélange obtenu pour V_A mL de solution d'acide chlorhydrique versée.

7	$V_A(mL)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
1	Нс	11,8	11,3	11,0	10,9	10,8	10,7	10,5	10,2	9,3	3,0	2,5	1,9	1,8

1. Tracer la courbe de variation $pH = f(V_A)$ avec les échelles suivantes :

Abscisses: 1 cm pour 1 mL. Ordonnées: 1 cm pour 1 unité de pH.

- 2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base.
- 3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E (VAE et pHE).
- 4. Trouver la nature chimique de la solution à l'équivalence. En déduire une justification de la valeur de pH_E.
- 5. Trouver graphiquement le point de demi-équivalence puis en déduire le pKa du couple étudié.

2.3 <u>Caractéristiques de la courbe</u>

La courbe obtenue est globalement décroissante, elle présente quatre parties et deux points d'inflexion.

- Partie 1 : Diminution sensible du pH pour V_A faible ;
- Partie 2: Lente diminution du pH. Cette partie contient le point de demi-équivalence K (point d'inflexion de la courbe). K(V_K = ½ V_{AE}; pH_E = pKa)
- Partie 3 : Brusque diminution du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E.

E(
$$V_E = V_{AE}$$
; $pH_E < \frac{1}{2} pKe$)

- Partie 4 : Lente diminution du pH qui tend vers le pH de la solution d'acide fort ajouté.

ACTIVITE CG507

On verse dans V_a = 10 cm³ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration C_a = 0,12 mol.L-¹, un volume V_B = 10 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B = 0,08 mol.L-¹. Le pH du mélange obtenu est égal à 5,1.

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de cette opération.
- **2.** Donner les expressions des concentrations des ions acétate et des molécules d'acide éthanoïque en fonction de C_a, C_B, V_a et V_B.
- 3. En déduire le pKa de ce couple.
- 4. Déterminer le volume équivalent V_{BE}.
- 5. Trouver la composition chimique de la solution à l'équivalence. donner un nom à cette solution.

DOSAGE ACIDO-BASIQUE SOLUTIONS TAMPONS

1. DOSAGE ACIDO-BASIQUE

1.1 Principe

1.1.1 Définition

Doser une solution d'acide ou de base c'est déterminer sa concentration molaire volumique.

1.1.2 Procédure

On utilise une solution d'acide fort ou de base forte, de concentration connue, contenue dans la burette. La solution à doser, de concentration inconnue, et de volume connu est placée dans un bécher ou dans un erlenmeyer.

On détermine ensuite le volume équivalent V_{AE} ou V_{BE} de la réaction acide-base qui se produit.

1.2 <u>Méthodes de dosage</u>

1.2.1 Dosage pH-métrique

Il consiste à tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide fort ou de base forte ajouté au volume initial de base ou d'acide à doser, contenu dans le **bécher**. Puis on détermine le point d'équivalence E par la méthode des tangentes.

Schéma du montage : Voir CG5 Leçon 1 3.1

ACTIVITE CG601

A un volume $V_a = 40$ mL d'une solution d'acide benzoïque contenue dans un bécher, on ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $C_B = 0,05$ mol.L⁻¹. Une électrode combinée plongée dans le bécher et reliée à un pH-mètre permet de mesurer le pH au cours de cette addition.

On obtient les résultats suivants :

$V_B(mL)$	0	2,0	4, 0	6,0	8,0	10,0	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
рН	2,9	3,5	3,9	4,2	4,5	4,9	5,25	5,6	8,2	10,9	11,2	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
- **2.** Tracer la courbe $pH = f(V_B)$.

Echelles: 1 cm pour 1mL et 1 cm pour 1 unité de pH.

- 3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E : (V_{BE} ; pH_E).
- **4.** Justifier le fait que le pH_E soit supérieur à 7.
- 5. Déterminer la concentration C_a de la solution dosée.
- **6.** Déterminer graphiquement le pKa du couple.

1.2.2 Dosage colorimétrique

On ajoute deux ou trois gouttes de l'indicateur coloré approprié à la solution à doser contenue dans l'erlenmeyer.

On suit l'évolution de la teinte de l'indicateur coloré au fur et mesure que l'on ajoute la solution contenue dans la burette.

On arrête l'addition dès que le changement de couleur à commencer et on relève le volume à l'équivalence V_{AE} ou V_{BE} .

L'indicateur coloré approprié est celui dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Exemples

Solution à doser	Solution dans la	Nature de la solution à	Indicateur coloré	Zone de
(erlenmeyer)	burette	l'équivalence	approprié	virage
HC1	NaOH	Neutre	BBT	6.0 à 7.6
NaOH	HC1	Neutre	BBT	6.0 à 7.6
CH₃COOH	NaOH	Basique	Phénolphtaléine	8.2 à 10.0
NH ₃	HC1	Acide	Rouge de méthyle	4.2 à 6.2

ACTIVITE CG602

On dose un volume V_b = 50 mL d'une solution d'éthylamine de concentration C_b , par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A = 0,2 mol.L⁻¹. On obtient le tableau ci-après :

$V_A(mL)$	0	4	8	12	16	20	24	26	27	28	29	30	31
рН	11,4	11,2	11,55	10,9	10,75	10,55	10,3	10,15	10,05	9,95	9,85	9,65	9,45

V _A (mL)	32	32,2	32,5	32,7	33	34	35	36	38	40	44	48
рН	8,95	8,75	6,45	4,3	3,9	3,45	3,2	3,1	2,9	2,8	2,6	2,5

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Donner ces caractéristiques.
- **2.** Tracer le graphe $pH = f(V_A)$:

Echelles: 1cm pour 4 mL; 1cm pour 1 unité de pH.

- 3. Le graphe confirme-t-il la nature base faible de l'éthylamine ? Justifier.
- 4. Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent E et le pKa du couple.
- 5. Déduire du dosage la valeur de C_b.
- **6.** Des trois indicateurs ci-dessous, lequel choisirez-vous pour un dosage colorimétrique de cette solution ? Justifier.

Indicateur coloré	Zone de virage
Bleu de bromothymol	6,0 à 7,6
Hélianthine	3,1 à 4,4
Phénolphtaléine	8,2 à 10,0

2. SOLUTIONS TAMPONS

2.1 <u>Définition et propriétés</u>

2.1.1 Définition

Une solution tampon est un mélange ,en quantité de matières égales, d'un acide faible et de sa base conjuguée ou d'une base faible et de son acide conjugué.

$$n(AH) = n(A^{-})$$
 ou $n(B) = n(BH^{+})$
 $soit: [AH] = [A^{-}]$ ou $[B] = [BH^{+}]$

Ainsi:
$$pH = pKa$$
 du couple AH/A^- ou BH^+/B

2.1.2 Propriétés

Le pH d'une solution tampon varie peu :

- lors d'un ajout modéré d'un acide fort ou d'une base forte ;
- lors d'une dilution modérée.

Remarque:

Ces propriétés constituent le pouvoir tampon d'une solution

2.2 Réalisation d'une solution tampon

On peut obtenir une solution tampon en procédant de diverses manières :

- Demi-équivalence de la réaction entre l'acide faible et la base forte ;
- Ou demi-équivalence de la réaction entre la base faible et l'acide fort ;
- Mélange d'une solution de l'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée
- Ou le mélange d'une solution de la base faible et d'une solution de son acide conjugué

ACTIVITE CG603

On dispose d'une solution S_1 d'acide méthanoïque de concentration C_a , d'une solution S_2 de méthanoate de potassium de concentration C_b , d'une solution S_3 d'acide chlorhydrique de concentration C_A et d'une solution S_4 d'hydroxyde de sodium de concentration C_B . On désire obtenir une solution tampon de volume total V = 100 mL.

Montrer comment on peut y arriver en utilisant les solutions ci-dessus et calculer les volumes de celles utilisées.

- 1. On utilise les solutions S_1 et S_2 .
- **2.** On utilise les solutions S_1 et S_4 .
- 3. On utilise les solutions S_2 et S_3 .
- 4. Donner les propriétés de cette solution.

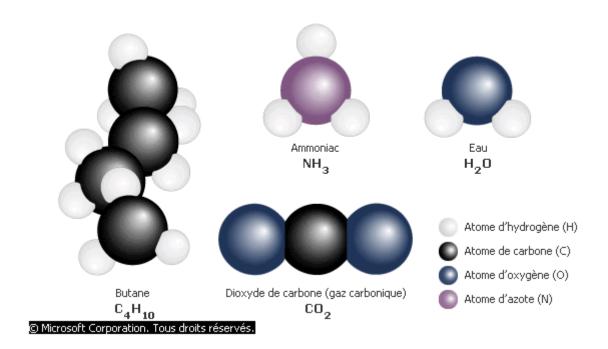
```
On donne : C_a = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}; C_b = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}; C_A = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}; C_B = 0.08 \text{ mol.L}^{-1}.
```

2.3 <u>Importance des solutions tampons</u>

Les solutions tampons interviennent dans divers domaines :

- Chimie : exemple pour l'étalonnage des pH-mètres.
- Biologie : certains milieux biologiques sont des solutions tampons :exemples le plasma sanguin, le liquide céphalo-rachidien.
- Pharmacie : certains médicaments nécessitent des solution tampons.

MODULE DE CHIMIE ORGANIQUE



<u>OBJECTIF GENERAL</u> :

Le programme de mécanique des classes de terminales C et D a pour objectif général de permettre à l'élève d'être capable de **comprendre le comportement de quelques composés oxygénés au cours des réactions chimiques**.

PROGRAMME

Classe de terminale C	Durée	Classe de terminale D	Durée
Alcools	8 h	Alcools	7,5 h
		Amines	1 h
Acides carboxyliques et dérivés	3 h	Acides carboxyliques et dérivés	3 h

CO₁ LES ALCOOLS

1. GENERALITES

1.1 <u>Définition et nomenclature</u>

1.1.1 Définition

Un alcool est un composé organique oxygéné et saturé dont la molécule comporte le groupement hydroxyle – **OH**

Tous les atomes de carbone possèdent la structure tétraédrique.

Groupement fonctionnel

Formule générale : $C_nH_{2n+1} - OH$ ou R - OH où R – est un groupe alkyle.

Masse molaire: $M = 14n+18 \text{ g.mol}^{-1}$

1.1.2 Nomenclature

Le nom d'un alcool se termine par le suffixe « ol ». Ce suffixe est éventuellement précédé par l'indice de position le plus petit possible.

ACTIVITE CO101

1. Nommer les alcools ci-dessous :

- 2. Ecrire les formules semi-développées des alcools dont les noms sont donnés :
 - **2.1** 2-méthylpropan-2-ol
 - 2.2 pentan-3-ol
 - **2.3** 3-éthyl-4-méthylpentan-2-ol
 - 2.4 2,3-diméthylbutan-2-ol

1.2 Les trois classes d'alcools

Classe de l'alcool	Groupement caractéristique
Alcool primaire	− CH ₂ − OH
Alcool secondaire	– CH – OH
Alcool tertiaire	- <mark>С</mark> – ОН

ACTIVITE CO102

1. Un alcool a pour masse molaire $M = 74g.mol^{-1}$.

Déterminer sa formule brute, les formules semi-développées de tous ces isomères, leurs noms et préciser leurs classes.

- **3.** Un alcool contient en masse 60% de carbone. En déduire sa formule brute, les formules semi-développées des isomères et donner leurs classes.
- 4. La densité de vapeur d'un alcool, par rapport à l'air est d = 3,034.
 - **4.1** Calculer sa masse molaire M.
 - **4.2** Trouver sa formule brute.
 - 4.3 Déterminer les formules semi-développées, les noms et les classes de tous ses isomères.

1.3 Exemples de polyols

Les polyols ou polyalcools sont les composés organiques oxygénés dont la molécule comporte plusieurs groupements hydroxyle – **OH**. Les atomes de carbone conservent la structure tétraédrique.

Exemples:

* Le glycol

Formule: $HO - CH_2 - CH_2 - OH$

Nom systématique : éthane-1,2-diol

* Le glycérol

Formule: $HO - CH_2 - CH - CH_2 - OH$ Nom systématique: propane-1,2,3-triol

ÓН

2. SYNTHESE DES ALCOOLS

2.1 Hydratation d'un alcène

2.1.1 Equation bilan

L'hydratation d'un alcène se produit en présence d'acide sulfurique concentré ou d'acide phosphorique H₃PO₄ qui interviennent comme des catalyseurs : on obtient un alcool.

$$C_nH_{2n} + H_2O$$
 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $C_nH_{2n+1} - OH$

2.1.2 Règle de MARKOVNIKOV

Elle s'applique lors de l'hydratation des alcènes dissymétriques

L'alcool obtenu de façon majoritaire lors de l'hydratation d'un alcène dissymétrique est celui dont la classe est la plus élevée.

ACTIVITE CO103

On donne les alcènes ci-dessous :

Propène ; but-2-ène ; 2-méthylpropène ; pent-2-ène ; 2,3-diméthylbut-2-ène ; 3-méthylpent-2-ène ; éthène ; but-1-ène.

- 1. Ecrire les formules semi-développées de ces alcènes.
- 2. On réalise l'hydratation de ces alcènes en milieu acide, donner les formules semi-développées et les noms des alcools qu'on peut obtenir. Indiquer leurs classes et préciser les majoritaires.

2.2 Préparation de l'éthanol

2.2.1 Hydratation de l'éthylène

Equation bilan:
$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - OH$$

On obtient l'éthylène par vapocraquage de certains alcanes ou par hydratation du carbure de calcium CaC₂.

2.2.2 Fermentation des jus sucrés

C'est une réaction qui est réalisée grâce à l'action de certaines enzymes :

Equation bilan:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2CH_3 - CH_2 - OH$$

Remarque : le sucre commercial n'est pas fermentescible mais son hydrolyse en présence de levure de bière produit deux sucres fermentescibles :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

2.3 Synthèse du glycol

Equation bilan :
$$CH_{2} = CH_{2} + 2OH^{-} + 2MnO_{4}^{-} \longrightarrow HO - CH_{2} - CH_{2} - OH + 2MnO_{4}^{2-}$$

$$Ion \ permanganate \qquad (violet)$$

$$Ion \ manganate \qquad (vert)$$

L'ion permanganate en milieu basique permet de mettre en évidence la double liaison carbone - carbone des alcènes comme la décoloration de l'eau de brome ($Br_2 + CCl_4$)

3. QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES ALCOOLS

3.1 <u>Déshydratation intramoléculaire</u>

Cette réaction se produit en phase gazeuse et est catalysée par l'alumine Al₂O₃. On obtient un alcène.

Equation - bilan:

$$C_nH_{2n+1}OH$$
 Chauffage $C_nH_{2n} + H_2O$ Alcène

3.2 Réaction avec le sodium

Tous les alcools réagissent avec le métal sodium en provoquant un dégagement de dihydrogène. La réaction se passe en l'absence d'eau et elle est exothermique.

Equation - bilan:

$$C_nH_{2n+1}OH + Na$$

$$C_nH_{2n+1}ONa + \frac{1}{2}H_2$$
Solide ionique à propriétés basiques

Exemple :
$$C_2H_5OH + Na$$
 $C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2$
Ethanolate de sodium (base forte)

Caractéristiques de la réaction

- Conserve la chaîne carbonée
- Réaction d'oxydoréduction

- 1. Une masse m = 755 mg d'un composé organique oxygéné A réagit avec le sodium métallique Na en provoquant un dégagement de dihydrogène. On recueille V = 125 mL de gaz.
 - **1.1** Quelle est la fonction chimique de A ? Donner sa formule brute générale en fonction du nombre n d'atomes de carbone.
 - **1.2** Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - **1.3** Déterminer n et donner les noms, les formules semi-développées des alcools qui répondent à cette formule brute.
- 2. Le composé A est fortement chauffé en présence d'alumine Al₂O₃.
 - 2.1 Nommer la réaction qui se produit.
 - 2.2 Quelle est la fonction chimique du corps B obtenu ?

3.3 Oxydation ménagée

3.3.1 En phase gazeuse

L'oxydation ménagée en phase gazeuse utilise généralement comme catalyseur le métal cuivre. En l'absence de dioxygène, il se produit une déshydrogénation.

Exemples:

$$CH_3 - CH - CH_3 \qquad CH_3 - C - CH_3 + H_2$$

$$OH \qquad O$$

$$CH_3 - CH_2 - OH + O_2 \qquad CH_3 - C - CH_3 + H_2O$$

3.3.2 En solution aqueuse

Les réactifs sont:

- L'ion permanganate MnO₄⁻ du couple rédox MnO₄⁻/Mn²⁺ contenu dans la solution de permanganate de potassium diluée et acidifiée.

En cas de réaction, on observe une décoloration.

- L'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ du couple redox $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ contenu dans la solution de dichromate de potassium acidifiée.

En cas de réaction, on observe un changement de couleur, du jaune orangé au vert.

3.3.3 Résultats

Le résultat de l'oxydation d'un alcool, dépend de la classe de cet alcool :

- L'alcool primaire donne l'aldéhyde puis l'acide carboxylique.
- L'alcool secondaire donne la cétone.
- L'alcool tertiaire ne réagit pas.

ACTVITE CO105

: On donne la suite des réactions suivante
$$\mathbf{R}_1$$
: $\mathbf{A} + \mathbf{H}_2\mathbf{O} \xrightarrow{\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_4} \mathbf{B} + \mathbf{B'}$ \mathbf{R}_4 : $\mathbf{B} + \mathbf{O}_2 \xrightarrow{\mathbf{Cu}} \mathbf{D} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ \mathbf{R}_2 : $\mathbf{B} \xrightarrow{\mathbf{Cu}} \mathbf{C} + \mathbf{H}_2$ \mathbf{R}_5 : $\mathbf{B'} + \mathbf{M}_1\mathbf{O}_4$ $\mathbf{E} + \dots$ \mathbf{R}_6 : $\mathbf{B} + \mathbf{O}_2 \xrightarrow{\mathbf{Cu}} \mathbf{D}$ \mathbf{R}_6 : $\mathbf{B} + \mathbf{O}_2 \xrightarrow{\mathbf{CO}_2} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$

- 1. Donner les fonctions chimiques des composés organiques A, B, B', C, D et E.
- 2. Donner le nom général des réactions R₂, R₃, R₄, et R₅.
- 3. Nommer les réactions R₁, R₂ et R₆.

- 4. Sachant que A contient 3 atomes de carbone, donner les formules semi-développées et les noms de A, B, B', C, D et E.
- 4. ALDEHYDES ET CETONES

4.1 Formules générales et nomenclature

	Formule Générale	Eléments de	Exemples
		nomenclature	
	//0	Terminaison « al »	
ALDEHYDES	R-C	Toujours en	
	\ H	position 1 jamais	
		indiquée.	
	$R_{1\searrow}$	Terminaison « one »	
CETONES	C = O	Précédée de l'indice	
	R_2	de position du	
		carbone fonctionnel	

Remarque: Les aldéhydes et les cétones comportent le groupe carbonyle C = O; ils sont appelés composés carbonylés.

Si tous les R sont des groupes alkyles ; la formule brute est $C_nH_{2n}O$ et la masse molaire est $M = 14n + 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

ACTIVITE CO106

- 1. L'hydratation d'un alcène A dont la molécule contient 4 atomes de carbone donne deux alcools B et B'. L'alcool B' est majoritaire.
- l'oxydation ménagée de B donne un produit C qui précipite avec la 2,4-DNPH et réagit avec le réactif de Schiff.
- L'oxydation ménagée de B' par l'ion dichromate en milieu acide n'est pas possible
- 1.1 Préciser la fonction chimique du composé C et la classe des alcools B et B'.
- **1.2** En déduire les formules semi-développées des produits B', A, B et C.

2.

- **2.1** Si on poursuit l'oxydation ménagée de B par un excès de dichromate de potassium (K⁺ + Cr₂O₇²) en milieu acide, on obtient un composé D dont on donnera la formule et le nom.
- 2.2 Etablir l'équation-bilan de la réaction d'oxydation ménagée de l'alcool B en D par l'ion dichromate.

4.2 Tests d'identification

	Test à la 2,4-DNPH	Test à la Liqueur de	Test au Réactif de
		Fehling	Tollens
ALDEHYDES	Précipité jaune	Précipité rouge brique	Dépôt d'argent (miroir d'argent)
CETONES	Précipité jaune	Pas de réaction	Pas de réaction

Remarque:

- La 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), est le réactif commun aux aldéhydes et aux cétones.
- La liqueur de Fehling et le réactif de Tollens (Nitrate d'argent ammoniacal) sont les réactifs spécifiques aux aldéhydes.
 - Le réactif de Schiff identifie les aldéhydes seulement à froid.

La combustion complète de m = 0,87g d'un composé organique A ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, donne 0,81g d'eau et 1,98g de dioxyde de carbone.

- 1. Déterminer la composition centésimale massique de cette substance (c'est-à-dire que les pourcentages en masse des éléments qui la constituent).
- 2. Déterminer sa formule brute, sachant que sa densité de vapeur par rapport à l'air est d = 2,00.
- **3.** Cette substance donne :
- un précipité jaune avec la 2,4-DNPH;
- un précipite rouge brique lorsqu'elle est chauffée en présence de la liqueur de Fehling.

En déduire la formule semi-développée et le nom de A.

- 4. L'oxydation de A par l'ion Cr₂O₇²- en milieu acide donne un composé B.
 - 4.1 Donner la formule semi-développée et le nom de B.
 - **4.2** Etablir l'équation bilan de cette réaction.

4.3 Equations bilans des réactions caractéristiques des aldéhydes

4.3.1 Réaction avec la Liqueur de Fehling

Le réactif est l'ion Cu²⁺ du couple Cu²⁺/Cu₂O en milieu basique. C'est une réaction d'oxydoréduction. Equation - bilan

$$2Cu^{2+} + 2OH^{-} + 2e^{-} \longrightarrow Cu_{2}O + H_{2}O$$

$$R - C + 3OH^{-} \longrightarrow R - C + 2H_{2}O + 2e^{-}$$

$$2Cu^{2+} + R - C + 5OH^{-} \longrightarrow Cu_{2}O + R - C + 3H_{2}O$$

$$H$$
Aldéhyde

Aldéhyde

Ion carboxylate

4.3.2 Réaction avec le réactif de Tollens

Le réactif est l'ion diammine argent (I) [Ag(NH₃)₂]⁺. C'est une réaction d'oxydoréduction en milieu basique. Equation – bilan

$$2\{ [Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \longrightarrow Ag + 2NH_3 \}$$

$$R - C + 3OH^- \longrightarrow R - C + 2H_2O + 2e^-$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + R - C + 3OH^- \longrightarrow 2Ag + R - C + 4NH_3 + 2H_2O$$
Aldéhyde

Ion carboxylate

Remarques:

- Les aldéhydes sont des réducteurs.
- En milieu acide (H⁺) l'ion carboxylate donne l'acide carboxylique.

ACTIVITE CO108

On dispose de deux composés organiques de même formule brute C₅H₁₀O. L'un, noté **A**, est obtenu par l'oxydation ménagée du pentan-3-ol, l'autre, noté **B**, par l'oxydation ménagée du pentan-1-ol.

- 1. Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ? Citer un oxydant couramment utilisé pour oxyder les alcools. Donner les formules semi-développées et les noms de A et B.
- 2. Indiquer ce que l'on observe lorsque A et B sont soumis aux réactifs suivants :
 - **2.1** 2,4-DNPH en solution;
 - 2.2 la liqueur de Fehling à chaud;
 - **2.3** le nitrate d'argent ammoniacal.

Justifier brièvement chaque réponse.

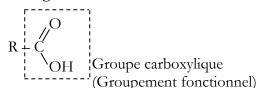
3. Donner la formule semi-développée des produits dérivés de A et B éventuellement obtenus aux questions 2.2 et 2.3.

CO₂ ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

1. LES ACIDES CARBOXYLIQUES

Formule générale et nomenclature

Formule générale



Si le groupe R – est un alkyle, la formule brute est : $C_nH_{2n}O_2$ et la masse molaire est M=14n+32 g.mol⁻¹.

Formule brute générale : $C_xH_vO_2$ et M = 12x + y + 32 g.mol⁻¹.

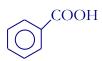
Nomenclature

- terminaison « oïque », toujours en position 1 jamais notée.
- Tout le nom est précédé du mot « acide ».

ACTIVITE CO201

- 1. Nommer les acides carboxyliques dont les formules semi-développées sont données :
 - 1.1 CH₃COOH;
 - **1.2** CH₃CH₂COOH;
 - **1.3** CH₃ CH CH COOH CH₃ C₂H₅

1.4



- 2. Ecrire les formules semi-développées des acides carboxyliques dont les suivent.
 - **2.1** Acide 2-méthylpropanoïqque;
 - 2.2 Acide 2,2-diméthylpropanoïqque;
 - **2.3** Acide buthanoïque
 - **2.4** Acide 2-éthyl-3,4-diméthylpenthanoïque.
- 3. Un acide carboxylique a pour densité de vapeur
 - d = 2,552.
 - **3.1** Trouver sa formule brute.
 - 3.2 Donner sa formule semi-développée et son nom.
 - 3.3 Donner sa composition centésimale massique.

On donne en g.mol⁻¹: $M_0 = 16$; $M_C = 12$; $M_H = 1$.

Propriété acide

Les acides carboxyliques réagissent avec l'eau en produisant des ions H₃O⁺ par une réaction partielle : **ce sont des acides faibles**.

Equation bilan:

$$R - CO + H_2O - R - CO + H_3O^+$$

Ion carboxylate (Base conjuguée)

Fonctions dérivées

Les dérivés des acides carboxyliques sont composés obtenus à partir des acides carboxyliques.

Nom du dérivé	Formule générale	Eléments de nomenclature
Esters	$R - C$ $O-R_2$	 Terminaison « oate » suivie du nom du groupe alkyle R₂. Le mot « acide » est supprimé.
Chlorures d'acyle	R – C O-Cl	 Terminaison « oyle ». Le mot « acide » est remplacé par « chlorure de ».
Anhydrides d'acide	R - C O	 Terminaison »oïque ». Le mot « acide » est remplacé par « anhydride »
Amides	R – C N (- Terminaison « amide ». - Le mot « acide » est supprimé.

ACTIVITE CO202

- 1. Nommer les composés dont les formules semi-développées sont données et préciser leur famille:
 - 1.1 CH₃COCl;
 - **1.2** HCOOC₂H₅;
 - 1.3 CH₃COOOCCH₃;
 - 1.4 CH₃CH₂CONH₂;
 - 1.5 $CH_3CONH CH_3$;
 - COO C CH₃ CH_3
- 2. Ecrire les formules semi-développées des composés dont les noms suivent et préciser leur famille:
 - **2.1** Propanoate d'éthyle ;
 - 2.2 Chlorure de buthanoyle;
 - 2.3 Anhydride propanoïque;
 - **2.4** N-éthyléthanamide.

2. SYNTHESE DES DERIVES

Synthèse d'un ester

Equation bilan de l'estérification directe

L'estérification directe est la synthèse d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

$$R_1 - COH + R_2OH$$
 \longrightarrow $R_1 - COH + H_2O$

Caractéristiques de la réaction

Cette réaction conduit à un équilibre chimique : elle est lente, limitée, athermique et réversible.

- 1. On réalise l'hydratation du 2-méthylpropène. On peut prévoir théoriquement la formation de deux
 - 1.1 Ecrire les deux équations-bilans correspondant aux deux réactions possibles en utilisant les formules semi-développées.
 - **1.2** Donner le nom et la classe des deux alcools.
- 2. En réalité, on obtient pratiquement un seul alcool. On désir déterminer celui-ci. Pour cela, on réalise l'estérification de $m_1 = 3,70g$ de cet alcool par

 $m_2 = 3,00g$ d'acide éthanoïque.

- 2.1 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction d'estérification à l'aide de la formule générale des alcools.
- 2.2 Nommer cette réaction et donner ces caractéristiques.
- 2.3 Les conditions expérimentales étant respectées, on dose l'acide restant dans la solution par une solution de soude de concentration $C = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut verser V = 24 mL de solution de soude pour atteindre l'équivalence acido-basique.

Calculer:

- 2.3.1 La quantité d'acide restant.
- 2.3.2 La quantité d'acide ayant réagi.
- La quantité d'alcool ayant réagi et en déduire la masse d'alcool ayant réagi.
- 2.3.4 Le pourcentage en mole d'alcool estérifié.
- 2.3.5 En déduire la classe et la formule semi-développée de cet alcool sachant que les limites d'estérification sont environ:

Alcool primaire 66%;

Alcool secondaire 60%;

Alcool tertiaire 5%.

Masses moléculaires : acide éthanoïque 60g.mol⁻¹; alcool 74g.mol⁻¹.

Synthèse des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide

Synthèse des chlorures d'acyle

On obtient un chlorure d'acyle en faisant agir soit le chlorure de thionyle (SOCl₂) soit le pentaclorure de phosphore (PCl₅) sur un acide carboxylique.

Equation bilan:

$$R_1 - CO + SOCl_2$$
 $R_1 - CO + PCl_5$
 $R_1 - CO + PCl_5$
 $R_1 - CO + PCl_5$
 $R_1 - CO + PCl_5$

Synthèse de l'anhydride d'acide

On obtient un anhydride d'acide en faisant agir le decaoxyde de tétraphosphore (P₄O₁₀) sur un acide carboxylique; il se produit une déshydratation entre deux molécules d'acide carboxylique.

$$2R - COH \xrightarrow{P_4O_{10}} P_4O_{10} \xrightarrow{P_4O_{10}} R - COH \xrightarrow{P_4O_{10}} R -$$

Remarque: P₄O₁₀ est un réactif.

ACTIVITE CO204

- 1. On fait réagir le chlorure de thionyle SOCl2 sur l'acide 2-méthylpropanoïque et on obtient un composé organique A.
 - 1.1 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

- 1.2 Nommer tous les corps de cette équation.
- 1.3 A peut être préparé à l'aide d'un autre réactif ; donner son nom et sa formule.
- **1.4** A quelle famille des composés organiques A appartient-il ?
- 2. On fait agir sur l'acide propanoïque le décaoxyde de tétraphosphore P₄O₁₀.
 - 2.1 Donner la formule semi-développée et le nom du composé organique B obtenu.
 - 2.2 Préciser la fonction chimique de ce composé organique.

Synthèse d'un amide

On obtient un amide par déshydratation d'un carboxylate d'ammonium par chauffage.

Equation bilan:

$$R-C + NH_{3} \longrightarrow R-C \longrightarrow ONH_{4}$$

$$Carboxylate d'ammonium (Composé ionique)$$

$$R-C \longrightarrow Chauffage \longrightarrow R-C \longrightarrow NH_{2}$$

$$Amide non substitué$$

ACTIVITE CO205

L'analyse élémentaire d'une masse m = 3,65g d'un composé organique oxygéné et azoté B de la famille des amides a donné $m_1 = 1,8g$ de carbone, $m_2 = 0,35g$ d'hydrogène, $m_3 = 0,8g$ d'oxygène le reste étant constitué d'azote.

1. Détermination du composé B:

- 1.1 Déterminer la composition centésimale massique de B.
- 1.2 Déterminer sa formule brute CxHyON.
- **1.3** Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de B.
- 2. Le composé B a été obtenu par chauffage d'un composé C obtenu lui-même par action d'un autre composé D sur l'ammoniac NH₃.
 - 2.1 Nommer les corps organiques C et D et donner leurs formules semi-développées.
 - **2.2** Ecrire l'équation-bilan de la réaction donnant B à partir de C.

3. QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES DERIVES

Synthèse indirecte de quelques dérivés

3.1.1 Estérifications indirectes

Ce sont des réactions de synthèse des esters à partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec un alcool.

Equations bilans:
$$R_{1} - C + R_{2}OH \longrightarrow R_{1} - C + HCl$$

$$R_{1} - C - O - C - R_{1} + R_{2}OH \longrightarrow R_{1} - C + R_{1} - C O + R_{1$$

<u>Caractéristiques</u>: Ces réactions sont rapides, totales et exothermiques.

On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse m = 3,11g de cet acide dans V = 1L d'eau pure sans provoquer une augmentation de volume. On prélève ensuite un volume Va = 10 mL que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, $V_B = 8,4 \text{ mL}$.

- 1. Calculer la concentration Ca de la solution acide.
- 2. En déduire les formules brute et semi-développée ainsi que le nom de A.
- **3.** On fait agir sur A le décaoxyde de tétraphosphore P₄O₁₀:
 - 3.1 Donner la formule semi-développée et le nom du composé organique B obtenu.
 - 3.2 B réagit avec l'éthanol:
 - 3.2.1 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
 - 3.2.2 Nommer cette réaction et le produit organique nouveau E obtenu.
 - 3.2.3 Donner les caractéristiques de la réaction.
 - **3.3** Qu'obtient-on par hydrolyse de B?

3.1.2 Obtention d'un amide.

On peut obtenir un amide en faisant agir soit un chlorure d'acyle soit un anhydride d'acide sur NH₃, $C_2H_5NH_2$, CH_3NH_2 ...

Equation bilan:
$$R - C$$
 $+ NH R - C$ $+ HCl$

3.1.3 Obtention d'un anhydride d'acide

On peut obtenir un anhydride d'acide en faisant agir un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium.

Equation bilan:
$$\begin{pmatrix} O \\ R - C \\ Cl \end{pmatrix} + R - C \begin{pmatrix} O \\ ONa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R - C - O - C - R + NaCl \\ O & O \end{pmatrix}$$

Réaction de saponification

La saponification est la réaction entre un ester avec une base forte (NaOH, KOH). Elle conduit à la formation d'un composé ionique généralement appelé savon et un alcool.

Equation bilan:
$$R_1 - C$$
 $+ (Na^+, OH^-)$ R_2 $+ (Na^+, OH^-)$ R_2 $+ (Na^+, OH^-)$ $+ (Na^+, OH^-)$

Carboxylate de sodium (ou de potassium pour KOH) appelé savon

Caractéristiques: Cette réaction est lente totale et exothermique.

En général, on utilise les triesters, du glycérol contenus dans les huiles végétales, les beurres ou les graisses animales.

$$R - C$$
 $C - R$
 $C - R$
 $R - C$
 $C - R$
 $C - R$

1. L'acide butyrique est un acide gras de formule

CH₃-CH₂-COOH;

- 1.1 Donner le nom systématique de cet acide. Indiquer son groupe fonctionne.
- **1.2** Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide butyrine et le propan-1-ol. Nommer les produits de la réaction.
- 1.3 Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?
- 2. La butyrine est un corps gras présent dans le beurre. Sa formule semi-développée est :

```
CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

CH-O-CO- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

I

CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
```

- 2.1 Entourer et nommer les groupes fonctionnels dans cette molécule.
- **2.2** On fait réagir la soude en excès sur la butyrine. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Quel nom donne-t-on à cette réaction. Nommer les produits.
- **2.3** Après refroidissement on verse le milieu réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium.

Quelle masse de savon peut-on fabriquée, au maximum à partir de 30,2g de butyrine ?

3.3 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est la réaction d'un dérivé de l'acide carboxylique avec l'eau.

3.3.1 Hydrolyse d'un ester

C'est une réaction lente, limitée, athermique et réversible qui conduit à un équilibre chimique.

Equation bilan:
$$R_1 - C + H_2O \longrightarrow R_1 - COH + R_2-OH$$

C'est la réaction inverse de l'estérification directe.

ACTIVITE CO208

- 1. L'hydrolyse d'un ester E produit deux corps A et B.
 - 1.1 La combustion complète de 1 mole de A de formule CxHyOz nécessite 6 moles de O₂ et produit 90 g d'eau et 176g de CO₂
 - **1.1.1** Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
 - **1.1.2** Déterminer la formule brute de A.
 - **1.1.3** Quelles sont les formules semi-développées possibles de A.
 - **1.2** L'oxydation ménagée de A conduit à un corps A' qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal.
 - **1.2.1** Quelle est la fonction chimique de A' sachant que sa molécule ne contient pas le groupement carboxyle.
 - **1.2.2** En déduire les formules sémi-développées et les noms de A et A'.
- 2. Le corps B réagit avec le chlorure de thionyle SOCl₂ en donnant le composé C. L'action de C sur l'aminométhane (ou méthanamine) produit la N-méthyléthanamide. En présence d'un déshydratant comme P₄O₁₀, B conduit à D.
 - 2.1 Indiquer les noms et les formules sémi-développées de B, C, D, et E.
 - 2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de C.

3.

- **3.1** Comment appelle-t-on la réaction entre l'ester E et une solution de potasse (K⁺, OH⁻).
- 3.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit obtenu.
- 3.3 Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?

Masses molaires atomiques en g.mol $^{-1}$: $M_H = 1$; $M_C = 12$; $M_O = 16$.

3.3.2 Hydrolyse d'un chlorure d'acyle

C'est une réaction totale, rapide et exothermique.

Equation bilan:

$$R - C_{//}O + H_2O$$
 $R - C_{//}O + HCl$

ACTIVITE CO209 \Cl

- ЮП
- 1. On fait réagir le chlorure de 2-méthylpropanoyle noté A avec le propan-2-ol.
 - 1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le composé organique B obtenu.
 - 1.2 Nommer cette réaction et donner ces caractéristiques.
- 2. On réalise l'hydrolyse du composé A.
 - **2.1** Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
 - **2.2** Nommer le composé organique liquide C obtenu et calculer le volume V de gaz dégagé, sachant que $m_A = 2,24g$.
 - 2.3 Justifier le fait que l'on dise que les composés de la même famille que A sont lacrymogènes.

3.3.3 Hydrolyse d'un anhydride d'acide

Cette réaction est aussi rapide, totale et exothermique.

Equation bilan:

:
$$R - \cancel{6} - O - \cancel{6} - R + H_2O \longrightarrow 2R - \cancel{C}$$

CONCLUSION

Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide sont de très bons réactifs. Les amides sont de mauvais réactifs car ils sont très stables.

Le caractère lacrymogène des chlorures d'acyle est dû au dégagement de HCl (chlorure d'hydrogène) qui accompagne leur réaction d'hydrolyse.

1. GENERALITES

Définition

Les amines sont les composés organiques azotés dont leur formule s'obtient par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac NH₃ par un ou plusieurs groupes hydrocarbonés.

Les trois classes d'amines

Classe	Formule générale	exemples
Amine primaire	$R - NH_2$	CH ₃ – NH ₂ CH ₃ –NH ₂
Amine secondaire	$R_1 - NH$ R_2	$CH_3 - NH CH_3 - NH$ C_2H_5
Amine tertiaire	$R_1 - N - R_2$ R_3	$CH_3 - N - C_2H_5$ CH_3

Nomenclature

Amine primaire

- Identifier la chaîne carbonée la plus longue contenant le carbone fonctionnel ;
- Numéroter cette chaîne de sorte à attribuer au carbone fonctionnel l'indice le plus petit possible, au cas ou cela est nécessaire ;
- On remplace la terminaison « e » de l'alcane correspondant par « amine » précédé de l'indice de position.

Exemples:

$$CH_3-NH_2$$
 méthanamine (méthylamine)
 NH_2 phénylamine (aniline)
 CH_3
 $CH_3-CH-CH-CH_2-CH_3$ 2-méthylpentan-3-amine
 NH_2

Amines secondaire et tertiaire

ĊНз

Le plus grand groupe hydrocarboné donne le nom principal de l'amine. Les autres groupes sont énumérés par ordre alphabétique et tous précédés de la lettre N avant le nom principal.

Exemples:

$$CH_3-NH \qquad N\text{-m\'ethylph\'enylamine} \qquad CH_3-N-C_2H_5 \qquad N\text{-\'ethyl-N-m\'ethylph\'enylamine}$$

$$CH_3-N-CH_3 \qquad N\text{-N-dim\'ethylm\'ethylamine} \qquad (trim\'ethylamine)$$

$$CH_3-NH \qquad dim\'ethylamine \ ou \ N\text{-m\'ethylm\'ethanamine}$$

1. Données les noms et les classes des amines dont les formules sont données :

$$CH_{2}-CH_{3}$$

$$1.1 \quad CH_{3}-CH-CH-CH_{3}$$

$$NH_{2}$$

$$CH_{2}-CH_{3}$$

$$1.2 \quad CH_{3}-CH-NH$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-N$$

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-N$$

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{3}$$

$$CH_{3}-CH_{2}$$

$$CH_{3}-CH_{2}$$

$$CH_{3}-CH_{2}$$

$$CH_{3}-CH_{2}$$

$$CH_{3}-CH_{2}$$

- 2. Ecrire les formules semi-développées des amines dont les noms sont donnés :
 - **2.1** Butan-1-amine;
 - 2.2 N-éthyléthanamine;
 - **2.3** 3-méthylhexan-3-amine;
 - **2.4** N, N-diméthylpropan-1-amine.

ACTIVITE CO302

Une amine saturée A contient, en masse, 86,36% de carbone.

- 1. Donnée la formule brute générale de cette amine en fonction du nombre n d'atomes de carbone.
- 2. En déduire l'expression de sa masse molaire M puis déterminer sa formule brute.
- 3. Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères de A donner leurs noms et préciser leurs classes.

2. QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

Propriété basique

Les amines comme l'ammoniaque réagissent avec l'eau en produisant des ions hydroxyde OH⁻ par une réaction partielle : **ce sont des bases faibles**.

Equation générale :

$$-\overline{N}_{-} + H_2O \longrightarrow -\overline{N}_{+}^{+} - + OH^{-}$$

ACTIVITE CO303

- 1. Rappeler la formule brute générale d'une amine saturée en fonction du nombre n d'atomes de carbone. Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- 2. Une masse $m_1 = 9g$ d'une amine saturée contient $m_2 = 2.8g$ d'azote.

Déterminer la formule brute de cette amine.

Trouver les formules et les noms de toutes les amines répondant à cette formule brute.

3. On dissout l'isomère qui appartient à la classe des amines primaires dans de l'eau distillée.

La solution ainsi obtenue a-t-elle un pH supérieur ou inférieur à celui d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration ? Justifier la réponse.

Quel caractère des amines a-t-il été ainsi mis en évidence ? Ecrire l'équation de la réaction de cette amine avec l'eau.

Caractère nucléophile

Action d'un iodoalcane sur une amine tertiaire

Interpretation

Cette réaction s'explique par le fait que la liaison C – I est polarisée : le doublet non liant de N se comporte comme un site **nucléophile**.

Site nucléophile
$$-N-+-C$$
 $-N-+-C$ Site électrophile

Réaction d'HOFFMAN

C'est l'action d'un dérivé halogéné sur une amine primaire : on observe une succession de réactions dont le terme final est l'ion **ammonium quaternaire**.

Exemple:

ACTIVITE CO304

- 1. Ecrire la formule semi-dévéloppée de la 2-phénylpropan-1-amine.
- 2. Cette amine réagit avec l'iodoéthane en excès.

Quel caractère des amines permet-il d'expliquer cette réaction ? A quoi est dû ce caractère ? Ecrire les équations des réactions observées.

Donner la formule et le nom du composé final. Sous quel forme physique se trouve-t-il?

CO₄ LES ACIDES α-AMINES

1. CARACTERISTIQUES GENERALES

Définition

Ce sont les composés organiques dont la formule contient les groupes fonctionnels – NH_2 et – COOH liés au même atome de carbone possédant la structure tétraédrique.

Formule générale:

$$H_2N$$
 – CH – $COOH$

R: est le résidu (acide aminé)

Les acides α-aminés sont aussi appelés aminoacides.

Le groupe – NH₂ est lié au carbone en position α du groupe – COOH.

Nomenclature

Tous les acides α-aminés naturels portent des noms courants employés en biochimie.

Exemples:

Tableau des acides α- aminés

(Voir fiche)

On distingue, d'après le tableau :

- Les acides α-aminés acides : ils comportent deux groupes – CO₂H des acides carboxyliques.

Exemple: L'acide 2- aminobutane-1,4-dioïque ou acide aspartique (Asp).

- Les acides α-aminés basiques : ils contiennent deux groupes – NH₂ des amines.

Exemple: L'acide 2,6-diaminohexanoïque ou lysine (Lys).

ACTIVITE CO401

Donner les noms systématiques des acides aminés ci-dessous :

- 1. La glycine;
- 2. La leucine;
- 3. L'isoleucine;
- 4. L'acide glutamique.

ACTIVITE CO402

Soit X et Y deux acides α -aminés naturels isomères. Leurs résidus sont des groupes alkyles et leur masse molaire vaut 131g.mol⁻¹.

- 1. Quels sont les différents résidus envisageables ?
- 2. Sachant que X possède deux atomes de carbone asymétriques (atome de carbone lié à quatre groupes tous différents), identifier X et donner son nom biochimique.
- 3. Sachant que la chaîne carbonée de Y ne possède qu'une seule ramification, identifier Y et le nommer.

2. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES

Le Zwittérion

A l'état naturel, un acide α-aminé se présente généralement sous forme d'un ion dipolaire appelé **Amphion** ou Zwittérion.

Comportement en solution aqueuse

L'amphion peut se comporter comme un acide :

$$R - CH - COO^{-} + H_{2}O$$
 $R - CH - COO^{-} + H_{3}O^{+}$ NH_{3}^{+} NH_{2}

Couple mis en jeu :
$$R-CH-COO^-$$
 / $R-CH-COO^-$ de constante d'acidité Ka_1 (soit pKa_1). NH_3^+ NH_2

L'amphion peut se comporter comme une base :

$$R-CH-COO^- + H_2O$$
 $R-CH-COOH + OH^ NH_3^+$ NH_3^+

Remarque:

Le Zwittérion qui peut se comporter soit comme un acide soit comme une base est un ampholyte ou une espèce amphotère.

Zone de prédominance des trois formes d'ions :

3. LA LIAISON PEPTIDIQUE ET LES PROTEINES

Définitions

La liaison peptidique

On appelle liaison peptidique, le groupe - C - NH - qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle – COOH d'une molécule d'acide α-aminé et le groupe amine – NH₂ d'une autre molécule d'acide α-aminé.

Les protéines

Les protéines ou polypeptides sont les macromolécules formées par un enchaînement des acides α -aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques.

Formule générale :

Synthèse d'un dipeptide

Exemple : réaction entre la glycine et l'alanine.

$$H_2N - CH_2 - COOH + H_2N - CH - COOH \longrightarrow \begin{cases} Gly - Ala \\ Ala - Gly \end{cases}$$

$$CH_3$$

$$Glycine (Gly) \qquad Alanine (Ala) \qquad \begin{cases} Gly - Ala \\ Ala - Gly \end{cases}$$

$$Alanine (Gly - Gly \\ Mélange de quatre (4) dipeptides$$

Remarque: Ces dipeptides peuvent encore réagir pour donner des tri, tétra, Peptides.

Pour obtenir un dipeptide précis, il faut orienter la réaction par les opérations de blocage et d'activation des groupe fonctionnels – NH₂ et – COOH.

Exemple:

- On active le groupe COOH et le transformant en chlorure d'acyle (groupe COCI)
- On bloque le groupe NH₂ ou le groupe COOH en le transformant en un amide.

ACTIVITE CO403

1. La valine est un acide α -aminé.

Montrer que la valine possède un atome de carbone asymétrique.

Quels sont les groupes fonctionnels fixés sur ce carbone ? Les nommer.

2. On forme un dipeptide A en faisant agir la valine sur un autre acide aminé de formule :

$$R - CH - COOH$$
 Où R est un groupe alkyle C_nH_{2n+1} NH_2

Comment faire pour n'obtenir qu'un seul dipeptide ?

Déterminer R sachant que la masse molaire du dipeptide est A est $M = 174g.mol^{-1}$.

Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans le dipeptide ?

Hydrolyse d'un polypeptide

L'hydrolyse totale d'un polypeptides libère les divers acides α -aminés qui ont servi à sa constitution.

ACTIVITE CO404

Parmi les neuf hormones sécrétées par l'hypotalamus, l'une des plus active est un tripeptide dont la structure a été élucidée par hydolyse :

- Une hydrolyse ménagée fournit deux dipeptides qui, séparés puis hydrolysés, fournissent l'un la glycine et la leucine, l'autre la leucine et la proline ;
- Une hydrolyse totale fournit trois acides α -aminés : la proline, la glycine et la leucine ;
- L'acide C terminal est la glycine.
 - 1. Identifier la structure du tripeptide.

2. Ecrire sa formule semi-dévéloppée.

ACTIVITE CO405

Soit deux acides α-aminés X et Y. On effectue les réactions suivantes :

R₁:
$$\mathbf{X} + \mathrm{CH}_3\mathrm{-OH}$$
 \Longrightarrow $\mathbf{X'} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$;
R₂: $\mathbf{Y} + \mathrm{CH}_3\mathrm{COCl}$ \Longrightarrow $\mathbf{Y'} + \mathrm{HCl}$
R₃: $\mathbf{Y'} + \mathrm{SOCl}_2$ \Longrightarrow $\mathbf{Y''} + \mathrm{SO}_2 + \mathrm{HCl}$
R₄: $\mathbf{Y''} + \mathrm{X'}$ \Longrightarrow $\mathbf{Z} + \mathrm{HCl}$
O O O
 \mathbf{Z} a la structure suivante : $\mathrm{CH}_3 - \mathrm{C} - \mathrm{NH} - \mathrm{CH} - \mathbf{C} - \mathbf{NH} - \mathrm{CH} - \mathbf{C} - \mathrm{O} - \mathrm{CH}_3$
 $\mathrm{CH}_3 - \mathrm{CH}_2 - \mathrm{CH} - \mathrm{CH}_3$ CH_3

- 1. Déterminer les formules et les noms de X, X', Y, Y' et Y". Justifier la démarche suivie.
- 2. Quel est le nom du dipeptide Z ainsi préparé?